



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0063940
 (43) 공개일자 2017년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 105/38 (2006.01) *C09K 5/04* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C10M 105/38 (2013.01)
C09K 5/04 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7012175
 (22) 출원일자(국제) 2015년09월24일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년05월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/076946
 (87) 국제공개번호 WO 2016/056392
 국제공개일자 2016년04월14일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2014-207798 2014년10월09일 일본(JP)

(71) 출원인
제이엑스티지 에네루기 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1 초메 1 반 2 고
 (72) 발명자
다카하시 히토시
 일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 1초메 1 반 2고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내
심포 히로코
 일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 1초메 1 반 2고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물**

(57) 요약

본 발명은 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 함산소유의 적어도 1종을 기유로서 함유하고, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매와 함께 사용되는 냉동기유를 제공한다.

(72) 발명자

콘노 소우이치로우

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 1초메 1반
2고 제이엑스 넷코넛세키에너지주식회사 내

사와다 겐

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 1초메 1반
2고 제이엑스 넷코넛세키에너지주식회사 내

야마구치 겐타로

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 1초메 1반
2고 제이엑스 넷코넛세키에너지주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 함산소유(含酸素油)의 적어도 1종을 기유(基油)로서 함유하고, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 함산소유로서, 탄소수 4 내지 20의 지방산의 비율이 20 내지 100몰%인 지방산과 다가 알코올의 에스테르를 함유하는, 냉동기유.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 냉동기유와,

냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매를 함유하는, 냉동기유 작동 유체 조성물.

청구항 4

조성물의 냉동기유 또는 냉동기유 작동 유체 조성물에 대한 응용으로서,

상기 조성물은 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 함산소유의 적어도 1종을 기유로서 함유하고,

상기 냉동기유는 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매와 함께 사용되고,

상기 냉동기유 작동 유체 조성물은 상기 냉동기유와, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매를 함유하는, 응용.

청구항 5

조성물의 냉동기유 또는 냉동기유 작동 유체 조성물의 제조를 위한 응용으로서,

상기 조성물은 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 함산소유의 적어도 1종을 기유로서 함유하고,

상기 냉동기유는 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매와 함께 사용되고,

상기 냉동기유 작동 유체 조성물은 상기 냉동기유와, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매를 함유하는, 응용.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 냉동기유, 냉동기유 작동 유체 조성물, 조성물의 냉동기유 또는 냉동기유 작동 유체 조성물로의 응용, 및 조성물의 냉동기유 또는 냉동기유 작동 유체 조성물의 제조를 위한 응용에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 최근의 오존층 파괴의 문제로부터 냉동 기기의 냉매로서 종래 사용되어 온 CFC(클로로플루오로카본) 및 HCFC(하이드로클로로플루오로카본)가 규제의 대상이 되고, 이것에 대신하여 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 펜타플루오로에탄(HFC-125) 등의 HFC(하이드로플루오로카본)가 냉매로서 사용되고 있다. 그러나 HFC 냉매 중, 예를 들면, 카 에어컨용 냉매로서 표준적으로 사용되고 있는 R134a는 오존 파괴 계수(ODP)가 제로이지만, 지구 온난화 계수(GWP)가 높기 때문에, 유럽에서는 규제의 대상이 되고 있다. 그래서 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf) 등의 하이드로플루오로올레핀(HFO)이나, 디플루오로메탄(HFC-32) 등의 저GWP의 냉매가 주목받고 있다. 또한, 예를 들면, 특허문헌 1에는 HFC 냉매와 HFO 냉매를 포함하는 혼합 냉매가 개시되어 있다.

[0003] 그런데, 종래의 CFC나 HCFC를 냉매로 하는 경우는, 광유나 알킬벤젠 등의 탄화수소유를 함유하는 냉동기유가 적합하게 사용되어 왔지만, 냉동기유는 공존하는 냉매의 종류에 따라 냉매의 상용성, 윤활성, 냉매와의 용해 점도, 열·화학적 안정성 등 예상할 수 없는 거동을 나타내기 때문에, 냉매마다 냉동기유의 개발이 필요해진다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제공개 2013/009488호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 소정량의 디플루오로메탄, 펜타플루오로에탄, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매와의 적합성이 우수한 냉동기유, 및 상기 냉동기유를 함유하는 냉동기용 작동 유체 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 합산소유의 적어도 1종을 기유로서 함유하고, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매와 함께 사용되는 냉동기유를 제공한다.

[0007] 냉동기유는 합산소유로서, 탄소수 4 내지 20의 지방산의 비율이 20 내지 100몰%인 지방산과 다가 알코올과의 에스테르를 함유하는 것이 바람직하다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기의 냉동기유와, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매를 함유하는 냉동기용 작동 유체 조성물을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 조성물의 냉동기유 또는 냉동기용 작동 유체 조성물에 대한 응용으로서, 조성물은 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 합산소유의 적어도 1종을 기유로서 함유하고, 냉동기유는 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매와 함께 사용되고, 냉동기용 작동 유체 조성물은 냉동기유와, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매를 함유하는, 응용을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 조성물의 냉동기유 또는 냉동기용 작동 유체 조성물의 제조를 위한 응용으로서, 조성물은 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 합산소유의 적어도 1종을 기유로서 함유하고, 냉동기유는 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매와 함께 사용되고, 냉동기용 작동 유체

조성물은 냉동기유와, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매를 함유하는, 응용을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 의하면, 소정량의 디플루오로메탄, 펜타플루오로에탄, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매와의 적합성이 우수한 냉동기유, 및 상기 냉동기유를 함유하는 냉동기용 작동 유체 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다.

[0013] 본 실시형태에 따른 냉동기유는, 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 함산소유의 적어도 1종을 기유로서 함유하고, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매(이하 「본 실시형태에 따른 냉매」라고도 함.)와 함께 사용된다.

[0014] 또한, 본 실시형태에 따른 냉동기용 작동 유체 조성물은 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 함산소유의 적어도 1종을 기유로서 함유하는 냉동기유와, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매를 함유한다. 또한, 본 실시형태에 따른 냉동기용 작동 유체 조성물에는, 본 실시형태에 따른 냉동기유와, 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상의 디플루오로메탄, 15질량% 이상의 펜타플루오로에탄, 15질량% 이상의 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 및 15질량% 이상의 1,1,1,2-테트라플루오로에탄을 함유하는 냉매를 함유하는 형태가 포함된다.

[0015] 본 실시형태에 따른 기유는 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 함산소유의 적어도 1종이다. 이러한 함산소유의 탄소/산소 몰비는 냉매와의 상용성과 안정성의 관점에서, 바람직하게는 3.2 이상 5.0 이하이고, 보다 바람직하게는 4.0 이상 5.0 이하이다. 당해 탄소/산소 몰비는 동일한 관점에서 2.5 이상 5.0 이하, 3.2 이상 5.8 이하, 또는 4.0 이상 5.8 이하라도 좋다. 당해 탄소/산소 몰비는 바람직하게는 2.5 이상, 보다 바람직하게는 3.2 이상, 더욱 바람직하게는 4.0 이상이고, 또한, 바람직하게는 5.8 이하, 보다 바람직하게는 5.0 이하이다. 또한, 탄소/산소 몰비는 일반적인 원소 분석법에 의해 정량 분석할 수 있다. 탄소를 분석하는 방법으로서, 연소에 의해 이산화탄소로 변환한 후의 열전도도법이나 가스 크로마토그래피법 등에 의해 분석하는 방법을 들 수 있다. 산소를 분석하는 방법으로서, 당해 산소를 탄소에 의해 일산화탄소로 변환한 후에 정량 분석하는 탄소 환원법이 일반적이고, Shutze-Unterzaucher법이 널리 실용화되어 있다.

[0016] 함산소유로서는 에스테르, 폴리비닐에테르, 폴리알킬렌글리콜, 카보네이트, 케톤, 폴리페닐에테르, 실리콘, 폴리실록산, 퍼플루오로에테르 등이 예시되고, 에스테르, 폴리비닐에테르 또는 폴리알킬렌글리콜이 바람직하고, 에스테르가 보다 바람직하다.

[0017] 에스테르로서는 방향족 에스테르, 이염기산 에스테르, 폴리올에스테르, 킴플렉스 에스테르, 탄산 에스테르 및 이들의 혼합물 등이 예시되고, 폴리올에스테르가 바람직하다.

[0018] 방향족 에스테르로서는 1 내지 6가, 바람직하게는 1 내지 4가, 보다 바람직하게는 1 내지 3가의 방향족 카르복실산과, 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 12의 지방족 알코올의 에스테르 등이 사용된다. 1 내지 6가의 방향족 카르복실산으로서, 구체적으로는, 예를 들면, 벤조산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리메리트산, 피로멜리트산 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 탄소수 1 내지 18의 지방족 알코올로서, 구체적으로는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올, 헥사데칸올, 헵타데칸올, 옥타데칸올 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들의 탄소수 1 내지 18의 지방족 알코올은 직쇄상이라도 분지상이라도 좋다. 2가 이상의 방향족 카르복실산은 1종의 지방족 알코올로 이루어진 알코올로 구성된 단순 에스테르라도 좋고, 2종 이상의 지방족 알코올로 이루어진 알코올로 구성된 복합 에스테르라도 좋다.

[0019] 이염기산 에스테르로서는, 글루타르산, 아디프산, 피멜린산, 수베린산, 아젤라산, 세바스산 등의 탄소수 5 내지 10의 이염기산과, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데

칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올 등의 직쇄 또는 분지 알킬기를 갖는 탄소수 1 내지 15의 1가 알코올과의 에스테르 및 이들의 혼합물이 바람직하게 사용된다.

[0020] 폴리올에스테르는 다가 알코올과 지방산으로 합성된 에스테르이다. 지방산으로서는, 포화 지방산이 바람직하게 사용된다. 지방산의 탄소수는 4 내지 20인 것이 바람직하고, 4 내지 18인 것이 보다 바람직하고, 4 내지 9인 것이 더욱 바람직하고, 5 내지 9인 것이 특히 바람직하다. 지방산의 탄소수는 5 내지 20, 또는 5 내지 18이라도 좋다. 지방산의 탄소수는 4 이상, 또는 5 이상이라도 좋고, 20 이하, 18 이하, 또는 9 이하라도 좋다. 폴리올에스테르는 다가 알코올의 수산기의 일부가 에스테르화되지 않고 수산기인 채로 남아있는 부분 에스테르라도 좋고, 모든 수산기가 에스테르화된 완전 에스테르라도 좋고, 또한 부분 에스테르와 완전 에스테르의 혼합물이라도 좋다. 폴리올에스테르의 수산기가는 바람직하게는 10mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 5mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 3mgKOH/g 이하이다.

[0021] 폴리올에스테르를 구성하는 지방산 중, 탄소수 4 내지 20의 지방산의 비율이 20 내지 100몰%인 것이 바람직하고, 50 내지 100몰%인 것이 보다 바람직하고, 70 내지 100몰%인 것이 더욱 바람직하고, 90 내지 100몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0022] 탄소수 4 내지 20의 지방산으로서는, 구체적으로는 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 운데칸산, 도데칸산, 트리데칸산, 테트라데칸산, 펜타데칸산, 헥사데칸산, 헵타데칸산, 옥타데칸산, 노나데칸산, 이코산산을 들 수 있다. 이들 탄소수 4 내지 20의 지방산은 직쇄상이라도 분지상이라도 좋다. 더 구체적으로는, α 위치 및/또는 β 위치에 분기를 갖는 지방산이 바람직하고, 2-메틸프로판산, 2-메틸부탄산, 2-메틸펜탄산, 2-메틸헥산산, 2-에틸펜탄산, 2-메틸헵탄산, 2-에틸헥산산, 3,5,5-트리메틸헥산산, 2-에틸헥사데칸산 등이 보다 바람직하고, 그 중에서도 2-에틸헥산산, 3,5,5-트리메틸헥산산이 더 바람직하다.

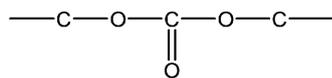
[0023] 지방산은 탄소수 4 내지 20의 지방산 이외의 지방산을 포함하고 있어도 좋다. 탄소수 4 내지 20의 지방산 이외의 지방산으로서는, 예를 들면, 탄소수 21 내지 24의 지방산을 들 수 있고, 구체적으로는 직쇄상 또는 분지상의 헨이코산, 직쇄상 또는 분지상의 도코산산, 직쇄상 또는 분지상의 트리코산산, 직쇄상 또는 분지상의 테트라코산산 등을 들 수 있다.

[0024] 폴리올에스테르를 구성하는 다가 알코올로서는 2 내지 6개의 수산기를 갖는 다가 알코올이 바람직하게 사용된다. 다가 알코올의 탄소수로서는 4 내지 12가 바람직하고, 5 내지 10이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 디-(트리메틸올프로판), 트리-(트리메틸올프로판), 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 등의 헨더드알코올이 바람직하다. 냉매와의 상용성 및 가수 분해 안정성에 특히 우수하므로, 펜타에리스리톨, 또는 펜타에리스리톨과 디펜타에리스리톨의 혼합 에스테르가 보다 바람직하다.

[0025] 또한 킴플렉스 에스테르는 지방산 및 이염기산과, 1가 알코올 및 폴리올과의 에스테르이다. 지방산, 이염기산, 1가 알코올, 폴리올로서는, 이염기산 에스테르 및 폴리올에스테르에 관한 설명에서 예시한 것과 같은 것을 사용할 수 있다.

[0026] 탄산 에스테르는 분자 내에 하기 식(A)로 표시되는 탄산 에스테르 구조를 갖는 화합물이다. 탄산 에스테르는, 탄산 에스테르 구조는 한 분자 내에 하나 갖고 있어도 복수 갖고 있어도 좋다.

[0027] 화학식 (A)

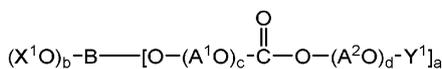


[0028]

[0029] 탄산 에스테르를 구성하는 알코올로서는, 상술한 지방족 알코올, 폴리올 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리글리콜이나 폴리올에 폴리글리콜을 부가시킨 것도 사용할 수 있다. 탄산 에스테르는 탄산과 지방산 및/또는 이염기산으로 구성되어 있어도 좋다.

[0030] 탄산 에스테르 중에서도, 하기 화학식 (A-1)로 표시되는 구조를 갖는 탄산 에스테르가 바람직하다.

[0031] 화학식 (A-1)



[0032]

- [0033] 상기 화학식 (A-1)에서,
- [0034] X^1 은 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기 또는 하기 화학식 (A-2):
- [0035] $Y^2 - (O A^3)_e -$
- [0036] (상기 화학식 (A-2)에서, Y^2 는 수소 원자, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타내고, A^3 는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타내고, e는 1 내지 50의 정수를 나타낸다)로 표시하는 기를 나타내고, A^1 및 A^2 는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타내고, Y^1 은 수소 원자, 알킬기 또는 사이클로알킬기를 나타내고, B는 수산기 3 내지 20개를 갖는 화합물의 잔기를 나타내고, a는 1 내지 20, b는 0 내지 19이고, 또한 $a+b=3$ 내지 20이 되는 정수를 나타내고, c는 0 내지 50의 정수, d는 1 내지 50의 정수를 각각 나타낸다.
- [0037] 상기 화학식 (A-1)에서 X^1 은 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기 또는 상기 화학식 (A-2)로 표시되는 기를 나타낸다. 당해 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 통상 1 내지 24, 바람직하게는 1 내지 18, 보다 바람직하게는 1 내지 12이다. 당해 알킬기는 직쇄상이라도 분지상이라도 좋다.
- [0038] 탄소수 1 내지 24의 알킬기로서는, 구체적으로 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 직쇄 또는 분지 펜틸기, 직쇄 또는 분지 헥실기, 직쇄 또는 분지 헵틸기, 직쇄 또는 분지 옥틸기, 직쇄 또는 분지 노닐기, 직쇄 또는 분지 데실기, 직쇄 또는 분지 운데실기, 직쇄 또는 분지 도데실기, 직쇄 또는 분지 트리데실기, 직쇄 또는 분지 테트라데실기, 직쇄 또는 분지 펜타데실기, 직쇄 또는 분지 헥사데실기, 직쇄 또는 분지 헵타데실기, 직쇄 또는 분지 옥타데실기, 직쇄 또는 분지 노나데실기, 직쇄 또는 분지 이코실기, 직쇄 또는 분지 헨이코실기, 직쇄 또는 분지 도코실기, 직쇄 또는 분지 트리코실기, 직쇄 또는 분지 테트라코실기 등을 들 수 있다.
- [0039] 사이클로알킬기로서는, 구체적으로 예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기 등을 들 수 있다.
- [0040] 상기 화학식 (A-2)에 있어서, A^3 으로 표시되는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기로서는, 에틸렌기, 프로필렌기, 트리메틸렌기, 부틸기, 테트라메틸렌기, 1-메틸트리메틸렌기, 2-메틸트리메틸렌기, 1,1-디메틸에틸렌기, 1,2-디메틸에틸렌기 등이 예시된다.
- [0041] 상기 화학식 (A-2)에서의 Y^2 는 수소 원자, 알킬기 또는 사이클로알킬기이다. 당해 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 통상 1 내지 24, 바람직하게는 1 내지 18, 보다 바람직하게는 1 내지 12이다. 당해 알킬기는 직쇄상이라도 분지상이라도 좋다. 탄소수 1 내지 24의 알킬기로서는, 구체적으로는 예를 들면, X^1 에 관한 설명에서 열거한 기를 들 수 있다.
- [0042] 사이클로알킬기로서는, 구체적으로는 예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기 등을 들 수 있다.
- [0043] 이들 중에서도, Y^2 로서는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸, n-펜틸기, iso-펜틸기, neo-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, n-헵틸기, iso-헵틸기, n-옥틸기, iso-옥틸기, n-노닐기, iso-노닐기, n-데실기, iso-데실기, n-운데실기, iso-운데실기, n-도데실기 또는 iso-도데실기 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하다.
- [0044] X^1 으로서는 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 화학식 (A-2)로 표시되는 기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸, n-펜틸기, iso-펜틸기, neo-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, n-헵틸기, iso-헵틸기, n-옥틸기, iso-옥틸기, n-노닐기, iso-노닐기, n-데실기, iso-데실기, n-운데실기, iso-운데실기, n-도데실기, iso-도데실기 또는 화학식 (A-2)로 표시되는 기인 것이 보다 바람직하다.
- [0045] B를 잔기로 하는 3 내지 20개의 수산기를 갖는 화합물로서는, 구체적으로는 상술한 폴리올을 들 수 있다.
- [0046] A^1 및 A^2 는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. 구체적으로 예를 들면, 에

틸렌기, 프로필렌기, 트리메틸렌기, 부틸기, 테트라메틸렌기, 1-메틸트리메틸렌기, 2-메틸트리메틸렌기, 1,1-디메틸에틸렌기, 1,2-디메틸에틸렌기 등이 예시된다.

[0047] Y^1 은 수소 원자, 알킬기 또는 사이클로알킬기이다. 당해 알킬기의 탄소수는 특별히 제한되지 않지만, 통상 1 내지 24, 바람직하게는 1 내지 18, 보다 바람직하게는 1 내지 12이다. 당해 알킬기는 직쇄상이라도 분지상이라도 좋다. 탄소수 1 내지 24의 알킬기로서는, 구체적으로는 예를 들면, X^1 에 관한 설명에서 열거한 기를 들 수 있다.

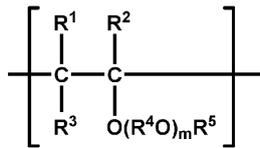
[0048] 사이클로알킬기로서는, 구체적으로는 예를 들면, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기 등을 들 수 있다.

[0049] 이들 중에서도 Y^1 로서는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, neo-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, n-헵틸기, iso-헵틸기, n-옥틸기, iso-옥틸기, n-노닐기, iso-노닐기, n-데실기, iso-데실기, n-운데실기, iso-운데실기, n-도데실기 또는 iso-도데실기인 것이 보다 바람직하다.

[0050] 상기 화학식 (A-1) 및 (A-2)에 있어서, c, d 및 e는 폴리옥시알킬렌 부분의 중합도를 나타낸다. 이들의 폴리옥시알킬렌 부분은 분자 중 같아도 상이해도 좋다. 탄산 에스테르가 복수의 다른 폴리옥시알킬렌 부분을 갖는 경우, 옥시알킬렌기의 중합 형식은 특별히 제한은 없고, 랜덤 공중합이라도 블록 공중합이라도 좋다.

[0051] 폴리비닐에테르는 하기 화학식 (1)로 표시되는 구조 단위를 갖는다.

[0052] 화학식 (1)



[0053] [0054] 상기 화학식 (1)에서,

[0055] R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄화수소기를 나타내고, R^4 는 2가의 탄화수소기 또는 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기를 나타내고, R^5 는 탄화수소기를 나타내고, m은 0 이상의 정수를 나타낸다. m이 2 이상인 경우에는, 복수의 R^4 는 서로 동일해도 상이해도 좋다.

[0056] 화학식 (1)에서의 R^1 , R^2 및 R^3 으로 표시되는 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 2 내지 7, 더욱 바람직하게는 3 내지 6이다. 또한, 화학식 (1)에서의 R^1 , R^2 및 R^3 은 적어도 하나가 수소 원자인 것이 바람직하고, 전부가 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0057] 화학식 (1)에서의 R^4 로 표시되는 2가의 탄화수소기 및 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 8, 더 바람직하게는 3 내지 6이다. 또한, 화학식 (1)에서의 R^4 로 나타내는 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기, 예를 들면, 에테르 결합을 형성하는 산소를 측쇄에 갖는 탄화수소기라도 좋다.

[0058] 화학식 (1)에서의 R^5 는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 것이 바람직하다. 이 탄화수소기로서는 알킬기, 사이클로알킬기, 페닐기, 아릴기, 아릴알킬기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 5의 알킬기가 보다 바람직하다.

[0059] 화학식 (1)에서의 m은 0 내지 20인 것이 바람직하고, 1 내지 18인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 16인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 폴리비닐에테르를 구성하는 전체 구조 단위에서의 m의 평균값이 0 내지 10이 되는 것이 바람직하다.

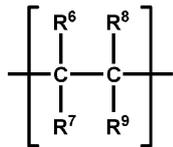
[0060] 폴리비닐에테르는 화학식 (1)로 표시되는 구조 단위에서 선택되는 1종으로 구성되는 단독 중합체라도 좋고, 화학식 (1)로 표시되는 구조 단위로부터 선택되는 2종 이상으로 구성되는 공중합체라도 좋고, 화학식 (1)로 표시

되는 구조 단위와 다른 구조 단위로 구성되는 공중합체라도 좋다. 폴리비닐에테르를 공중합체로 함으로써, 냉동기유의 냉매와의 상용성을 만족하면서, 윤활성, 절연성, 흡습성 등을 한층 향상시킬 수 있다. 이때, 원료가 되는 단량체의 종류, 개시제의 종류, 공중합체에서의 구조 단위의 비율 등을 적절히 선택함으로써, 상기의 냉동기유의 모든 특성을 원하는 것으로 하는 것이 가능해진다. 따라서, 냉동 시스템 또는 공조 시스템에서의 컴프레서의 형식, 윤활부의 재질, 냉동 능력, 냉매의 종류 등에 따라 다른 윤활성, 상용성 등의 요구에 따라 냉동기유를 자재로 수득할 수 있다. 공중합체는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체 중 어느 것이라도 좋다.

[0061] 폴리비닐에테르가 공중합체인 경우, 당해 공중합체는 상기 화학식 (1)로 표시되고, 또한 R⁵가 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 구조 단위(1-1)와, 상기 화학식 (1)로 표시되고, 또한 R⁵가 탄소수 3 내지 20, 바람직하게는 3 내지 10, 더 바람직하게는 3 내지 8의 알킬기인 구조 단위(1-2)를 포함하는 것이 바람직하다. 구조 단위(1-1)에서의 R⁵로서는 에틸기가 특히 바람직하고, 구조 단위(1-2)에서의 R⁵로서는 이소부틸기가 특히 바람직하다. 폴리비닐에테르가 상기의 구조 단위(1-1) 및 (1-2)를 포함하는 공중합체인 경우, 구조 단위(1-1)와 구조 단위(1-2)의 몰비는 5:95 내지 95:5인 것이 바람직하고, 20:80 내지 90:10인 것이 보다 바람직하고, 70:30 내지 90:10인 것이 더욱 바람직하다. 당해 몰비가 상기 범위 내이면, 냉매와의 상용성을 보다 향상시킬 수 있고, 흡습성을 낮출 수 있는 경향이 있다.

[0062] 폴리비닐에테르는 상기 화학식 (1)로 표시되는 구조 단위만으로 구성되는 것이라도 좋지만, 하기 화학식 (2)로 표시되는 구조 단위를 더 포함하는 공중합체라도 좋다. 이 경우, 공중합체는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체 중 어느 것이라도 좋다.

[0063] 화학식 (2)



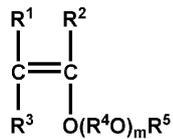
[0064]

[0065] 상기 화학식 (2)에서,

[0066] R⁶ 내지 R⁹는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타낸다.

[0067] 폴리비닐에테르는 화학식 (1)에 대응하는 비닐에테르계 단량체의 중합, 또는 화학식 (1)에 대응하는 비닐에테르계 단량체와 화학식 (2)에 대응하는 올레핀성 이중 결합을 갖는 탄화수소 단량체와의 공중합에 의해 제조할 수 있다. 화학식 (1)로 표시되는 구조 단위에 대응하는 비닐에테르계 단량체로서는, 하기 화학식 (3)으로 표시되는 단량체가 적합하다.

[0068] 화학식 (3)



[0069]

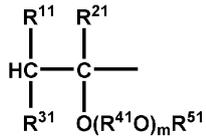
[0070] 상기 화학식 (3)에서,

[0071] R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 m은 각각 화학식 (1)에서의 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 m과 동일한 정의의 내용을 나타낸다.

[0072] 폴리비닐에테르는 이하의 말단 구조 (A) 또는 (B)를 갖는 것이 바람직하다.

[0073] (A) 한쪽의 말단이 화학식 (4) 또는 (5)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 화학식 (6) 또는 (7)로 표시되는 구조.

[0074] 화학식 (4)

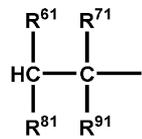


[0075]

[0076] 상기 화학식 (4)에서,

[0077] R^{11} , R^{21} 및 R^{31} 은 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타내고, R^{41} 은 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기를 나타내고, R^{51} 은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, m 은 화학식 (1)에서의 m 과 동일한 정의의 내용을 나타낸다. m 이 2 이상인 경우에는, 복수의 R^{41} 은 서로 동일해도 상이해도 좋다.

[0078] 화학식 (5)

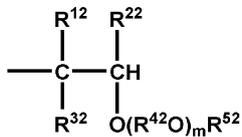


[0079]

[0080] 상기 화학식 (5)에서,

[0081] R^{61} , R^{71} , R^{81} 및 R^{91} 은 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타낸다.

[0082] 화학식 (6)

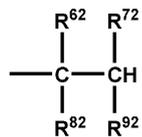


[0083]

[0084] 상기 화학식 (6)에서,

[0085] R^{12} , R^{22} 및 R^{32} 은 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타내고, R^{42} 은 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기를 나타내고, R^{52} 은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, m 은 화학식 (1)에서의 m 과 동일한 정의의 내용을 나타낸다. m 이 2 이상인 경우에는, 복수의 R^{42} 은 동일해도 상이해도 좋다.

[0086] 화학식 (7)



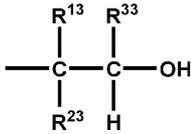
[0087]

[0088] 상기 화학식 (7)에서,

[0089] R^{62} , R^{72} , R^{82} 및 R^{92} 은 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타낸다.

[0090] (B) 한쪽의 말단이 상기 화학식 (4) 또는 (5)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 하기 화학식 (8)로 표시되는 구조.

[0091] 화학식 (8)



[0092]

[0093] 상기 화학식 (8)에서,

[0094] R^{13} , R^{23} 및 R^{33} 은 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타낸다.

[0095] 이러한 폴리비닐에테르계 화합물 중에서도, 이하에 열거되는 (a), (b), (c), (d) 및 (e)의 폴리비닐에테르가 냉동기유의 주성분(기유)으로서 특히 적합하다.

[0096] (a) 한쪽의 말단이 화학식 (4) 또는 (5)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 화학식 (6) 또는 (7)로 표시되는 구조를 갖고, 화학식 (1)에서의 R^1 , R^2 및 R^3 이 전부 수소 원자, m 이 0 내지 4의 정수, R^4 가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기, R^5 가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 폴리비닐에테르.

[0097] (b) 화학식 (1)로 표시되는 구조 단위만을 갖는 것으로서, 한쪽의 말단이 화학식 (4)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 화학식 (6)으로 표시되는 구조를 갖고, 화학식 (1)에서의 R^1 , R^2 및 R^3 이 전부 수소 원자, m 이 0 내지 4의 정수, R^4 가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기, R^5 가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 폴리비닐에테르.

[0098] (c) 한쪽의 말단이 화학식 (4) 또는 (5)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 화학식 (8)로 표시되는 구조를 갖고, 화학식 (1)에서의 R^1 , R^2 및 R^3 이 전부 수소 원자, m 이 0 내지 4의 정수, R^4 가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기, R^5 가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 폴리비닐에테르.

[0099] (d) 화학식 (1)로 표시되는 구조 단위만을 갖는 것으로서, 한쪽의 말단이 화학식 (5)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 화학식 (8)로 표시되는 구조를 갖고, 화학식 (1)에서의 R^1 , R^2 및 R^3 이 모두 수소 원자, m 이 0 내지 4의 정수, R^4 가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기, R^5 가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 폴리비닐에테르.

[0100] (e) 상기 (a), (b), (c) 및 (d) 중 하나로서, 화학식 (1)에서의 R^5 가 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기인 구조 단위와 당해 R^5 가 탄소수 3 내지 20의 탄화수소기인 구조 단위를 갖는 폴리비닐에테르.

[0101] 폴리비닐에테르의 제조 공정에 있어서, 부반응을 일으켜 분자 중에 아틸기 등의 불포화기가 형성되는 경우가 있지만, 폴리비닐에테르 자체의 열 안정성의 향상, 중합물의 생성에 의한 슬러지의 발생 억제, 항산화성(산화방지성)의 저하에 의한 과산화물의 생성 억제와 같은 관점에서, 폴리비닐에테르로서는, 불포화기 등에 유래하는 불포화도가 낮은 폴리비닐에테르가 바람직하다. 폴리비닐에테르의 불포화도는 0.04meq/g 이하인 것이 바람직하고, 0.03meq/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.02meq/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 폴리비닐에테르의 과산화물가는 10.0meq/kg 이하인 것이 바람직하고, 5.0meq/kg 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0meq/kg인 것이 더욱 바람직하다. 폴리비닐에테르의 카르보닐가는 100중량ppm 이하인 것이 바람직하고, 50중량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 20중량ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 폴리비닐에테르의 수산기가는 10mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 5mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 3mgKOH/g 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0102] 본 발명에서의 불포화도, 과산화물가 및 카르보닐가는, 각각 일본유화학회 제정의 기준 유지 분석 시험법에 따라 측정된 값을 말한다. 즉, 본 발명에서의 불포화도란, 시료에 위스액(ICI-아세트산 용액)을 반응시켜 어두운 곳에 방치하고, 그 후, 과잉의 ICI를 요오드에 환원하고, 요오드분을 티오황산나트륨으로 적정하여 요오드가를 산출하고, 이 요오드가를 비닐 당량으로 환산한 값(meq/g)을 말한다. 본 발명에서의 과산화물가란, 시료에 요오드화 칼륨을 가하고, 발생한 유리의 요오드를 티오황산나트륨으로 적정하여 이 유리의 요오드를 시료 1kg 대 한 밀리 당량 수로 환산한 값(meq/kg)을 말한다. 본 발명에서의 카르보닐가란, 시료에 2,4-디니트로페닐하이드라진을 작용시켜, 발색성있는 퀴노이드 이온을 생기게 하여 이 시료의 480nm에서의 흡광도를 측정하고, 미리 실험알데하이드를 표준 물질로서 구한 검량선을 기초로, 카르보닐량으로 환산한 값(중량 ppm)을 말한다. 본 발명에서의 수산기가는 JIS K0070:1992에 준거하여 측정된 수산기가를 의미한다.

- [0103] 폴리알킬렌글리콜은 다양한 화학 구조를 갖고 있어도 좋지만, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 등이 기본 화합물로서 예시된다. 폴리알킬렌글리콜의 단위 구조는 옥시에틸렌, 옥시프로필렌, 옥시부틸렌이다. 이들의 단위 구조를 갖는 폴리알킬렌글리콜은 각각 단량체인 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드를 원료로서 개환 중합에 의해 수득할 수 있다.
- [0104] 폴리알킬렌글리콜로서는, 예를 들면, 하기 화학식 (9)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0105] 화학식 (9)
- $$R^a - [(OR^b)_f - OR^c]_g$$
- [0106]
- [0107] 상기 화학식 (9)에서,
- [0108] R^a 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 아실기 또는 2 내지 8개의 수산기를 갖는 화합물의 잔기를 나타내고, R^b 는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타내고, R^c 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 아실기를 나타내고, f는 1 내지 80의 정수를 나타내고, g는 1 내지 8의 정수를 나타낸다.
- [0109] 상기 화학식 (9)에 있어서, R^a , R^c 로 표시되는 알킬기는 직쇄상, 분지상, 환상 중 어느 것이라도 좋다. 당해 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 1 내지 10이고, 보다 바람직하게는 1 내지 6이다. 알킬기의 탄소수가 10을 초과하면, 냉매와의 상용성이 저하되는 경향이 있다.
- [0110] R^a , R^c 로 표시되는 아실기의 알킬기 부분은 직쇄상, 분지상, 환상 중 어느 것이라도 좋다. 아실기의 탄소수는, 바람직하게는 2 내지 10이고, 보다 바람직하게는 2 내지 6이다. 당해 아실기의 탄소수가 10을 초과하면 냉매와의 상용성이 저하하고, 상분리가 생기는 경우가 있다.
- [0111] R^a , R^c 로 표시되는 기가 모두 알킬기인 경우, 또는 모두 아실기인 경우, R^a , R^c 로 표시되는 기는 동일해도 상이해도 좋다. g가 2 이상인 경우, 동일 분자 중의 복수의 R^a , R^c 로 표시되는 기는 동일해도 상이해도 좋다.
- [0112] R^a 로 표시되는 기가 2 내지 8개의 수산기를 갖는 화합물의 잔기인 경우, 이 화합물은 쇤나이트라도 환상이라도 좋다.
- [0113] 상기 화학식 (9)로 표시되는 폴리알킬렌글리콜 중에서도, R^a , R^c 중 적어도 하나가 알킬기(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기)인 것이 바람직하고, 특히 메틸기인 것이 냉매와의 상용성의 면에서 바람직하다.
- [0114] 열·화학 안정성의 점에서, R^a 와 R^c 의 쌍방이 알킬기(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기)인 것이 바람직하고, 쌍방이 메틸기인 것이 보다 바람직하다.
- [0115] 제조 용이성 및 비용의 점에서, R^a 또는 R^c 중 어느 한쪽이 알킬기(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기)이고, 다른 쪽이 수소 원자인 것이 바람직하고, 한쪽이 메틸기이고, 다른 쪽이 수소 원자인 것이 보다 바람직하다. 윤활성 및 슬러지 용해성의 점에서는 R^a 및 R^c 의 쌍방이 수소 원자인 것이 바람직하다.
- [0116] 상기 화학식 (9)에서의 R^b 는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타내고, 이러한 알킬렌기로서는, 구체적으로는 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸기 등을 들 수 있다. 또한, OR^b 로 표시되는 반복 단위의 옥시알킬렌기로서는 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기를 들 수 있다. 동일 분자 중의 옥시알킬렌기는 1종의 옥시알킬렌기로 구성되어 있어도 좋고, 2종 이상의 옥시알킬렌기로 구성되어 있어도 좋다.
- [0117] 상기 화학식 (9)로 표시되는 폴리알킬렌글리콜 중에서도, 냉매와의 상용성 및 점도-온도 특성의 관점에서는, 옥시에틸렌기(EO)와 옥시프로필렌기(PO)를 포함하는 공중합체가 바람직하고, 이러한 경우, 소부 하중, 점도-온도 특성의 점에서, 옥시에틸렌기와 옥시프로필렌기의 총합에서 차지하는 옥시에틸렌기의 비율(EO/(PO+EO))이 0.1 내지 0.8의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.6의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0118] 흡습성이나 열·산화 안정성의 점에서는 EO/(PO+EO)의 값이 0 내지 0.5의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0 내지 0.2의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 0(즉 프로필렌옥사이드 단독 중합체)인 것이 가장 바람직하다.

- [0119] 상기 화학식 (9)에서의 f는 옥시알킬렌기 OR^b 의 반복 수(중합도)를 나타내고, 1 내지 80의 정수이다. g는 1 내지 8의 정수이다. 예를 들면, R^a 가 알킬기 또는 아실기인 경우, g는 1이다. R^a 가 2 내지 8개의 수산기를 갖는 화합물의 잔기인 경우, g는 당해 화합물이 갖는 수산기의 수가 된다.
- [0120] f와 g의 곱($f \times g$)에 대해서는 특별히 제한되지 않지만, 상기한 냉동기유로서의 요구 성능을 균형있게 만족하기 위해서는, $f \times g$ 의 평균값이 6 내지 80인 것이 바람직하다.
- [0121] 화학식 (9)로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 수 평균 분자량은, 바람직하게는 500 내지 3000, 더욱 바람직하게는 600 내지 2000, 보다 바람직하게는 600 내지 1500이고, n은 당해 폴리알킬렌글리콜의 수 평균 분자량이 상기의 조건을 만족하는 숫자인 것이 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜의 수 평균 분자량이 너무 낮은 경우에는 냉매 공존 하에서의 유효성이 불충분해진다. 한편, 수 평균 분자량이 너무 높은 경우에는, 저온 조건 하에서 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져서, 냉매 압축기의 유효 불량이나 증발기에서의 열 교환의 저해가 발생하기 쉬워진다.
- [0122] 폴리알킬렌글리콜의 수산기가는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 100mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 50 mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 30mgKOH/g 이하, 가장 바람직하게는 10mgKOH/g 이하이다.
- [0123] 폴리알킬렌글리콜은 공지된 방법을 사용하여 합성할 수 있다(「알킬렌옥사이드 중합체」, 시바타 미즈타 외, 카이분도 1990년 11월 20일 발행). 예를 들면, 알코올(R^aOH ; R^a 는 상기 화학식 (9) 중 R^a 와 동일한 정의의 내용을 나타낸다)에 소정의 알킬렌옥사이드의 1중 이상을 부가 중합시키고, 추가로 말단 수산기를 에테르화 또는 에스테르화함으로써, 상기 화학식 (9)로 표시되는 폴리알킬렌글리콜이 수득된다. 상기의 제조 공정에 있어서 2중 이상의 알킬렌옥사이드를 사용하는 경우, 수득되는 폴리알킬렌글리콜은 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 중 어느 것이라도 좋지만, 보다 산화 안정성 및 유효성이 우수한 경향이 있기 때문에, 블록 공중합체인 것이 바람직하고, 보다 저온 유효성이 우수한 경향이 있기 때문에 랜덤 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0124] 폴리알킬렌글리콜의 100℃에서의 동점도는 5 내지 20mm²/s인 것이 바람직하고, 바람직하게는 6 내지 18mm²/s, 보다 바람직하게는 7 내지 16mm²/s, 더욱 바람직하게는 8 내지 15mm²/s, 가장 바람직하게는 10 내지 15mm²/s이다. 100℃에서의 동점도가 상기 하한치 미만이면 냉매 공존 하에서의 유효성이 불충분하게 되고, 한편 상기 상한치를 초과하면, 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져서, 냉매 압축기의 유효 불량이나 증발기에서의 열 교환의 저해가 발생하게 된다. 또한 당해 폴리알킬렌글리콜의 40℃에서의 동점도는 40℃에서의 동점도가 10 내지 200mm²/s인 것이 바람직하고, 20 내지 150mm²/s인 것이 보다 바람직하다. 40℃에서의 동점도가 10mm²/s 미만이면 유효성이나 압축기의 밀폐성이 저하되는 경향이 있고, 또한, 200mm²/s를 초과하면, 저온 조건 하에서 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져서, 냉매 압축기의 유효 불량이나 증발기의 열 교환의 저해가 일어나기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0125] 상기 화학식 (9)로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 유효점은 -10℃ 이하인 것이 바람직하고, -20 내지 -50℃인 것이 보다 바람직하다. 유효점이 -10℃ 이상인 폴리알킬렌글리콜을 사용하면, 저온 시에 냉매 순환 시스템 내에서 냉동기유가 고화하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0126] 상기 화학식 (9)로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 제조 공정에 있어서, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드가 부반응을 일으켜 분자 중에 아릴기 등의 불포화기가 형성되는 경우가 있다. 폴리알킬렌글리콜 분자 중에 불포화기가 형성되면, 폴리알킬렌글리콜 자체의 열 안정성이 저하하고, 중합물을 생성하여 슬러지를 생성하고, 또는 항산화성(산화방지성)이 저하하여 과산화물을 생성하는 것과 같은 현상이 일어나기 쉬워진다. 특히, 과산화수소가 생성되면, 분해하여 카르보닐기를 갖는 화합물을 생성하고, 추가로 카르보닐기를 갖는 화합물이 슬러지를 생성하여 모세관 막힘이 일어나기 쉬워진다.
- [0127] 따라서, 본 실시형태에 따른 폴리알킬렌글리콜로서는 불포화기 등에 유래하는 불포화도가 낮은 폴리알킬렌글리콜이 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜의 불포화도는 0.04meq/g 이하인 것이 바람직하고, 0.03meq/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.02meq/g 이하인 것이 가장 바람직하다. 과산화물가는 10.0meq/kg 이하인 것이 바람직하고, 5.0meq/kg 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0meq/kg인 것이 가장 바람직하다. 카르보닐가는 100중량ppm 이하인 것이 바람직하고, 50중량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 20중량ppm 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0128] 불포화도, 과산화물가 및 카르보닐가가 낮은 폴리알킬렌글리콜을 수득하기 위해서는, 프로필렌옥사이드를 반응시킬 때의 반응 온도를 120℃ 이하(보다 바람직하게는 110℃ 이하)로 하는 것이 바람직하다. 제조 시에 알칼리 촉매를 사용하는 것이 있으면, 이를 제거하기 위해 무기계의 흡착제, 예를 들면, 활성탄, 활성 백토, 벤토나이트

트, 백운석, 알루미늄 실리케이트 등을 사용하면 불포화도를 감소시킬 수 있다. 당해 폴리알킬렌글리콜을 제조 또는 사용할 때 산소와의 접촉을 극력 피하거나, 산화방지제를 첨가함으로써도 과산화물이나 카르보닐기의 상승을 방지할 수 있다.

[0129] 폴리알킬렌글리콜은 탄소/산소 몰비가 소정의 범위인 것이 필요하지만, 원료 단량체의 타입, 혼합비를 선정, 조절함으로써, 당해 몰비가 상기 범위에 있는 중합체를 제조할 수 있다.

[0130] 기유는 상기의 함산소유에 더하여, 예를 들면, 광유, 올레핀 중합체, 나프탈렌 화합물, 알킬벤젠 등의 탄화수소 계유를 추가로 함유하고 있어도 좋다. 상기의 함산소유의 함유량은 기유 전량 기준으로 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0131] 냉동기유는 필요에 따라 각종 첨가제를 더 함유하고 있어도 좋다. 이러한 첨가제로서는 산포착제, 산화방지제, 극압제, 유성제, 소포제, 금속 불활성화제, 마모 방지제, 점도 지수 향상제, 유동점 강하제, 청정 분산제, 마찰 조정제, 방청제 등을 들 수 있다. 첨가제의 함유량은 냉동기유 전량 기준으로 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 2질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0132] 냉동기유는 상기의 첨가제 중에서도 열·화학적 안정성을 보다 향상시키는 관점에서, 산포착제를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 산포착제로서는 에폭시 화합물, 카르보디이미드 화합물이 예시된다.

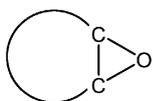
[0133] 에폭시 화합물로서는 특별히 제한되지 않지만, 글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물, 옥시란 화합물, 알킬옥시란 화합물, 지환식 에폭시 화합물, 에폭시화 지방산 모노에스테르, 에폭시화 식물유 등을 들 수 있다. 이들 에폭시 화합물은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0134] 글리시딜에테르형 에폭시 화합물로서는 n-부틸페닐글리시딜에테르, i-부틸페닐글리시딜에테르, sec-부틸페닐글리시딜에테르, tert-부틸페닐글리시딜에테르, 펜틸페닐글리시딜에테르, 헥실페닐글리시딜에테르, 헵틸페닐글리시딜에테르, 옥틸페닐글리시딜에테르, 노닐페닐글리시딜에테르, 데실페닐글리시딜에테르, 데실글리시딜에테르, 운데실글리시딜에테르, 도데실글리시딜에테르, 트리데실글리시딜에테르, 테트라데실글리시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, 네오헵틸글리콜디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리스리톨테트라글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 소르비톨폴리글리시딜에테르, 폴리알킬렌글리콜모노글리시딜에테르, 폴리알킬렌글리콜디글리시딜에테르를 들 수 있다.

[0135] 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물로서는 글리시딜벤조에이트, 글리시딜네오데칸올에이트, 글리시딜-2,2-디메틸옥탄올에이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0136] 지환식 에폭시 화합물로는, 하기 화학식 (10)으로 표시되는 에폭시기를 구성하는 탄소 원자가 직접 지환식환을 구성하고 있는 부분 구조를 갖는 화합물이다.

[0137] 화학식 (10)



[0138]

[0139] 지환식 에폭시 화합물로서는 1,2-에폭시사이클로hex산, 1,2-에폭시사이클로hex탄, 3',4'-에폭시사이클로hex실메틸-3,4-에폭시사이클로hex산카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시사이클로hex실메틸)아디페이트, 엑소-2,3-에폭시노르보르난, 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로hex실메틸)아디페이트, 2-(7-옥사비사이클로[4.1.0]헵트-3-일)-스피로(1,3-디옥산-5,3'-[7]옥사비사이클로[4.1.0]헵탄, 4-(1'-메틸에폭시에틸)-1,2-에폭시-2-메틸사이클로hex산, 4-에폭시에틸-1,2-에폭시사이클로hex산을 들 수 있다.

[0140] 알킬옥시란 화합물로서는 1,2-에폭시스티렌, 알킬-1,2-에폭시스티렌을 들 수 있다.

[0141] 알킬옥시란 화합물로서는 1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시펜탄, 1,2-에폭시hex산, 1,2-에폭시헵탄, 1,2-에폭시옥탄, 1,2-에폭시노난, 1,2-에폭시데칸, 1,2-에폭시운데칸, 1,2-에폭시도데칸, 1,2-에폭시트리데칸, 1,2-에폭시테트라데칸, 1,2-에폭시펜타데칸, 1,2-에폭시hex사데칸, 1,2-에폭시헵타데칸, 1,1,2-에폭시옥타데칸, 2-에폭시노나데칸, 1,2-에폭시이코산을 들 수 있다.

[0142] 에폭시화 지방산 모노에스테르로서는 에폭시화된 탄소수 12 내지 20의 지방산과, 탄소수 1 내지 8의 알코올 또는 페놀 또는 알킬페놀의 에스테르를 들 수 있다. 에폭시화 지방산 모노에스테르로서는 에폭시스테아르산의 부

틸, 헥실, 벤질, 사이클로헥실, 메톡시에틸, 옥틸, 페닐 및 부틸페닐에스테르가 바람직하게 사용된다.

- [0143] 에폭시화 식물유로서는 대두유, 아마씨유, 면실유 등의 식물유 에폭시 화합물을 들 수 있다.
- [0144] 카르보다이미드 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 디알킬카르보다이미드, 디페닐카르보다이미드, 비스(알킬페닐)카르보다이미드를 사용할 수 있다. 디알킬카르보다이미드로서는 디이소프로필카르보다이미드, 디사이클로헥실카르보다이미드 등을 들 수 있다. 비스(알킬페닐)카르보다이미드로서는 디톨릴카르보다이미드, 비스(이소프로필페닐)카르보다이미드, 비스(디이소프로필페닐)카르보다이미드, 비스(트리이소프로필페닐)카르보다이미드, 비스(부틸페닐)카르보다이미드, 비스(디부틸페닐)카르보다이미드, 비스(노닐페닐)카르보다이미드 등을 들 수 있다.
- [0145] 냉동기유는 상기의 첨가제 중에서도, 마모 방지제를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 적합한 마모 방지제로서는 예를 들면, 인산 에스테르, 티오인산 에스테르, 셀파이드 화합물, 디알킬디티오인산 아연을 들 수 있다. 인산 에스테르 중에서도, 트리페닐포스페이트(TPP), 트리크레질포스페이트(TCP)가 바람직하다. 티오인산 에스테르 중에서도, 트리페닐포스포티오네이트(TPPT)가 바람직하다. 셀파이드 화합물로서는 여러 가지가 있지만, 냉동기유의 안정성을 확보하고, 냉동 기기 내부에 많이 사용되고 있는 구리의 변질을 억제할 수 있는 점에서, 모노셀파이드 화합물이 바람직하다.
- [0146] 냉동기유는 상기의 첨가제 중에서도, 산화방지제를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 산화방지제로서는 di-tert.부틸-p-크레졸 등의 페놀계 화합물, 알킬디페닐아민 등의 아민계 화합물 등을 들 수 있다. 특히 냉동기유는 산화방지제로서 페놀계 화합물을 냉동기유 전량 기준으로 0.02 내지 0.5질량% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0147] 냉동기유는 상기의 첨가제 중에서도, 마찰 조정제, 극압제, 방청제, 금속 불활성화제, 소포제를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 마찰 조정제로서는 지방족 아민, 지방족 아미드, 지방족 이미드, 알코올, 에스테르, 인산 에스테르아민염, 아인산 에스테르아민염 등을 들 수 있다. 극압제로서는 황화 올레핀, 황화 유지 등을 들 수 있다. 방청제로서는 알케닐 숙신산의 에스테르 또는 부분 에스테르 등을 들 수 있다. 금속 불활성화제로서는 벤조트리아졸, 벤조트리아졸 유도체 등을 들 수 있다. 소포제로서는 실리콘 화합물, 폴리에스테르 화합물 등을 들 수 있다.
- [0148] 냉동기유 중의 기유의 함유량은 윤활성, 상용성, 열·화학적 안정성, 전기 절연성 등 냉동기유에 요구되는 특성이 우수하기 위해서는, 냉동기유 전량 기준으로 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0149] 냉동기유의 40℃에서의 동점도는, 바람직하게는 3 내지 1000mm²/s, 보다 바람직하게는 4 내지 500mm²/s, 가장 바람직하게는 5 내지 400mm²/s이라도 좋다. 냉동기유의 40℃에서의 동점도는, 바람직하게는 3mm²/s 이상, 보다 바람직하게는 4mm²/s 이상, 더욱 바람직하게는 5mm²/s 이상이면 좋고, 바람직하게는 1000mm²/s 이하, 보다 바람직하게는 500mm²/s 이하, 더욱 바람직하게는 400mm²/s 이하라도 좋다.
- [0150] 냉동기유의 100℃에서의 동점도는, 바람직하게는 1 내지 100mm²/s, 보다 바람직하게는 2 내지 50mm²/s라도 좋다. 냉동기유의 100℃에서의 동점도는, 바람직하게는 1mm²/s 이상, 보다 바람직하게는 2mm²/s 이상이라도 좋고, 바람직하게는 100mm²/s 이하, 보다 바람직하게는 50mm²/s 이하라도 좋다.
- [0151] 냉동기유의 체적 저항률은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1.0×10⁹Ω·m 이상, 보다 바람직하게는 1.0×10¹⁰Ω·m 이상, 가장 바람직하게는 1.0×10¹¹Ω·m 이상이라도 좋다. 특히 밀폐형의 냉동기유에 사용하는 경우에는 높은 전기 절연성이 필요해지는 경향이 있다. 본 발명에서의 체적 저항률은 JIS C2101:1999 「전기 절연유 시험 방법」에 준거하여 측정된 25℃에서의 값을 의미한다.
- [0152] 냉동기유의 수분 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 냉동기유 전량 기준으로, 바람직하게는 200ppm 이하, 보다 바람직하게는 100ppm 이하, 가장 바람직하게는 50ppm 이하라도 좋다. 특히 밀폐형의 냉동기유에 사용하는 경우에는, 냉동기유의 열·화학적 안정성이나 전기 절연성으로의 영향의 관점에서, 수분 함유량이 적은 것이 요구된다.
- [0153] 냉동기유의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 냉동기 또는 배관에 사용되고 있는 금속으로의 부식을 방지하기 위해, 또는 냉동기유에 에스테르가 함유되는 경우에 에스테르의 분해를 방지하기 위해, 바람직하게는 1.0mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 0.1mgKOH/g 이하라도 좋다. 본 발명에서의 산가는 JIS K2501:2003 「석유 제품 및 윤활유-중화가 시험 방법」에 준거하여 측정된 산가를 의미한다.

- [0154] 냉동기유의 회분은 특별히 한정되지 않지만, 본 실시형태에 따른 냉동기유의 열·화학적 안정성을 높여 슬러지 등의 발생을 억제하기 위해, 바람직하게는 100ppm 이하, 보다 바람직하게는 50ppm 이하라도 좋다. 본 발명에서의 회분은 JIS K2272:1998 「원유 및 석유 제품-회분 및 황산 회분 시험 방법」에 준거하여 측정된 회분의 값을 의미한다.
- [0155] 냉동기유의 유동점은, 바람직하게는 -10℃ 이하, 보다 바람직하게는 -20℃ 이하, 더욱 바람직하게는 -30℃ 이하라도 좋다. 본 발명에서의 유동점은 JIS K2269에 준거하여 측정된 유동점을 의미한다.
- [0156] 상기의 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 합산소유의 적어도 1종을 기유로서 함유하는 조성물, 및 상기의 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 합산소유의 적어도 1종을 기유로서 함유하고, 상기의 각종 첨가제를 추가로 함유하는 조성물은, 본 실시형태에 따른 냉매와 함께 사용되는 냉동기유의 구성 성분으로서, 또는 냉동기유와 본 실시형태에 따른 냉매를 함유하는 냉동기용 작동 유체 조성물의 구성 성분으로서 적합하게 사용된다.
- [0157] 상기의 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 합산소유, 및 상기 각종 첨가제는 본 실시형태에 따른 냉매와 함께 사용되는 냉동기유, 또는 냉동기유와 본 실시형태에 따른 냉매를 함유하는 냉동기용 작동 유체 조성물의 제조에 적합하게 사용된다.
- [0158] 본 실시형태에 따른 냉동기유는 본 실시형태에 따른 냉매와 함께 사용된다. 또한, 본 실시형태에 따른 냉동기용 작동 유체 조성물은 본 실시형태에 따른 냉매를 함유한다. 본 실시형태에 따른 냉매에 있어서, 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 및 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)의 각 냉매의 함유량은 모두 냉매 전량 기준으로 15질량% 이상이면 좋고, 20질량% 이상이라도 좋다. 이들의 각 냉매의 함유량은 모두 35질량% 이하라도 좋고, 30질량% 이하라도 좋다. 이들의 각 냉매의 함유량은 서로 동일해도 상이해도 좋다.
- [0159] 본 실시형태에 따른 냉매는 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 및 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a)에 추가하여, 그 외의 포화 불화 탄화수소 냉매, 그 외의 불포화 불화 탄화수소 냉매 등의 공지된 냉매를 추가로 함유하고 있어도 좋다.
- [0160] 그 외의 포화 불화 탄화수소 냉매로서는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1-디플루오로에탄(HFC-152a), 플루오로에탄(HFC-161), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc)이 예시된다.
- [0161] 그 외의 불포화 불화 탄화수소 냉매로서는 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ye), 3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1243zf)이 예시된다.
- [0162] 냉동기용 작동 유체 조성물에서의 냉동기유의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 냉매 100질량부에 대하여, 바람직하게는 1 내지 500질량부, 보다 바람직하게는 2 내지 400질량부라도 좋다.
- [0163] 본 실시형태에 따른 냉동기용 작동 유체 조성물은 왕복동식이나 회전식의 밀폐형 압축기를 갖는 룸 에어컨, 냉장고, 또는 개방형 또는 밀폐형의 카 에어컨에 바람직하게 사용된다. 본 실시형태에 따른 냉동기용 작동 유체 조성물 및 냉동기유는 제습기, 급탕기, 냉동고, 냉동 냉장 창고, 자동 판매기, 쇼케이스, 화학 플랜트 등의 냉각 장치 등에 바람직하게 사용된다. 본 실시형태에 따른 냉동기용 작동 유체 조성물 및 냉동기유는, 원심식의 압축기를 갖는 것에도 바람직하게 사용된다.
- [0164] **실시예**
- [0165] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0166] 기유 1 내지 10으로서, 표 1, 2에 기재한 조성의 지방산과 다가 알코올과의 폴리올에스테르, 및 이하에 기재한 폴리비닐에테르를 사용하였다. 표 중의 약칭은 이하의 화합물을 나타낸다.
- [0167] iC4: 2-메틸프로판산
- [0168] nC5: n-펜탄산
- [0169] iC8: 2-에틸헥산산

- [0170] iC9: 3,5,5-트리메틸헥산산
- [0171] nC10: n-데칸산
- [0172] iC18: 2-에틸헥사데칸산
- [0173] nC22: 도코산산
- [0174] PET: 펜타에리스리톨
- [0175] [표 1]

		기유 1	기유 2	기유 3	기유 4
지방산 조성 (물 %)	iC4	-	35	-	-
	nC5	-	-	40	-
	iC8	50	-	-	-
	iC9	50	65	60	-
	nC10	-	-	-	100
	iC18	-	-	-	-
	nC22	-	-	-	-
다가 알코올		PET	PET	PET	PET

[0176]

[0177] [표 2]

		기유 5	기유 6	기유 7	기유 8
지방산 조성 (물 %)	iC4	-	-	40	-
	nC5	-	80	-	-
	iC8	50	-	-	-
	iC9	-	20	-	-
	nC10	-	-	-	-
	iC18	50	-	-	-
	nC22	-	-	60	100
다가 알코올		PET	PET	PET	PET

[0178]

[0179] 기유 9: 에틸비닐에테르와 이소부틸비닐에테르의 공중합체(에틸비닐에테르/이소부틸비닐에테르=7/1(몰비), Mw:910)

[0180] 기유 10: 에틸비닐에테르의 중합체(Mw:890)

[0181] 기유 1 내지 10과 이하에 나타내는 첨가제를 사용하여, 표 3 내지 5에 기재한 조성의 공시유 1 내지 14를 조제하였다.

[0182] 첨가제 1: 글리시딜네오데카노에이트

[0183] 첨가제 2: 2-에틸헥실글리시딜에테르

[0184] 첨가제 3: 트리크레질포스페이트

[0185] 첨가제 4: 2,6-디-tert.-부틸-p-크레졸

[0186] 각 공시유에 대해 이하에 나타내는 안정성 시험을 실시하였다. 결과를 표 3 내지 5에 기재하였다. 안정성 시험 및 후술의 냉매 상용성 시험에서 사용한 냉매 R448A 및 R449A는 각각 이하의 조성을 갖는 냉매이다(함유량은 냉매 전량 기준).

[0187] R448A: HFC-32(26질량%), HFC-125(26질량%), HFO-1234yf(20질량%), HFC-134a(21질량%), HFO-1234ze(E)(7질량%)

[0188] R449A: HFC-32(24.3질량%), HFC-125(24.7질량%), HFO-1234yf(25.3질량%), HFC-134a(25.7질량%)

[0189] (안정성 시험)

[0190] 안정성 시험은 JIS K2211:2009(오토클레이브 테스트)에 준거하여 실시하였다. 구체적으로는, 함유 수분량을 100ppm으로 조정한 공시유 80g을 오토클레이브에 칭량하고, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 선, 모두 외경 1.6mm×길이 50mm) 및, R448A(냉매) 20g을 밀봉한 후, 140℃로 가열하고, 160시간 후의 공시유의 산가(JIS C2101:1999)를 측정하였다.

[0191] [표 3]

		공시유 1	공시유 2	공시유 3	공시유 4	공시유 5
공시유 조성 (질량%, 공시유 전량 기준)	기유 1	100	-	-	-	-
	기유 2	-	100	-	-	-
	기유 3	-	-	100	-	-
	기유 4	-	-	-	100	-
	기유 5	-	-	-	-	100
	기유 6	-	-	-	-	-
	기유 7	-	-	-	-	-
	기유 8	-	-	-	-	-
	첨가제 1	-	-	-	-	-
	첨가제 2	-	-	-	-	-
첨가제 3	-	-	-	-	-	
첨가제 4	-	-	-	-	-	
40°C에서의 동점도 (mm ² /s)		68.0	68.0	51.0	-	79.0
100°C에서의 동점도 (mm ² /s)		8.3	8.2	7.4	-	10.3
점도 지수		89	86	106	-	113
안정성 산가 (mgKOH/g)		0.11	0.13	0.32	0.24	0.31

[0192]

[0193] [표 4]

		공시유 6	공시유 7	공시유 8	공시유 9	공시유 10
공시유 조성 (질량%, 공시유 전량 기준)	기유 1	-	99.5	-	-	-
	기유 2	-	-	-	-	-
	기유 3	-	-	99.4	-	-
	기유 4	-	-	-	-	-
	기유 5	-	-	-	-	-
	기유 6	100	-	-	-	-
	기유 7	-	-	-	100	-
	기유 8	-	-	-	-	100
	첨가제 1	-	0.1	0.5	-	-
	첨가제 2	-	0.1	-	-	-
첨가제 3	-	0.1	-	-	-	
첨가제 4	-	0.2	0.1	-	-	
40°C에서의 동점도 (mm ² /s)		23.0	66.5	50.0	-	-
100°C에서의 동점도 (mm ² /s)		4.6	8.2	7.3	-	-
점도 지수		116	89	106	-	-
안정성 산가 (mgKOH/g)		0.43	0.03	0.04	0.65	0.54

[0194]

[0195] [표 5]

		공시유 11	공시유 12	공시유 13	공시유 14
공시유 조성 (질량%, 공시유 전량 기준)	기유 9	100	-	98	-
	기유 10	-	100	-	98
	첨가제 1	-	-	-	-
	첨가제 2	-	-	0.5	0.5
	첨가제 3	-	-	1	1
첨가제 4	-	-	0.5	0.5	
40°C에서의 동점도 (mm ² /s)		71.0	67.0	68.0	64.0
100°C에서의 동점도 (mm ² /s)		8.4	8.2	8.2	8.0
점도 지수		85	88	86	89
안정성 산가 (mgKOH/g)		0.48	0.45	0.32	0.31

[0196]

[0197] 또한, 공시유 1 내지 14에 대해, 이하에 나타내는 냉매 상용성 시험을 실시한 결과, 어느 공시유도 냉매 R448A, R449A와 상용하는 것을 확인하였다.

[0198] (냉매 상용성 시험)

[0199] JIS K2211:2009 「냉동기유」의 「냉매와의 상용성 시험 방법」에 준거하여, R448A 또는 R449A(냉매) 10g에 대해 공시유를 10g 배합하고, 냉매와 냉동기유가 0°C에서 상호 용해하고 있는지를 관찰하였다.