



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106414682 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201580029965.6

(22)申请日 2015.06.01

(30)优先权数据

2014-118167 2014.06.06 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/065804 2015.06.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/186671 JA 2015.12.10

(71)申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 福岛正人 光冈宏明

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

司 31100

代理人 胡焯 刘多益

(51)Int.Cl.

C10M 105/32(2006.01)

G09K 5/04(2006.01)

C10M 105/06(2006.01)

C10M 105/36(2006.01)

C10M 105/38(2006.01)

C10M 105/42(2006.01)

C10M 105/48(2006.01)

C10M 107/24(2006.01)

C10M 107/34(2006.01)

F25B 1/00(2006.01)

C10N 20/02(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

C10N 40/30(2006.01)

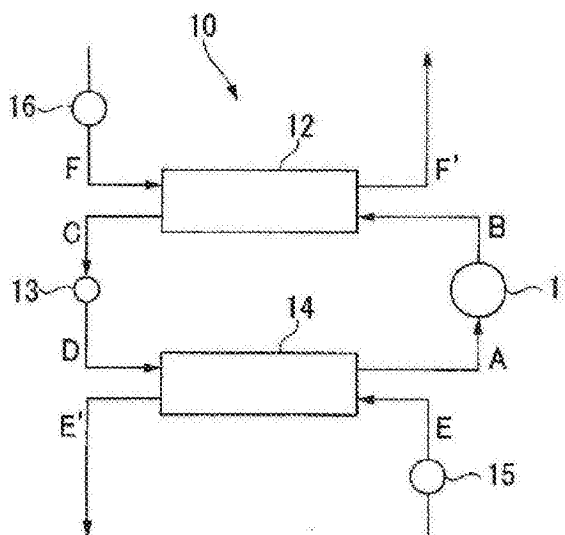
权利要求书1页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

热循环系统用组合物以及热循环系统

(57)摘要

本发明提供含有能够代替R410A且温室效应系数小的热循环用工作介质的润滑特性良好的热循环系统用组合物,以及使用该组合物的热循环系统。本发明涉及包含含有1,2-二氟乙烯的热循环用工作介质,和含氧类合成油(酯类冷冻机油、醚类冷冻机油等)、烃类冷冻机油等冷冻机油的热循环系统用组合物,以及使用了该热循环系统用组合物的热循环系统。



1. 热循环系统用组合物,其特征在于,包含含有1,2-二氟乙烯的热循环用工作介质和冷冻机油。
2. 如权利要求1所述的热循环系统用组合物,其特征在于,1,2-二氟乙烯是反式-1,2-二氟乙烯、顺式-1,2-二氟乙烯或它们的混合物。
3. 如权利要求1或2所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述冷冻机油是选自酯类冷冻机油、醚类冷冻机油和烃类冷冻机油中的至少一种。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述冷冻机油的40℃时运动粘度为1~750mm²/s。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述冷冻机油的碳原子和氧原子的比例(碳/氧摩尔比)为2~7.5。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述热循环用工作介质还含有选自饱和氢氟烃中的至少一种。
7. 如权利要求6所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述饱和氢氟烃是选自二氟甲烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷和五氟乙烷中的至少一种。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述热循环用工作介质还含有选自1,2-二氟乙烯以外的具有碳-碳双键的氢氟烃中的一种以上。
9. 如权利要求8所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述具有碳-碳双键的氢氟烃是选自1,3,3,3-四氟丙烯和2,3,3,3-四氟丙烯中的至少一种。
10. 如权利要求1~9中任一项所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述热循环用工作介质中1,2-二氟乙烯所占的比例在20质量%以上。
11. 如权利要求1~9中任一项所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述热循环用工作介质中1,2-二氟乙烯所占的比例为20~80质量%。
12. 如权利要求1~11中任一项所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述热循环用工作介质含有二氟甲烷,所述热循环用工作介质中二氟甲烷所占的比例在20质量%以上。
13. 如权利要求1~11中任一项所述的热循环系统用组合物,其特征在于,所述热循环用工作介质含有二氟甲烷,所述热循环用工作介质中二氟甲烷所占的比例为20~80质量%。
14. 热循环系统,其特征在于,使用了权利要求1~13中任一项所述的热循环系统用组合物。
15. 如权利要求14所述的热循环系统,其特征在于,所述热循环系统为冷冻·冷藏机器、空调机器、发电系统、热输送装置或二次冷却机。

热循环系统用组合物以及热循环系统

技术领域

[0001] 本发明涉及热循环系统用组合物以及使用了该组合物的热循环系统。

背景技术

[0002] 在本说明书中,对于卤化烃,将其化合物的简称记述在化合物名称之后的括号内,在本说明书中根据需要使用其简称以代替化合物名称。

[0003] 以往,作为冷冻机用制冷剂、空调机器用制冷剂、发电系统(废热回收发电等)用工作介质、潜热输送装置(热管等)用工作介质、二次冷却介质等热循环系统用工作介质,使用了一氯三氟甲烷、二氯二氟甲烷等氯氟烃(CFC),一氯二氟甲烷等氢氯氟烃(HCFC)。但是,CFC和HCFC被指出对平流层的臭氧层存在影响,现在成为了被限制的对象。

[0004] 由于这种原因,作为热循环系统用工作介质,使用对臭氧层影响小的二氟甲烷(HFC-32)、四氟乙烷、五氟乙烷(HFC-125)等氢氟烃(HFC)来替代CFC和HCFC。例如R410A(HFC-32和HFC-125质量比为1:1的近似共沸混合制冷剂)等一直以来广泛使用的制冷剂。但是,HFC被指出可能是全球变暖的原因。

[0005] R410A由于冷冻能力强,所以在称作组合式空调和室内空调的通常的空调机器等中被广泛使用。但是,温室效应系数(GWP)为2088的高值,因此需要开发GWP低的工作介质。这种情况下,要求以仅将R410A替换、继续照原样使用一直以来所用的机器为前提开发工作介质。

[0006] 最近,由于具有碳-碳双键且该键容易被空气中的OH自由基分解,因此针对作为对臭氧层影响很小且对全球变暖影响小的工作介质的氢氟烯烃(HFO)、即具有碳-碳双键的HFC具有越来越多的期待。本说明书中,在没有特别限定的情况下,则将饱和HFC称作HFC,与HFO区别使用。另外,也存在将HFC记述为饱和氢氟烃的情况。

[0007] 作为使用了HFO的工作介质,例如在专利文献1中公开了关于使用了具有上述特性的同时、还具有优良的循环性能的1,2-二氟乙烯(HFO-1132)的工作介质的技术。专利文献1中,还以提高该工作介质的不燃性和循环性能等为目的,尝试了将HFO-1132与各种HFC和HFO组合的工作介质。

[0008] 但是,HFO-1132是分子中含有不饱和键的化合物,由于是大气寿命非常短的化合物,因此在热循环的重复压缩、加热条件下,与以往的称作HFC和HCFC的饱和氢氟烃、氢氯氟烃相比稳定性更差,在热循环系统内存在润滑性降低的情况。

[0009] 因此,针对在将HFO-1132作为工作介质使用的热循环系统内充分利用HFO-1132具有的优良的循环性能的同时、能够维持润滑性并高效地运行热循环系统的方法存在需求。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:国际公开第2012/157765号

发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 本发明鉴于上述观点,目的在于提供充分利用了含有1,2-二氟乙烯(HFO-1132)的热循环系统用组合物中HFO-1132所具有的低温室效应系数以及优良的循环性能的同时能够使HFO的润滑性更稳定的热循环系统用组合物,以及使用了该组合物的对全球变暖影响小且具有高循环性能、还改善了热循环用工作介质的润滑性的热循环系统。

[0015] 解决技术问题所采用的技术方案

[0016] 本发明提供具有以下[1]~[15]中记载的构成的热循环用工作介质、热循环系统用组合物以及热循环系统。

[0017] [1]热循环系统用组合物,其中,包含含有1,2-二氟乙烯的热循环用工作介质和冷冻机油。

[0018] [2]如[1]中记载的热循环系统用组合物,其中,1,2-二氟乙烯是反式-1,2-二氟乙烯、顺式-1,2-二氟乙烯或它们的混合物。

[0019] [3]如[1]或[2]中记载的热循环系统用组合物,其中,所述冷冻机油是选自酯类冷冻机油、醚类冷冻机油和烃类冷冻机油中的至少一种。

[0020] [4]如[1]~[3]中任一项记载的热循环系统用组合物,其中,所述冷冻机油的40℃时运动粘度为1~750mm²/s。

[0021] [5]如[1]~[4]中任一项记载的热循环系统用组合物,其中,所述冷冻机油的碳原子和氧原子的比例(碳/氧摩尔比)为2~7.5。

[0022] [6]如[1]~[5]中任一项记载的热循环系统用组合物,其中,所述热循环用工作介质还含有选自饱和氢氟烃中的至少一种。

[0023] [7]如[6]中记载的热循环系统用组合物,其中,所述饱和氢氟烃是选自二氟甲烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷和五氟乙烷中的至少一种。

[0024] [8]如[1]~[7]中任一项记载的热循环系统用组合物,其中,所述热循环用工作介质还含有选自1,2-二氟乙烯以外的具有碳-碳双键的氢氟烃中的一种以上。

[0025] [9]如[8]中记载的热循环系统用组合物,其中,所述具有碳-碳双键的氢氟烃是选自1,3,3,3-四氟丙烯和2,3,3,3-四氟丙烯中的至少一种。

[0026] [10]如[1]~[9]中任一项记载的热循环系统用组合物,其中,所述热循环用工作介质中1,2-二氟乙烯所占的比例在20质量%以上。

[0027] [11]如[1]~[9]中任一项记载的热循环系统用组合物,其中,所述热循环用工作介质中1,2-二氟乙烯所占的比例为20~80质量%。

[0028] [12]如[1]~[11]中任一项记载的热循环系统用组合物,其中,所述热循环用工作介质含有二氟甲烷,所述热循环用工作介质中二氟甲烷所占的比例在20质量%以上。

[0029] [13]如[1]~[11]中任一项记载的热循环系统用组合物,其中,所述热循环用工作介质含有二氟甲烷,所述热循环用工作介质中二氟甲烷所占的比例为20~80质量%。

[0030] [14]使用了所述[1]~[13]中任一项记载的热循环系统用组合物的热循环系统。

[0031] [15]如[14]中记载的热循环系统,其中,所述热循环系统为冷冻·冷藏机器、空调机器、发电系统、热输送装置或二次冷却机。

[0032] 发明效果

[0033] 通过本发明,则能够提供充分利用了含有1,2-二氟乙烯(HFO-1132)的热循环系统

用组合物中HF0-1132所具有的低温室效应系数以及优良的循环性能的同时、能够使含有HF0-1132的热循环用工作介质的润滑性更稳定的热循环系统用组合物。

[0034] 本发明的热循环系统是对全球变暖的影响小且具有高循环性能、还改善了热循环用工作介质的润滑特性的热循环系统。

附图说明

[0035] 图1是表示作为本发明的热循环系统的一个示例的冷冻循环系统的结构示意图。

[0036] 图2是将图1的冷冻循环系统中的工作介质的状态变化以压力-焓线图记载的循环图。

具体实施方式

[0037] 下面,对本发明的实施方式进行说明。

[0038] [热循环系统用组合物]

[0039] 热循环系统用组合物包含含有HF0-1132的热循环用工作介质和冷冻机油。

[0040] 作为使用了本发明的热循环系统用组合物的热循环系统,可无特别限制地使用基于冷凝器和蒸发器等热交换器的热循环系统。热循环系统,例如在冷冻循环中具有下述结构:用压缩机将气态的工作介质压缩,用冷凝器冷却来制备压力高的液体,使用膨胀阀降低压力、用蒸发器进行低温气化而通过气化热来夺取热量。

[0041] 这种热循环系统中如果将HF0-1132作为工作介质使用,则由于温度条件和压力条件而使得HF0-1132不稳定化,存在发生自分解而使热循环用工作介质的机能降低的可能性。本发明的热循环系统用组合物中,通过使HF0-1132与冷冻机油共存,能够提高HF0-1132作为热循环工作介质的润滑性并发挥高效的循环性能。

[0042] 以下,对本发明的热循环系统用组合物含有的各成分进行说明。

[0043] <工作介质>

[0044] 本发明的热循环系统用组合物含有HF0-1132作为工作介质。本发明的工作介质除了含有HF0-1132以外,还可根据需要含有后述的任意成分。相对于工作介质100质量%,HF0-1132的含量优选在20质量%以上,更优选为20~80质量%,进一步优选为40~80质量%,更进一步优选为40~60质量%。

[0045] (HF0-1132)

[0046] 作为HF0-1132,存在反式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(E))和顺式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z))这2种立体异构体。本发明中,可单独使用HF0-1132(E),也可单独使用HF0-1132(Z),还可使用HF0-1132(E)和HF0-1132(Z)的混合物。

[0047] 在表1中示出HF0-1132作为工作介质的特性,其中特别与R410A(HFC-32和HFC-125的质量比为1:1的近似共沸混合制冷剂)进行了相对比较。循环性能以用后述方法求出的效率系数和冷冻能力表示。HF0-1132的效率系数和冷冻能力以R410A为基准(1.000)用相对值(以下称作相对效率系数和相对冷冻能力)表示。温室效应系数(GWP)是政府间气候变化专业委员会(IPCC)第4次评价报告书(2007年)中所示的100年的值,或按照该方法测定的100年的值。本说明书中若无特别说明,则GWP指该值。工作介质由混合物构成时,如后所述,温度梯度是评价工作介质的重要因素,优选是较小的值。

[0048] [表1]

[0049]

	R410A	HF0-1132 (E)	HF0-1132 (Z)
相对效率系数	1.00	1.03	1.12
相对冷冻能力	1.00	0.89	0.46
温度梯度 [°C]	0.2	0	0
GWP	2088	10以下	10以下

[0050] [任意成分]

[0051] 在不损害本发明的效果的范围内,本发明的工作介质除HF0-1132之外也可任意含有通常作为工作介质使用的化合物。作为这种任意的化合物(任意成分),例如可例举HFC和HF0-1132以外的HF0(具有碳-碳双键的HFC),这些化合物以外的与HF0-1132共同气化、液化的其他成分等。作为任意成分,优选HFC、HF0-1132以外的HF0(具有碳-碳双键的HFC)。

[0052] 作为任意成分,优选与HF0-1132组合而用于热循环时具有进一步提高上述相对效率系数和相对冷冻能力的作用的同时、GWP和温度梯度停留在容许范围内的化合物。工作介质如果含有与HF0-1132组合的这种化合物,则在将GWP维持在低水平并获得更为良好的循环性能的同时,由温度梯度产生的影响也很少。

[0053] (温度梯度)

[0054] 在工作介质含有任意成分的情况下,除HF0-1132与任意成分为共沸组成的情况之外,具有相当大的温度梯度。工作介质的温度梯度根据任意成分的种类以及HF0-1132与任意成分的混合比例而不同。

[0055] 使用混合物作为工作介质的情况下,通常优选使用共沸混合物或如R410A的近似共沸混合物。非共沸混合物在从压力容器向冷冻空调机器填充时存在组成发生变化的问题。进一步,在冷冻空调机器发生制冷剂泄露的情况下,冷冻空调机器内的制冷剂组成发生变化的可能性极大,难以恢复至初始状态的制冷剂组成。另一方面,如果是共沸混合物或近似共沸混合物,则能够避免上述问题。

[0056] 作为评价混合物工作介质的使用可能性的指标,一般使用“温度梯度”。温度梯度定义为热交换器、例如蒸发器中蒸发的或冷凝器中冷凝的起始温度和终止温度不同的性质。共沸混合物中温度梯度为0,近似共沸混合物时,则例如R410A的温度梯度为0.2的情况,温度梯度极为接近于0。

[0057] 如果温度梯度大,则存在例如蒸发器的入口温度降低而导致结霜的可能性增高的问题。进一步,在热循环系统中,为了提高热交换效率而通常使热交换器中流动的工作介质和水及空气等热源流体形成对流,在稳定运转状态下该热源流体的温度差小,因此在温度梯度大的非共沸混合介质的情况下,难以得到能量效率良好的热循环系统。因此,将混合物作为工作介质使用时,期望是具有合适的温度梯度的工作介质。

[0058] (HFC)

[0059] 作为任意成分的HFC,优选从上述观点出发进行选择。此处,已知与HF0-1132相比,HFC的GWP更高。因此,作为与HF0-1132组合的HFC,优选从以下观点出发进行适当选择:除了提高上述工作介质的循环性能且使温度梯度停留在适当的范围内之外,特别要使GWP停留在容许范围内。

[0060] 作为对臭氧层影响小、且对全球变暖影响小的HFC,具体优选碳数1~5的HFC。HFC既可以是直链状,也可以是支链状,还可以是环状。

[0061] 作为HFC,可例举HFC-32、二氟乙烷、三氟乙烷、四氟乙烷、HFC-125、五氟丙烷、六氟丙烷、七氟丙烷、五氟丁烷、七氟环戊烷等。

[0062] 其中,作为HFC,从对臭氧层影响小、且冷冻循环特性优良的观点出发,优选HFC-32、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)以及HFC-125,更优选HFC-32、HFC-152a、HFC-134a以及HFC-125。

[0063] HFC可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0064] 工作介质(100质量%)中的HFC含量可根据工作介质的要求特性进行任意选择。例如,由HF0-1132和HFC-32构成工作介质时,HFC-32的含量为1~99质量%的范围则效率系数和冷冻能力得到提高。由HF0-1132和HFC-134a构成工作介质时,HFC-134a的含量为1~99质量%的范围则效率系数得到提高。

[0065] 另外,关于上述优选的HFC的GWP,HFC-32为675,HFC-134a为1430,HFC-125为3500。从将所得工作介质的GWP抑制在低水平的观点出发,作为任意成分的HFC,最优选HFC-32。

[0066] 另外,从能够形成(近似)共沸混合物的观点出发,相对于HF0-1132(E)更优选HFC-32和HFC-125,相对于HF0-1132(Z)更优选HFC-134a。例如,HF0-1132(E)和HFC-32的质量比在99:1~1:99的组成范围内则能够形成接近共沸的近似共沸混合物,几乎不用选择组成范围,两者的混合物的温度梯度就接近于0。从这一点考虑,作为与HF0-1132(E)组合的HFC,HFC-32也是有利的。

[0067] 本发明所用的工作介质中,在同时使用HF0-1132和HFC-32的情况下,相对于工作介质100质量%,HFC-32的含量具体优选在20质量%以上,更优选为20~80质量%,进一步优选为40~60质量%。

[0068] (HF0-1132以外的HF0)

[0069] 关于作为HF0-1132以外的任意成分的HF0,也优选从与上述HFC相同的观点出发进行选择。另外,即便不是HF0-1132,只要是HF0,则GWP在数量级上低于HFC。因此,作为与HF0-1132组合的HF0-1132以外的HF0,相比于考虑GWP,更优选特别注意上述工作介质的循环性能得到提高且温度梯度停留在适当的范围内来进行适当选择。

[0070] 作为HF0-1132以外的HF0,可例举2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、1,1,2-三氟乙烷(HF0-1123)、2-氟丙烯(HF0-1261yf)、1,1,2-三氟丙烯(HF0-1243yc)、反式-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye(E))、顺式-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye(Z))、反式-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze(E))、顺式-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze(Z))和3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)等。

[0071] 其中,作为HF0-1132以外的HF0,从具有高临界温度、安全性和效率系数优良的观点出发,优选HF0-1234yf(GWP=4)、HF0-1234ze(E)、HF0-1234ze(Z)((E)体和(Z)体的GWP均为6),更优选HF0-1234yf。HF0-1132以外的HF0可单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0072] 工作介质(100质量%)中的HF0-1132以外的HF0含量可根据工作介质的要求特性进行任意选择。例如,由HF0-1132和HF0-1234yf或HF0-1234ze构成工作介质时,HF0-1234yf或HF0-1234ze的含量为1~99质量%的范围则效率系数得到提高。

[0073] 在含有HF0-1132和HF0-1234yf的工作介质的情况下,从循环能力、温度梯度和GWP的平衡的角度考虑,优选以下组成的工作介质:例如,相对于工作介质总量,HF0-1132和HF0-1234yf的总量的比例为70~100质量%,相对于HF0-1132和HF0-1234yf的总量,HF0-1234yf的比例为5~65质量%。另外,从能够与HF0-1132(Z)形成(近似)共沸混合物的观点考虑,优选使用HF0-1234yf。

[0074] 本发明所用的工作介质也可以是HF0-1132、HFC和HF0-1132以外的HF0的组合。这种情况下,优选由HF0-1132、HFC-32和HF0-1234yf构成工作介质,工作介质总量中各化合物的比例优选为以下范围。

[0075] 20质量% \leq HF0-1132 \leq 80质量%

[0076] 10质量% \leq HFC-32 \leq 75质量%

[0077] 5质量% \leq HF0-1234yf \leq 60质量%

[0078] (其他任意成分)

[0079] 本发明的热循环系统用组合物所用的工作介质除上述任意成分以外,也可含有二氧化碳、烃、氯氟烯烃(CFO)、氢氯氟烯烃(HCFO)等。作为其他任意成分,优选对臭氧层影响小且对全球变暖影响小的成分。

[0080] 作为烃,可例举丙烷、丙烯、环丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷等。

[0081] 烃可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0082] 在上述工作介质含有烃的情况下,其含量相对于工作介质100质量%为低于10质量%,优选1~5质量%,更优选3~5质量%。若烃在下限值以上,则工作介质中矿物类冷冻机油的溶解性更为良好。

[0083] 作为CFO,可例举氯氟丙烯和氯氟乙烯等。从防止大幅降低工作介质的循环性能并容易抑制工作介质的可燃性的观点出发,作为CFO,优选1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯(CFO-1214ya)、1,3-二氯-1,2,3,3-四氟丙烯(CFO-1214yb)、1,2-二氯-1,2-二氟乙烯(CFO-1112)。

[0084] CFO可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0085] 在工作介质含有CFO的情况下,其含量相对于工作介质100质量%为低于10质量%,优选1~8质量%,更优选2~5质量%。若CFO的含量在下限值以上,则容易抑制工作介质的可燃性。若CFO的含量在上限值以下,则容易获得良好的循环性能。

[0086] 作为HCFO,可例举氢氯氟丙烯和氢氯氟乙烯等。从防止大幅降低工作介质的循环性能并容易抑制工作介质的可燃性的观点出发,作为HCFO,优选1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCFO-1224yd)、1-氯-1,2-二氟乙烯(HCFO-1122)。

[0087] HCFO可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0088] 在上述工作介质含有HCFO的情况下,工作介质100质量%中HCFO的含量低于10质量%,优选1~8质量%,更优选2~5质量%。若HCFO的含量在下限值以上,则容易抑制工作介质的可燃性。若HCFO的含量在上限值以下,则容易获得良好的循环性能。

[0089] 在用于本发明的热循环系统用组合物的工作介质含有上述其他任意成分时,工作介质中其他任意成分的总含量相对于工作介质100质量%为低于10质量%,优选在8质量%以下,更优选在5质量%以下。

[0090] <冷冻机油>

[0091] 本发明的热循环系统用组合物除上述工作介质之外,还含有能够改善含有HF0-1132的工作介质的润滑特性的冷冻机油。

[0092] 作为本发明中使用冷冻机油,具体可例举含氧类合成油(酯类冷冻机油、醚类冷冻机油等)、烃类冷冻机油等。

[0093] 其中,从与作为本发明的必须工作介质成分的1,2-二氟乙烯的相容性的方面考虑,酯类冷冻机油和醚类冷冻机油是合适的。

[0094] 这些冷冻机油可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。进一步,从润滑性和压缩机的密闭性不降低且在低温条件下具有与工作介质的相容性、冷冻机压缩机的润滑不良的抑制和蒸发器中热交换充分进行的观点出发,冷冻机油的40℃时运动粘度优选1~750mm²/s,更优选1~400mm²/s。另外,100℃时运动粘度优选1~100mm²/s,更优选1~50mm²/s。

[0095] 特别是在酯类冷冻机油和醚类冷冻机油的情况下,作为构成冷冻机油的原子,可代表性地例举碳原子和氧原子。该碳原子和氧原子的比例(碳/氧摩尔比)如果过小则吸湿性变高,如果过大则存在与工作介质的相容性降低的问题。由该观点出发,冷冻机油的碳原子与氧原子的比例以2~7.5的摩尔比为宜。

[0096] 进一步,针对烃类冷冻机油具有在热循环体系内工作介质和冷冻机油共同循环的要求。虽然最优选冷冻机油溶解于工作介质的状态,但是如果选择能够在热循环体系内使冷冻机油与工作介质能够共同循环的冷冻机油,则能够使用溶解性低的冷冻机油(例如,日本专利特许第2803451号公报记载的冷冻机油)作为本发明的热循环系统用组合物的一部分。为了使冷冻机油在热循环体系内循环,要求冷冻机油的运动粘度小。本发明中,烃类冷冻机油的40℃时运动粘度优选为1~50mm²/s,特别优选为1~25mm²/s。

[0097] 这些冷冻机油优选与工作介质混合来作为热循环系统用组合物使用。此时,冷冻机油的混配比例相对于热循环系统用组合物总量,较好是5~60质量%,更优选10~50质量%。

[0098] 另外,为了防止工作介质和冷冻机油的劣化,这些冷冻机油中也可含有稳定剂。添加剂中可例举抗氧化性增强剂、耐热性增强剂和金属惰性剂,稳定剂的含量在不显著降低本发明的效果的范围内即可,相对于热循环用组合物(100质量%),通常在5质量%以下,优选在3质量%以下。

[0099] 〈酯类冷冻机油〉

[0100] 作为酯类冷冻机油,从化学稳定性方面考虑,可例举二元酸与一元醇的二元酸酯油,多元醇与脂肪酸的多元醇酯油,或多元醇、多元酸与一元醇(或脂肪酸)的复合酯油,多元醇碳酸酯油等作为基油成分。

[0101] (二元酸酯油)

[0102] 作为二元酸酯油,优选乙二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等二元酸,特别是碳数5~10的二元酸(戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等)与具有直链或支链烷基的碳数1~15的一元醇(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇等)的酯。作为该二元酸酯油,具体可例举戊二酸二(十三烷基)酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二异癸酯、己二酸二(十三烷基)酯、癸二酸二(3-乙基己基)酯等。

[0103] (多元醇酯油)

[0104] 多元醇酯油是指由多元醇与脂肪酸(羧酸)合成的酯,碳/氧摩尔比在2以上7.5以下,优选在3.2以上5.8以下。

[0105] 作为构成多元醇酯油的多元醇,可例举二醇(乙二醇、1,3-丙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇、1,7-庚二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇等)、含有3~20个羟基的多元醇(三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二-(三羟甲基丙烷)、三-(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二-(季戊四醇)、三-(季戊四醇)、甘油、聚甘油(甘油的2~3聚体)、1,3,5-戊三醇、山梨糖醇、山梨糖醇酐、山梨糖醇甘油缩合物、戊五醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、甘露糖醇等多元醇、木糖、阿拉伯糖、核糖、鼠李糖、葡萄糖、果糖、半乳糖、甘露糖、山梨糖、纤维二糖、麦芽糖、异麦芽糖、海藻糖、蔗糖、棉籽糖、龙胆三糖(日文:ゲンチアノース)、松三糖(日文:メレンジトース)等糖类、以及它们的部分醚化物等),作为构成酯的多元醇,可含有1种上述成分,也可含有2种以上的成分。

[0106] 作为构成多元醇酯的脂肪酸,对碳数无特别限制,通常使用碳数1~24的脂肪酸。优选直链的脂肪酸和具有支链的脂肪酸。作为直链脂肪酸,可例举乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸、二十烷酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等,与羧基结合的烃基可以全部是饱和烃,也可具有不饱和烃。进一步,作为具有支链的脂肪酸,可例举2-甲基丙酸、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、2,2-二甲基丙酸、2-甲基戊酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、2,2-二甲基丁酸、2,3-二甲基丁酸、3,3-二甲基丁酸、2-甲基己酸、3-甲基己酸、4-甲基己酸、5-甲基己酸、2,2-二甲基戊酸、2,3-二甲基戊酸、2,4-二甲基戊酸、3,3-二甲基戊酸、3,4-二甲基戊酸、4,4-二甲基戊酸、2-乙基戊酸、3-乙基戊酸、2,2,3-三甲基丁酸、2,3,3-三甲基丁酸、2-乙基-2-甲基丁酸、2-乙基-3-甲基丁酸、2-甲基庚酸、3-甲基庚酸、4-甲基庚酸、5-甲基庚酸、6-甲基庚酸、2-乙基己酸、3-乙基己酸、4-乙基己酸、2,2-二甲基己酸、2,3-二甲基己酸、2,4-二甲基己酸、2,5-二甲基己酸、3,3-二甲基己酸、3,4-二甲基己酸、3,5-二甲基己酸、4,4-二甲基己酸、4,5-二甲基己酸、5,5-二甲基己酸、2-丙基戊酸、2-甲基辛酸、3-甲基辛酸、4-甲基辛酸、5-甲基辛酸、6-甲基辛酸、7-甲基辛酸、2,2-二甲基庚酸、2,3-二甲基庚酸、2,4-二甲基庚酸、2,5-二甲基庚酸、2,6-二甲基庚酸、3,3-二甲基庚酸、3,4-二甲基庚酸、3,5-二甲基庚酸、3,6-二甲基庚酸、4,4-二甲基庚酸、4,5-二甲基庚酸、4,6-二甲基庚酸、5,5-二甲基庚酸、5,6-二甲基庚酸、6,6-二甲基庚酸、2-甲基-2-乙基己酸、2-甲基-3-乙基己酸、2-甲基-4-乙基己酸、3-甲基-2-乙基己酸、3-甲基-3-乙基己酸、3-甲基-4-乙基己酸、4-甲基-2-乙基己酸、4-甲基-3-乙基己酸、4-甲基-4-乙基己酸、5-甲基-2-乙基己酸、5-甲基-3-乙基己酸、5-甲基-4-乙基己酸、2-乙基庚酸、3-甲基辛酸、3,5,5-三甲基己酸、2-乙基-2,3,3-三甲基丁酸、2,2,4,4-四甲基戊酸、2,2,3,3-四甲基戊酸、2,2,3,4-四甲基戊酸、2,2-二异丙基丙酸等。脂肪酸也可以是与选自这些酸中的一种或两种以上的脂肪酸形成的酯。

[0107] 构成酯的多元醇既可以是一种,也可以是两种以上的混合物。另外,构成酯的脂肪酸既可以是单一成分,也可以是与两种以上的脂肪酸形成的酯。而且,脂肪酸既可以分别是

一种,也可以是两种以上的混合物。另外,多元醇酯油也可具有游离的羟基。

[0108] 作为具体的多元醇酯油,更优选新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二-(三羟甲基丙烷)、三-(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二-(季戊四醇)、三-(季戊四醇)等受阻醇(日文:ヒンダードアルコール)的酯,进一步优选新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷和季戊四醇、二-(季戊四醇)的酯,优选新戊二醇、三甲基丙烷、季戊四醇、二-(季戊四醇)等与碳数2~20的脂肪酸的酯。

[0109] 构成这种多元醇脂肪酸酯的脂肪酸中,脂肪酸可以仅为具有直链烷基的脂肪酸,也可选自具有支链结构的脂肪酸。还可以是直链和支链脂肪酸的混合酯。进一步,也可使用选自上述脂肪酸中的两种以上作为构成酯的脂肪酸。

[0110] 作为具体示例,在直链和支链脂肪酸的混合酯的情况下,具有直链的碳数4~6的脂肪酸和具有支链的碳数7~9的脂肪酸的摩尔比为15:85~90:10,优选为15:85~85:15,更优选为20:80~80:20,进一步优选为25:75~75:25,最优选为30:70~70:30。另外,构成多元醇脂肪酸酯的脂肪酸的总量中具有直链的碳数4~6的脂肪酸和具有支链的碳数7~9的脂肪酸的总计比例在20摩尔%以上。关于脂肪酸的组成,应当从同时具有与工作介质充分的相容性和作为冷冻机油的必要的粘度的角度考虑来进行选择。另外,此处所述的脂肪酸的比例是以构成冷冻机油所含的多元醇脂肪酸酯的脂肪酸总量为基准的值。

[0111] (复合酯油)

[0112] 复合酯油是指脂肪酸以及二元酸与一元醇以及多元醇的酯。作为脂肪酸、二元酸、一元醇、多元醇,能够使用与上述相同的成分。

[0113] 作为脂肪酸,可例举在上述多元醇酯的脂肪酸中示例的成分。

[0114] 作为二元酸,可例举乙二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。

[0115] 作为多元醇,可例举作为上述多元醇酯的多元醇进行了示例的成分。复合酯是这些脂肪酸、二元酸、多元醇的酯,既可以各自为单一成分,也可以是由多种成分构成的酯。

[0116] (多元醇碳酸酯油)

[0117] 多元醇碳酸酯油是指碳酸与多元醇的酯。

[0118] 作为多元醇,可例举与上述相同的二醇和多元醇。

[0119] 另外,作为多元醇碳酸酯油,也可以是环状亚烷基碳酸酯的开环聚合物。

[0120] (醚类冷冻机油)

[0121] 作为醚类冷冻机油,可例举聚乙烯基醚油和聚氧化烯油等。

[0122] (聚乙烯基醚油)

[0123] 作为聚乙烯基醚油,可例举乙烯基醚单体的聚合物,乙烯基醚单体和具有烯炔性双键的烃单体的共聚物,具有烯炔性双键和聚氧化烯链的单体与乙烯基醚单体的共聚物等。

[0124] 聚乙烯基醚油的碳/氧摩尔比在2以上7.5以下,优选在2.5以上5.8以下。碳/氧摩尔比低于该范围则吸湿性变高,超过该范围则相容性降低。另外,聚乙烯基醚的重均分子量较好在200以上3000以下,更好是在500以上1500以下。40℃时运动粘度优选1~750mm²/s,更优选1~400mm²/s。另外,100℃时运动粘度优选1~100mm²/s,更优选1~50mm²/s。

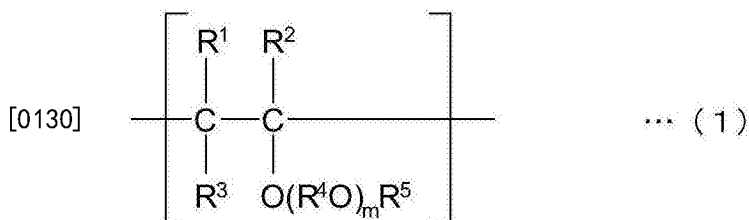
[0125] • 聚乙烯基醚的结构

[0126] 乙烯基醚单体可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。作为具有烯烃性双键的烃单体,可例举乙烯、丙烯、各种丁烯、各种戊烯、各种己烯、各种庚烯、各种辛烯、二异丁烯、三异丁烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、各种烷基取代苯乙烯等。具有烯烃性双键的烃单体可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0127] 聚乙烯基醚共聚物可以是嵌段共聚物或无规共聚物中的任一种。聚乙烯基醚油可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0128] 优选使用的聚乙烯基醚油具有下述通式(1)所示的结构单元。

[0129] [化1]



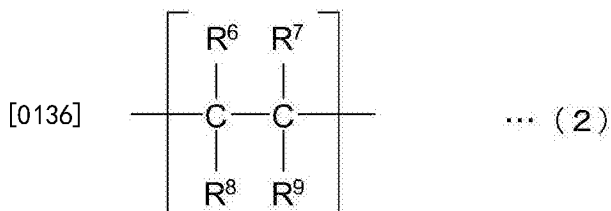
[0131] (式中, R^1 、 R^2 以及 R^3 既可相同也可不同,分别表示氢原子或碳数1~8的烃基, R^4 表示碳数1~10的二价烃基或碳数2~20的含有二价醚键氧的烃基, R^5 表示碳数1~20的烃基, m 是使上述聚乙烯基醚中 m 的平均值为0~10的数, R^1 ~ R^5 的结构单元可分别相同或不同,一种结构单元中 m 为2以上的情况下,多个 R^4O 可相同或不同。)

[0132] 上述通式(1)中, R^1 、 R^2 以及 R^3 中至少一个为氢原子,特别优选均为氢原子。通式(1)中优选 m 在0以上10以下,特别优选在0以上5以下,进一步优选为0。通式(1)中 R^5 表示碳数1~20的烃基。作为该烃基,具体是指甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基等烷基、环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种二甲基环己基等环烷基、苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、各种二甲基苯基等芳基、苄基、各种苯乙基、各种甲基苄基等芳基烷基。可例举烷基、环烷基、苯基、芳基、芳基烷基等,优选烷基,特别优选碳数1以上5以下的烷基。

[0133] 本实施方式中的聚乙烯基醚油可以是与通式(1)所示的结构单元相同的均聚物,也可以是由两种以上的结构单元构成的共聚物。共聚物可以是嵌段共聚物或无规共聚物中的任一种。

[0134] 本实施方式中的聚乙烯基醚油可以仅由上述通式(1)所示的结构单元构成,也可以是还含有下述通式(2)所示的结构单元的共聚物。这种情况下,共聚物可以是嵌段共聚物或无规共聚物中的任一种。

[0135] [化2]

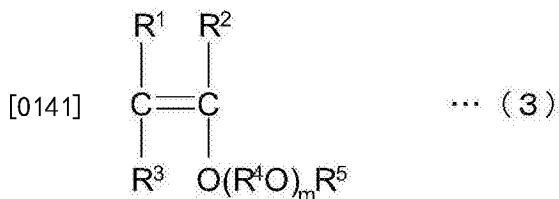


[0137] (式中, R^6 ~ R^9 可各自相同或不同,分别表示氢原子或碳数1~20的烃基。)

[0138] (聚乙烯基醚单体)

[0139] 作为聚乙烯基醚类单体可例举下述通式(3)的化合物。

[0140] [化3]



[0142] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 m 分别与通式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 m 表示相同的定义内容。)

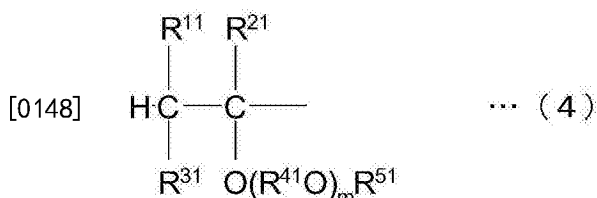
[0143] 具有与上述聚乙烯基醚类化合物对应的各种化合物,例如可例举乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基正丙基醚、乙烯基异丙基醚、乙烯基正丁基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基仲丁基醚、乙烯基叔丁基醚、乙烯基正戊基醚、乙烯基正己基醚、乙烯基-2-甲氧基乙基醚、乙烯基-2-乙氧基乙基醚、乙烯基-2-甲氧基-1-甲基乙基醚、乙烯基-2-甲氧基-丙基醚、乙烯基-3,6-二氧杂庚基醚、乙烯基-3,6,9-三氧杂癸基醚、乙烯基-1,4-二甲基-3,6-二氧杂庚基醚、乙烯基-1,4,7-三甲基-3,6,9-三氧杂癸基醚、乙烯基-2,6-二氧杂-4-庚基醚、乙烯基-2,6,9-三氧杂-4-癸基醚、1-甲氧基丙烯、1-乙氧基丙烯、1-正丙氧基丙烯、1-异丙氧基丙烯、1-正丁氧基丙烯、1-异丁氧基丙烯、1-仲丁氧基丙烯、1-叔丁氧基丙烯、2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯、2-正丙氧基丙烯、2-异丙氧基丙烯、2-正丁氧基丙烯、2-异丁氧基丙烯、2-仲丁氧基丙烯、2-叔丁氧基丙烯、1-甲氧基-1-丁烯、1-乙氧基-1-丁烯、1-正丙氧基-1-丁烯、1-异丙氧基-1-丁烯、1-正丁氧基-1-丁烯、1-异丁氧基-1-丁烯、1-仲丁氧基-1-丁烯、1-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-1-丁烯、2-乙氧基-1-丁烯、2-正丙氧基-1-丁烯、2-异丙氧基-1-丁烯、2-正丁氧基-1-丁烯、2-异丁氧基-1-丁烯、2-仲丁氧基-1-丁烯、2-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-2-丁烯、2-乙氧基-2-丁烯、2-正丙氧基-2-丁烯、2-异丙氧基-2-丁烯、2-正丁氧基-2-丁烯、2-异丁氧基-2-丁烯、2-仲丁氧基-2-丁烯、2-叔丁氧基-2-丁烯等。这些乙烯基醚类单体能够通过公知的方法制造。

[0144] • 聚乙烯基醚的末端

[0145] 本发明的热循环系统用组合物中作为冷冻机油使用的具有上述通式(1)所示的结构单元的聚乙烯基醚类化合物的末端能够通过本公开所示例的方法和公知的方法转换为所需的结构。作为转换基团,可例举饱和烃、醚、醇、酮、酰胺、硝基等。

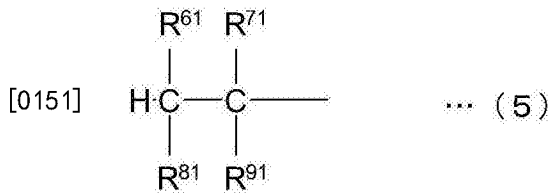
[0146] 本发明的热循环系统用组合物中作为冷冻机油使用的聚乙烯基醚类化合物较好是具有下述末端结构。

[0147] [化4]

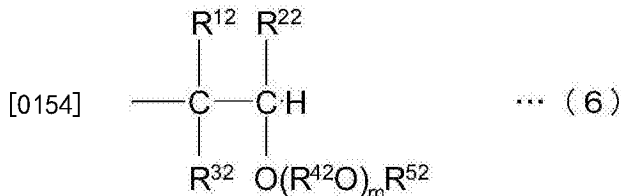


[0149] (式中, R^{11} 、 R^{21} 以及 R^{31} 既可相同也可不同,它们分别表示氢原子或碳数1~8的烷基, R^{41} 表示碳数1~10的二价烷基或碳数2~20的含有二价醚键氧的烷基, R^{51} 表示碳数1~20的烷基, m 是聚乙烯基醚中 m 的平均值为0~10的数, m 为2以上的情况下,多个 R^{41}O 可相同或不同。)

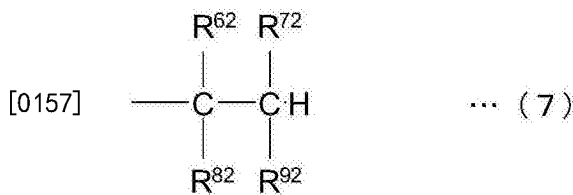
[0150] [化5]

[0152] (式中, R^{61} 、 R^{71} 、 R^{81} 和 R^{91} 可各自相同或不同,分别表示氢原子或碳数1~20的烃基。)

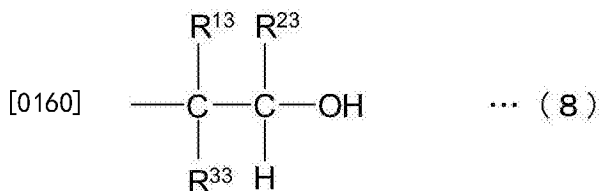
[0153] [化6]

[0155] (式中, R^{12} 、 R^{22} 以及 R^{32} 既可相同也可不同,它们分别表示氢原子或碳数1~8的烃基, R^{42} 表示碳数1~10的二价烃基或含有碳数2~20的二价醚键氧的烃基, R^{52} 表示碳数1~20的烃基, m 是聚乙烯基醚中使 m 的平均值为0~10的数, m 为2以上的情况下,多个 R^{42}O 可相同或不同。)

[0156] [化7]

[0158] (式中, R^{62} 、 R^{72} 、 R^{82} 和 R^{92} 可各自相同或不同,分别表示氢原子或碳数1~20的烃基。)

[0159] [化8]

[0161] (式中, R^{13} 、 R^{23} 和 R^{33} 可各自相同或不同,分别表示氢原子或碳数1~8的烃基。)

[0162] (聚乙烯基醚油的制法)

[0163] 本实施方式的聚乙烯基醚油能通过对上述单体进行自由基聚合、阳离子聚合、辐射聚合等来制造。聚合反应结束后,根据需要可通过通常的分离·纯化方法得到作为目的的具有通式(1)所示的结构单元的聚乙烯基醚类化合物。

[0164] (聚氧化烯油)

[0165] 作为聚氧化烯油,可例举通过以水或含羟基化合物为引发剂将碳数2~4的烯化氧(环氧乙烷、环氧丙烷等)聚合的方法而得的聚氧化烯化合物。另外,也可以是将聚氧化烯化合物的羟基进行醚化或酯化而得的化合物。聚氧化烯油中的氧化烯单元在一分子中既可以相同,也可以含有两种以上的氧化烯单元。优选在一分子中至少含有氧化丙烯单元。

[0166] 作为具体的聚氧化烯油,例如可例举下述通式(9)所示的化合物。

[0167] $\text{R}^{101}-[(\text{OR}^{102})_k-\text{OR}^{103}]_1 \quad \dots (9)$

[0168] (式中, R^{101} 是氢原子、碳数1~10的烷基、碳数2~10的酰基或具有2~6个结合部的碳数1~10的脂肪族烃基, R^{102} 是碳数2~4的亚烷基, R^{103} 是氢原子、碳数1~10的烷基或碳数2~10的酰基, l 是1~6的整数, k 是使 $k \times l$ 的平均值为6~80的数。)

[0169] 上述通式(9)中, R^{101} 、 R^{103} 中的烷基可以是直链状、支链状或环状中的任一种。作为该烷基的具体示例, 可例举甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基、环戊基、环己基等。如果该烷基的碳数超过10, 则与工作介质的相容性降低, 存在产生相分离的情况。优选的烷基碳数为1~6。

[0170] 另外, R^{101} 、 R^{103} 中的该酰基的烷基部分可以是直链状、支链状或环状中的任一种。作为该酰基的烷基部分的具体示例, 同样可例举作为上述烷基的具体示例而例举的碳数1~9的各种基。如果该酰基的碳数超过10, 则与工作介质的相容性降低, 存在产生相分离的情况。优选的酰基碳数为2~6。

[0171] R^{101} 以及 R^{103} 均为烷基或酰基时, R^{101} 和 R^{103} 既可相同也可不同。

[0172] 进一步, l 在2以上时, 一分子中的多个 R^{103} 既可相同也可不同。

[0173] R^{101} 为具有2~6个结合部位的碳数1~10的脂肪族烃基时, 该脂肪族烃基既可以是链状, 也可以是环状。作为具有2个结合部位的脂肪族烃基, 例如可例举亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚环戊基、亚环己基等。另外, 作为具有3~6个结合部位的脂肪族烃基, 例如可例举从三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨糖醇; 1,2,3-三羟基环己烷; 1,3,5-三羟基环己烷等多元醇除去羟基后的残基。

[0174] 如果该脂肪族烃基的碳数超过10, 则与工作介质的相容性降低, 存在产生相分离的情况。优选的碳数为2~6。

[0175] 上述通式(9)中的 R^{102} 是碳数2~4的亚烷基, 作为重复单元的氧化烯基可例举氧化乙烯基、氧化丙烯基、氧化丁烯基。一分子中氧化烯基既可以相同, 也可以含有2种以上的氧化烯基, 优选一分子中至少含有氧化丙烯单元, 特别优选氧化烯单元中含有50摩尔%以上的氧化丙烯单元。

[0176] 上述通式(9)中的 l 是1~6的整数, 根据 R^{101} 的结合部位的个数来确定。例如, R^{101} 为烷基或酰基时, l 为1, R^{101} 为具有2、3、4、5以及6个结合部位的脂肪族烃基时, l 分别为2、3、4、5以及6。优选 l 为1或2。另外, k 是使 $k \times l$ 的平均值为6~80的数, $k \times l$ 的平均值如果脱离上述范围, 则无法充分实现本发明的目的。

[0177] 聚氧化烯油的结构, 从经济性和所述效果的方面考虑, 优选下述通式(10)所示的聚氧化丙烯基二醇二甲基醚以及下述通式(11)所示的聚(氧化乙烯/氧化丙烯)二醇二甲基醚, 另外, 从经济性等方面考虑, 优选下述通式(12)所示的聚氧化丙烯基二醇单丁醚、进一步下述通式(13)所示的聚氧化丙烯基二醇单甲基醚、下述通式(14)所示的聚(氧化乙烯/氧化丙烯)二醇单甲基醚、下述通式(15)所示的聚(氧化乙烯/氧化丙烯)二醇单丁醚、下述通式(16)所示的聚氧化丙烯基二醇二乙酸酯。

[0178] $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_h-\text{CH}_3 \quad \cdots (10)$

[0179] (式中, h 表示6~80的数。)

[0180] $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_j-\text{CH}_3 \quad \cdots (11)$

[0181] (式中, i 以及 j 分别为1以上且 i 和 j 合计为6~80。)

[0182] $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_h-\text{H} \quad \cdots (12)$

[0183] (式中,h表示6~80的数。)

[0184] $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_h-\text{H} \cdots (13)$

[0185] (式中,h表示6~80的数。)

[0186] $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_j-\text{H} \cdots (14)$

[0187] (式中,i以及j分别为1以上且i和j合计为6~80。)

[0188] $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_j-\text{H} \cdots (15)$

[0189] (式中,i以及j分别为1以上且i和j合计为6~80。)

[0190] $\text{CH}_3\text{COO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_h-\text{COCH}_3 \cdots (16)$

[0191] (式中,h表示6~80的数。)

[0192] 该聚氧化烯油可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0193] 上述通式(9)所示的聚氧化烯油的40℃时运动粘度优选1~750mm²/s,更优选1~400mm²/s。另外,100℃时运动粘度优选1~100mm²/s,更优选1~50mm²/s。

[0194] <烃类冷冻机油>

[0195] 作为烃类冷冻机油,能够使用烷基苯。

[0196] 作为烷基苯,能够使用将丙烯聚合物和苯作为原料并将氟化氢等作为催化剂而合成的支链烷基苯,或使用将正石蜡和苯作为原料并使用同一催化剂而合成的直链烷基苯。从具有作为润滑油基油的合适的粘度的角度考虑,烷基的碳数优选1~30,更优选4~20。另外,为了利用烷基的碳数使粘度落入设定范围内,一分子烷基苯所具有的烷基的数量优选为1~4,更优选为1~3。

[0197] 进一步,需要使冷冻机油和工作介质在热循环体系内共同循环。虽然最优选冷冻机油溶解于工作介质的状态,但是如果选择能够在热循环体系内使冷冻机油与工作介质共同循环的工作介质,则能够使用溶解性低的冷冻机油作为本发明的冷冻机油组合物。为了使冷冻机油在热循环体系内循环,要求冷冻机油的运动粘度小。本发明中,烷基苯的40℃时运动粘度优选为1~50mm²/s,特别优选为1~25mm²/s。

[0198] 这些冷冻机油可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0199] 热循环系统用组合物中冷冻机油的含量为不显著降低本发明的效果的范围即可,相对于工作介质100质量份,优选10~100质量份,更优选20~50质量份。

[0200] <其他任意成分>

[0201] 在不损害本发明效果的范围,热循环系统用组合物可含有其他公知的任意成分。进一步,作为这种任意成分,例如可例举泄露检测物质,作为该任意含有的泄露检测物质,可例举紫外线荧光染料、臭味气体和臭味遮蔽剂等。

[0202] 作为紫外线荧光染料,可例举美国专利第4249412号说明书、日本专利特表平10-502737号公报、日本专利特表2007-511645号公报、日本专利特表2008-500437号公报、日本专利特表2008-531836号公报记载的紫外线荧光染料等与以往的由卤化烃构成的工作介质共同用于热循环系统的公知的紫外线荧光染料。

[0203] 作为臭味遮蔽剂,可例举日本专利特表2008-500437号公报、日本专利特表2008-531836号公报记载的臭味遮蔽剂等与以往的由卤化烃构成的工作介质共同用于热循环系统的公知的香料。

[0204] 使用泄露检测物质时,也可使用提高泄露检测物质在工作介质中的溶解性的增溶

剂。

[0205] 作为增溶剂,可例举日本专利特表2007-511645号公报、日本专利特表2008-500437号公报、日本专利特表2008-531836号公报记载的增溶剂等。

[0206] 热循环系统用组合中泄漏检测物质的含量为不显著降低本发明的效果的范围即可,相对于工作介质100质量份,优选在2质量份以下,更优选在0.5质量份以下。

[0207] [热循环系统]

[0208] 本发明的热循环系统是使用本发明的热循环系统用组合物的系统。本发明的热循环系统既可以是利用由冷凝器而得的温热的热泵系统,也可以是利用由蒸发器而得的冷热的冷冻循环系统。

[0209] 作为本发明热循环系统,具体可例举冷冻·冷藏机器、空调机器、发电系统、热输送装置以及二次冷却机等。其中,因为本发明的热循环系统在更高温的工作环境下也能高效地发挥热循环性能,所以优选作为多设置于室外等的空调机器使用。另外,本发明的热循环系统优选作为冷冻·冷藏机器使用。

[0210] 作为空调机器,具体可例举室内空调、组合式空调(店铺用组合式空调、建筑物用组合式空调、设备用组合式空调等)、燃气机热泵、列车空调装置、汽车用空调装置等。

[0211] 作为冷冻·冷藏机器,具体可例举陈列柜(内置型陈列柜、独立式陈列柜等)、商用冷冻·冷藏库、自动售货机和制冰机等。

[0212] 作为发电系统,优选利用兰金循环(日文:ランキンサイクル)系统的发电系统。

[0213] 作为发电系统,具体可例举在蒸发器中利用地热能、太阳热、50~200℃左右的中~高温范围范围的废热等加热工作介质、用膨胀机将高温高压状态的蒸汽状的工作介质绝热膨胀,利用通过该绝热膨胀产生的功来驱动发电机进行发电的系统。

[0214] 另外,本发明的热循环系统也可以是热输送装置。作为热输送装置,优选潜热输送装置。

[0215] 作为潜热输送装置,可例举利用封入装置内的工作介质的蒸发、沸腾、冷凝等现象而进行潜热输送的热管以及两相密闭型热虹吸装置。热管适用于半导体元件和电子设备的发热部的冷却装置等相对小型的冷却装置。两相密闭型热虹吸由于不需要毛细结构(日文:ウイング)而结构简单,因此广泛用于气体-气体型热交换器、促进道路的雪融化以及防冻等。

[0216] 以下,作为本发明的实施方式的热循环系统的一个示例,针对冷冻循环系统,将上述大致说明的图1中的结构示意图所示的冷冻循环系统10作为示例进行说明。冷冻循环系统是指利用由蒸发器而得的冷热的系统。

[0217] 图1所示的冷冻循环系统10是大致由以下部分构成的系统:将工作介质蒸汽A压缩成高温高压的工作介质蒸汽B的压缩机11,将由压缩机11排出的工作介质蒸汽B冷却、液化成低温高压的工作介质C的冷凝器12,使从冷凝器12排出的工作介质C膨胀成低温低压的工作介质D的膨胀阀13,将从膨胀阀13排出的工作介质D加热成高温低压的工作介质蒸汽A的蒸发器14,向蒸发器14供给负荷流体E的泵15,向冷凝器12供给流体F的泵16。

[0218] 在冷冻循环系统10中,重复以下的(i)~(iv)的循环。

[0219] (i) 使用压缩机11将从蒸发器14排出的工作介质蒸汽A压缩成高温高压的工作介质蒸汽B(以下称作“AB过程”)。

[0220] (ii) 在冷凝器12中利用流体F将从压缩机11排出的工作介质蒸汽B冷却、液化成低

温高压的工作介质C。此时,流体F被加热成流体F',从冷凝器12排出(以下称作“BC过程”)。

[0221] (iii) 使用膨胀阀13将从冷凝器12排出的工作介质C膨胀成低温低压的工作介质D(以下称作“CD过程”)。

[0222] (iv) 在蒸发器14中利用负荷流体E将从膨胀阀13排出的工作介质D加热成高温低压的工作介质蒸汽A。此时,负荷流体E被冷却成负荷流体E',从蒸发器14排出(以下称作“DA过程”)。

[0223] 冷冻循环系统10是由绝热·等熵变化、等焓变化以及等压变化构成的循环系统。如果将工作介质的状态变化记录在图2所示的压力-焓线(曲线)图上,则能够表示成以A、B、C、D为顶点的梯形。

[0224] AB过程是在压缩机11中进行绝热压缩、使高温低压的工作介质蒸汽A成为高温高压的工作介质蒸汽B的过程,在图2中由AB线表示。

[0225] BC过程是在冷凝器12中进行等压冷却、使高温高压的工作介质蒸汽B成为低温高压的工作介质C的过程,在图2中由BC线表示。此时的压力为冷凝压力。压力-焓线与BC线的交叉点中,高焓值一侧的交叉点 T_1 为冷凝温度,低焓值一侧的交叉点 T_2 为冷凝沸点温度。此处,混合介质是作为HF0-1132与其他工作介质的混合介质的非共沸混合介质的情况下,温度梯度以 T_1 和 T_2 的差值表示。

[0226] CD过程是在膨胀阀13中进行等焓膨胀、使低温高压的工作介质C成为低温低压的工作介质D的过程,在图2中由CD线表示。另外,如果用 T_3 表示低温高压的工作介质C的温度,则 T_2-T_3 为(i)~(iv)循环中工作介质的过冷却度(以下根据需要以“SC”表示)。

[0227] DA过程是在蒸发器14中进行等压加热、使低温低压的工作介质D恢复成高温低压的工作介质蒸汽A的过程,在图2中由DA线表示。此时的压力为蒸发压力。压力-焓线与DA线的交叉点中高焓值一侧的交叉点 T_6 为蒸发温度。如果用 T_7 表示工作介质蒸汽A的温度,则 T_7-T_6 为(i)~(iv)循环中工作介质的过热度(以下根据需要以“SH”表示)。另外, T_4 表示工作介质D的温度。

[0228] 此时,工作介质的循环性能可用例如工作介质的冷冻能力(以下根据需要以“Q”表示)和效率系数(以下根据需要以“COP”表示)来评价。如果使用工作介质的A(蒸发后、高温低压)、B(压缩后、高温高压)、C(冷凝后、低温高压)、D(膨胀后、低温低压)的各状态中的各焓值 h_A 、 h_B 、 h_C 、 h_D ,则能够由下式(A)、(B)分别求出工作介质的Q和COP。

$$[0229] \quad Q = h_A - h_D \quad \cdots (A)$$

$$[0230] \quad COP = Q / \text{压缩功} = (h_A - h_D) / (h_B - h_A) \quad \cdots (B)$$

[0231] 另外,COP是指冷冻循环系统的效率,COP的值越高,表示能够以更小的输入,例如压缩机运转所需的电量,得到更大的输出,例如Q。

[0232] 另一方面,Q是指冷冻负荷流体的能力,Q越高,表示同一系统中能实现越多的功。换言之,具有较大的Q值时,表示能够以少量的工作介质得到目的性能,能够实现系统的小型化。

[0233] 使用本发明的热循环系统用工作介质的本发明的热循环系统,例如,图1所示的冷冻循环系统10与以往的空调机器等一般使用了R410A(HFC-32和HFC-125的质量比1:1的混合介质)的系统相比,在将温室效应系数抑制得显著更低的同时,能够将Q和COP同时设定为高水平,即与R410A同等或更高的水平。

[0234] 进一步,也可以实现将所用的热循环系统用组合物含有的工作介质的温度梯度抑制在一定值以下的组成,这种情况下,能够将从压力容器向冷冻空调机器填充时的组成变化和冷冻空调机器发生制冷剂泄露时冷冻空调机器内的制冷剂组成的变化抑制在低水平。另外,如果利用本发明的热循环系统用组合物,则能够提高其含有的工作介质所含有的HFO-1132的润滑特性,由此,使用了该组合物的热循环系统相比以往更能维持工作介质的高效的循环状态,系统能够稳定地运行。

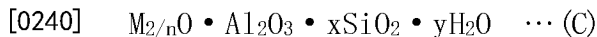
[0235] 另外,热循环系统在运转时,为了避免由水分的混入、氧等非冷凝性气体的混入而产生的不良情况,较好是设置抑制这些物质混入的元件。

[0236] 热循环系统内如果混入水分,则特别在低温使用时可能产生问题。例如,产生如下问题:毛细管内结冰、工作介质和冷冻机油的水解、由循环过程中产生的酸成分导致材料劣化、污染物的产生等。特别地,在冷冻机油为聚氧化烯油、多元醇酯油等的情况下,吸湿性极高,另外容易发生水解反应,作为冷冻机油的特性降低,是损害压缩机的长期可靠性的主要原因。因此,为了抑制冷冻机油的水解,需要控制热循环系统内的水分浓度。

[0237] 作为控制热循环系统内的水分浓度的方法,可例举使用干燥剂(硅胶、活性氧化铝、沸石等)等水分除去手段的方法。从脱水效率方面考虑,优选干燥剂与液态的热循环系统用组合物接触。例如,优选在冷凝器12的出口或蒸发器14的入口配置干燥剂,与热循环系统用组合物接触。

[0238] 作为干燥剂,从干燥剂与热循环系统用组合物的化学反应性、干燥剂的吸湿能力的方面考虑,优选沸石类干燥剂。

[0239] 作为沸石类干燥剂,在使用与以往的矿物类冷冻机油相比吸湿量高的冷冻机油的情况下,从吸湿能力优良的观点出发,优选以下式(C)所示的化合物为主成分的沸石类干燥剂。



[0241] 其中,M是Na、K等1族元素或Ca等2族元素,n是M的原子价,x和y是取决于结晶构造的值。通过改变M能够调整细孔径。

[0242] 在选定干燥剂时,细孔径以及破坏强度是重要的。

[0243] 使用具有比热循环系统用组合物所含的工作介质和冷冻机油的分子直径更大的细孔径的干燥剂时,工作介质和冷冻机油吸附在干燥剂中,作为结果,工作介质和冷冻机油与干燥剂产生化学反应,生成非凝聚性气体,产生干燥剂的强度降低、吸附能力降低等不期望的现象。

[0244] 因此,作为干燥剂,优选使用细孔径小的沸石类干燥剂。特别优选细孔径为3.5埃以下的钠·钾A型合成沸石。通过使用具有比工作介质和冷冻机油的分子直径更小的细孔径的钠·钾A型合成沸石,不发生工作介质的吸附,能够选择性地仅吸附除去热循环系统内的水分。换言之,工作介质和冷冻机油不易吸附于干燥剂,因此热分解难以产生,作为结果,能够抑制构成热循环系统的材料的劣化和污染的产生。

[0245] 沸石类干燥剂的尺寸如果过小,则导致热循环系统的阀和配管细部的阻塞,如果过大则干燥能力降低,因此优选约0.5~5mm。作为形状,优选颗粒状或圆筒状。

[0246] 沸石类干燥剂能够通过粘合剂(膨润土等)将粉末状的沸石固化而形成任意的形状。只要沸石类干燥剂为主要成分,则也可组合使用其他干燥剂(硅胶、活性氧化铝等)。

[0247] 沸石类干燥剂相对于热循环系统用组合物的使用比例无特别限制。

[0248] 进一步,如果热循环系统内混入非冷凝性气体,则导致冷凝器和蒸发器中热传导的不良和工作压力上升的负面影响,因此需要极力抑制其混入。特别地,作为非冷凝性气体之一的氧气与工作介质和冷冻机油反应,促进分解。

[0249] 非冷凝性气体浓度在工作介质的气相部中,以相对于工作介质的容积比例计优选为1.5体积%以下,特别优选0.5体积%以下。

[0250] 以上说明的本发明的热循环系统通过使用本发明的工作介质,润滑特性良好、在抑制对全球变暖的影响并能够获得充分实用化的循环性能的同时,也几乎不产生与温度梯度有关的问题。

[0251] 实施例

[0252] 以下,参照实施例(例1~120)、以往例(例121~124)和比较例(例125~154)进一步对本发明进行详细说明。各例中,通过表2~5所示的组合制造了将工作介质50g与冷冻机油50g混合并溶解而得的热循环系统用组合物。因此,本例中热循环系统用组合物由50质量%的工作介质和50质量%的冷冻机油构成。

[0253] 此处,使用以下所示的成分作为工作介质和冷冻机油。

[0254] 工作介质1~30的组成(质量比)示于表2。另外,表2中“HF0-1132”是指HF0-1132(E)与HF0-1132(Z)的等量混合物。

[0255] 另外,工作介质31是R410A(HFC-32与HFC-125的质量比为50/50的近似共沸混合介质)。

[0256] [表2]

工作介质 编号	工作介质组成						
	HFO- 1132	HFO- 1132(E)	HFO- 1132(Z)	HFO- 1234yf	HFC- 32	HFC- 134a	HFC- 152a
1	100	—	—	—	—	—	—
2	20	—	—	—	80	—	—
3	40	—	—	—	60	—	—
4	50	—	—	—	50	—	—
5	60	—	—	—	40	—	—
6	80	—	—	—	20	—	—
7	30	—	—	30	40	—	—
8	50	—	—	—	—	50	—
9	50	—	—	50	—	—	—
10	50	—	—	—	—	—	50
11	—	100	—	—	—	—	—
12	—	20	—	—	80	—	—
13	—	40	—	—	60	—	—
14	—	50	—	—	50	—	—
15	—	60	—	—	40	—	—
16	—	80	—	—	20	—	—
17	—	30	—	30	40	—	—
18	—	50	—	—	—	50	—
19	—	50	—	50	—	—	—
20	—	50	—	—	—	—	50
21	—	—	100	—	—	—	—
22	—	—	20	—	80	—	—
23	—	—	40	—	60	—	—
24	—	—	50	—	50	—	—
25	—	—	60	—	40	—	—
26	—	—	80	—	20	—	—
27	—	—	30	30	40	—	—
28	—	—	50	—	—	50	—
29	—	—	50	50	—	—	—
30	—	—	50	—	—	—	50

[0257]

[0258] 冷冻机油A:以多元醇酯油为主成分的冷冻机油(商品名:Ze-GLES RB-68, JX日矿日石能源株式会社(JX日鉱日石エネルギー株式会社)制品)

[0259] 冷冻机油B:以聚乙烯基醚油为主成分的冷冻机油(商品名:ダフニーハーメチックオイルFVC68D, 出光兴产株式会社(出光興産株式会社)制品)

[0260] 冷冻机油C:以聚氧化烯油为主成分的冷冻机油(商品名:ND-8、电装株式会社(株式会社デンソー)制品)

[0261] 冷冻机油D:以烷基苯为主成分的冷冻机油(商品名:アトモスN22、JX日矿日石能源株式会社制品;40℃时运动粘度为21.5mm²/s)

[0262] 冷冻机油E:环烷类高级冷冻机油(商品名:スニソ4GS, 出光兴产株式会社制品)

[0263] (冷冻机油的循环状态)

[0264] 向图1所示的热循环系统10中加入由各例而得的热循环系统用组合物,使热循环系统连续运行。为了评价热循环系统用组合物的循环状态,将热循环系统中从蒸发器14到压缩机11的流通通路的一部分设置为玻璃配管。通过该配管观察内部,评价了热循环系统内的热循环系统用组合物的循环状态。循环状态按照以下标准以目视进行了评价。

[0265] ○:能够确认到冷冻机油的循环;△:可观察到冷冻机油的循环,但是循环量不充分;×:未能够确认到冷冻机油的循环。

[0266] 其结果一并示于表3~6。由该结果能够确认例1~120的热循环系统用组合物中的所有冷冻机油的循环均为良好,是与以往技术的例121~124所示的R410A同等的结果。另一方面,使用了冷冻机油5的例125~154在玻璃管的观察中未观察到冷冻机油的循环,未能得到作为热循环系统用组合物所需的性能。

[0267] [稳定性试验]

[0268] 对循环状态良好的例1~124的热循环系统用组合物按照JIS K 2211记载的“制冷剂和冷冻机油的化学稳定性的试验方法(高压釜)”实施了稳定性试验。

[0269] 在内部具有150ml的玻璃筒的200ml的不锈钢制的耐压容器中分别投入例1~124的热循环系统用组合物,进一步向同一耐压容器中加入铁、铜以及铝的试验片,然后密闭。接着于175℃下将密闭的耐压容器在恒温槽(パーフェクトオーブン(Perfect Oven) PHH-202)中保存14天,按下述方式实施了工作介质的酸成分含量测定、冷冻机油的色调观察以及催化剂的外观变化观察。

[0270] 另外,使用以下金属片作为催化剂。

[0271] a) 铁通用冷轧钢板(JIS G3141中规定的钢板、记号种类SPCC-SB)的试验片、30mm×25mm×厚3.2mm

[0272] b) 铜精炼铜(JIS H3100中规定的铜、合金编号C1100、记号C1100P)的试验片、30mm×25mm×厚2mm

[0273] c) 铝纯铝(JIS H4000中规定的铝、合金编号1050、记号A1050P)的试验片、30mm×25mm×厚2mm

[0274] (酸成分含量的测定)

[0275] 按照JIS K1560(HFC-134a)实施了试验后的工作介质的酸成分含量的测定。

[0276] 静置试验后的耐压容器,直至温度达到室温。

[0277] 分别将100ml纯水加入4个吸收瓶,准备了以导管连接并沿直线排列的4个吸收瓶。

[0278] 将恢复至室温的耐压容器与加入了纯水并连接在一起的吸收瓶相连,缓慢地打开耐压容器的阀,将制冷剂气体导入吸收瓶的水中,萃取了制冷剂气体中含有的酸成分。

[0279] 将第1瓶和第2瓶的萃取后的吸收瓶的水合并,向其中滴加1滴指示剂(BTB:溴麝香草酚蓝),使用1/100N-NaOH碱标准液进行了滴定。同时,将第3瓶和第4瓶的萃取后的吸收瓶的水合并,进行同样的滴定,作为测定空白。由这些测定值和测定空白的值求出了以HCl浓度表示的试验后的制冷剂中含有的酸成分。

[0280] (冷冻机油的色调)

[0281] 酸成分含量测定后,将抽出工作介质后的压力容器中残留的冷冻机油取出,按照ASTM-D156评价了冷冻机油的色调。此处,由于L值的数值越大则着色程度越大,因此数值越低越好。此处优选L3.5以下,更优选L3.0以下,进一步优选L2.5以下。

[0282] (催化剂的外观变化)

[0283] 催化剂的外观变化通过以目视确认上述试验后的催化剂金属的外观,按照以下标准进行了评价。

[0284] ○:无变化;×:无光泽或颜色变黑

[0285] 无光泽或颜色变黑时,表示上述稳定性试验导致了热循环系统用组合物的劣化。

[0286] [表3]

试 验 号	工作介质 编号	冷冻机油	循环状态	酸成分含量 [ppm]	色调	催化剂外观		
						Fe	Cu	Al
1	1	A	○	<1	L 2	○	○	○
2	1	B	○	<1	L 2	○	○	○
3	1	C	○	<1	L 3.5	○	○	○
4	1	D	○	<1	L 2	○	○	○
5	2	A	○	<1	L 3	○	○	○
6	2	B	○	<1	L 3	○	○	○
7	2	C	○	<1	L 2	○	○	○
8	2	D	○	<1	L 3	○	○	○
9	3	A	○	<1	L 2	○	○	○
10	3	B	○	<1	L 3	○	○	○
11	3	C	○	<1	L 2	○	○	○
12	3	D	○	<1	L 2	○	○	○
13	4	A	○	<1	L 3	○	○	○
14	4	B	○	<1	L 2	○	○	○
15	4	C	○	<1	L 2	○	○	○
16	4	D	○	<1	L 2	○	○	○
17	5	A	○	<1	L 3	○	○	○
18	5	B	○	<1	L 3	○	○	○
19	5	C	○	<1	L 2.5	○	○	○
20	5	D	○	<1	L 3	○	○	○
21	6	A	○	<1	L 3	○	○	○
22	6	B	○	<1	L 2	○	○	○
23	6	C	○	<1	L 2.5	○	○	○
24	6	D	○	<1	L 3	○	○	○
25	7	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
26	7	B	○	<1	L 2	○	○	○
27	7	C	○	<1	L 2	○	○	○
28	7	D	○	<1	L 2	○	○	○
29	8	A	○	<1	L 2	○	○	○
30	8	B	○	<1	L 3	○	○	○
31	8	C	○	<1	L 3	○	○	○
32	8	D	○	<1	L 2.5	○	○	○
33	9	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
34	9	B	○	<1	L 2	○	○	○
35	9	C	○	<1	L 2	○	○	○
36	9	D	○	<1	L 2	○	○	○
37	10	A	○	<1	L 2	○	○	○
38	10	B	○	<1	L 3	○	○	○
39	10	C	○	<1	L 3	○	○	○
40	10	D	○	<1	L 2.5	○	○	○

[0287]

[0288] [表4]

例 编号	工作介质 编号	冷冻机油	循环状态	酸成分含量 [ppm]	色调	催化剂外观		
						Fe	Cu	Al
41	11	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
42	11	B	○	<1	L 3	○	○	○
43	11	C	○	<1	L 3.5	○	○	○
44	11	D	○	<1	L 2.5	○	○	○
45	12	A	○	<1	L 2	○	○	○
46	12	B	○	<1	L 3	○	○	○
47	12	C	○	<1	L 2.5	○	○	○
48	12	D	○	<1	L 3	○	○	○
49	13	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
50	13	B	○	<1	L 2	○	○	○
51	13	C	○	<1	L 3	○	○	○
52	13	D	○	<1	L 2.5	○	○	○
53	14	A	○	<1	L 3	○	○	○
54	14	B	○	<1	L 2.5	○	○	○
55	14	C	○	<1	L 2	○	○	○
56	14	D	○	<1	L 2	○	○	○
57	15	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
58	15	B	○	<1	L 3	○	○	○
59	15	C	○	<1	L 2	○	○	○
60	15	D	○	<1	L 2.5	○	○	○
61	16	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
62	16	B	○	<1	L 3	○	○	○
63	16	C	○	<1	L 3	○	○	○
64	16	D	○	<1	L 2	○	○	○
65	17	A	○	<1	L 2	○	○	○
66	17	B	○	<1	L 3	○	○	○
67	17	C	○	<1	L 3	○	○	○
68	17	D	○	<1	L 2.5	○	○	○
69	18	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
70	18	B	○	<1	L 3	○	○	○
71	18	C	○	<1	L 2	○	○	○
72	18	D	○	<1	L 3	○	○	○
73	19	A	○	<1	L 3	○	○	○
74	19	B	○	<1	L 2.5	○	○	○
75	19	C	○	<1	L 2.5	○	○	○
76	19	D	○	<1	L 2	○	○	○
77	20	A	○	<1	L 3	○	○	○
78	20	B	○	<1	L 2	○	○	○
79	20	C	○	<1	L 3.5	○	○	○
80	20	D	○	<1	L 3	○	○	○

[0289]

[0290] [表5]

[0291]

例 编号	工作介质 编号	冷冻机油	循环状态	碳成分含量 [ppm]	色调	催化剂外观		
						Fe	Cu	Al
81	21	A	○	<1	L 2	○	○	○
82	21	B	○	<1	L 2.5	○	○	○
83	21	C	○	<1	L 3	○	○	○
84	21	D	○	<1	L 3	○	○	○
85	22	A	○	<1	L 3	○	○	○
86	22	B	○	<1	L 2	○	○	○
87	22	C	○	<1	L 2.5	○	○	○
88	22	D	○	<1	L 3	○	○	○
89	23	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
90	23	B	○	<1	L 2.5	○	○	○
91	23	C	○	<1	L 3.5	○	○	○
92	23	D	○	<1	L 2	○	○	○
93	24	A	○	<1	L 2	○	○	○
94	24	B	○	<1	L 2	○	○	○
95	24	C	○	<1	L 3	○	○	○
96	24	D	○	<1	L 2.5	○	○	○
97	25	A	○	<1	L 3	○	○	○
98	25	B	○	<1	L 2.5	○	○	○
99	25	C	○	<1	L 2	○	○	○
100	25	D	○	<1	L 2.5	○	○	○
101	26	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
102	26	B	○	<1	L 2.5	○	○	○
103	26	C	○	<1	L 2	○	○	○
104	26	D	○	<1	L 2	○	○	○
105	27	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
106	27	B	○	<1	L 2	○	○	○
107	27	C	○	<1	L 2.5	○	○	○
108	27	D	○	<1	L 3	○	○	○
109	28	A	○	<1	L 3	○	○	○
110	28	B	○	<1	L 3	○	○	○
111	28	C	○	<1	L 2.5	○	○	○
112	28	D	○	<1	L 2.5	○	○	○
113	29	A	○	<1	L 2.5	○	○	○
114	29	B	○	<1	L 3	○	○	○
115	29	C	○	<1	L 2	○	○	○
116	29	D	○	<1	L 2.5	○	○	○
117	30	A	○	<1	L 3	○	○	○
118	30	B	○	<1	L 2.5	○	○	○
119	30	C	○	<1	L 3	○	○	○
120	30	D	○	<1	L 3	○	○	○

[0292] [表6]

例 编号	工作介质 编号	冷冻机油	循环状态	酸成分含量 [ppm]	色调	催化剂外观		
						Fe	Cu	Al
121	31	A	○	<1	L3	○	○	○
122	31	B	○	<1	L3	○	○	○
123	31	C	○	<1	L2	○	○	○
124	31	D	○	<1	L2	○	○	○
125	1	E	x	-	-	-	-	-
126	2	E	x	-	-	-	-	-
127	3	E	x	-	-	-	-	-
128	4	E	x	-	-	-	-	-
129	5	E	x	-	-	-	-	-
130	6	E	x	-	-	-	-	-
131	7	E	x	-	-	-	-	-
132	8	E	x	-	-	-	-	-
133	9	E	x	-	-	-	-	-
134	10	E	x	-	-	-	-	-
135	11	E	x	-	-	-	-	-
136	12	E	x	-	-	-	-	-
137	13	E	x	-	-	-	-	-
138	14	E	x	-	-	-	-	-
139	15	E	x	-	-	-	-	-
140	16	E	x	-	-	-	-	-
141	17	E	x	-	-	-	-	-
142	18	E	x	-	-	-	-	-
143	19	E	x	-	-	-	-	-
144	20	E	x	-	-	-	-	-
145	21	E	x	-	-	-	-	-
146	22	E	x	-	-	-	-	-
147	23	E	x	-	-	-	-	-
148	24	E	x	-	-	-	-	-
149	25	E	x	-	-	-	-	-
150	26	E	x	-	-	-	-	-
151	27	E	x	-	-	-	-	-
152	28	E	x	-	-	-	-	-
153	29	E	x	-	-	-	-	-
154	30	E	x	-	-	-	-	-

[0293]

[0294] 由以上结果可知,作为本发明的实施例的例1~120中,所有的热循环系统用组合物均具有与以往技术的组合物同等的特性,适合作为热循环系统用组合物。

[0295] 产业上利用的可能性

[0296] 本发明的热循环系统用组合物以及使用了该组合物的热循环系统能够用于冷冻·冷藏机器(内置型陈列柜、独立式陈列柜、商用冷冻·冷藏库、自动售货机和制冰机等)、空调机器(室内空调、店铺用组合式空调、建筑物用组合式空调、设备用组合式空调、燃气机热泵、列车用空调装置、汽车用空调装置等)、发电系统(废热回收发电等)、热输送装置(热管等)。

[0297] 另外,这里引用2014年6月6日提出申请的日本专利申请2014-118167号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。

[0298] 符号说明

[0299] 10…冷冻循环系统、11…压缩机、12…冷凝器、13…膨胀阀、14…蒸发器、15,16…

泵。

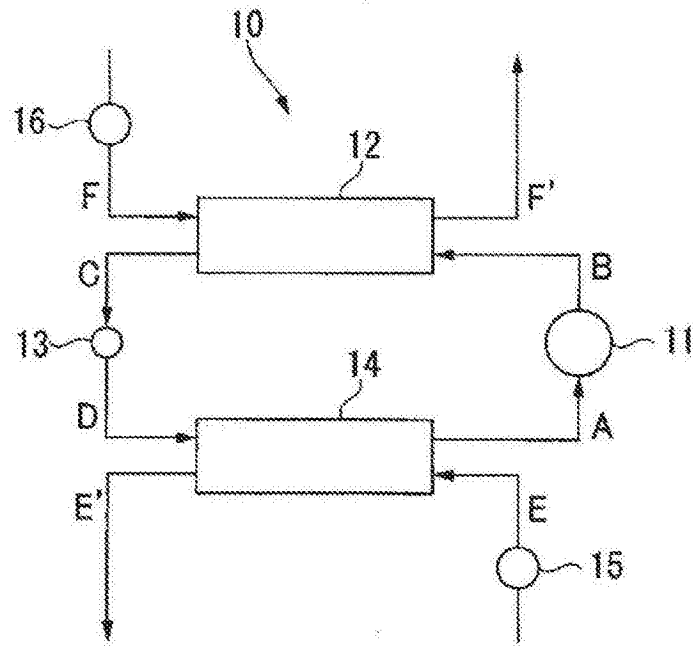


图1

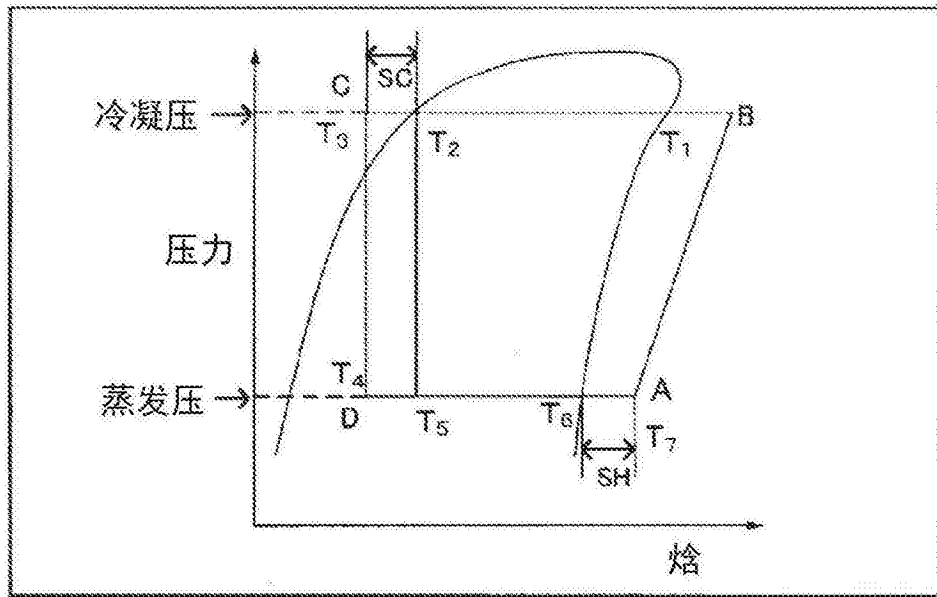


图2