



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월28일
(11) 등록번호 10-2548607
(24) 등록일자 2023년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 171/00 (2006.01) *C10M 105/38* (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 20/02* (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01) *C10N 30/10* (2006.01)
C10N 30/12 (2006.01) *C10N 40/30* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C10M 171/008 (2013.01)
C10M 105/38 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2022-0131570
 (22) 출원일자 2022년10월13일
 심사청구일자 2022년10월13일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2016190893 A*
 KR1020080079267 A*
 KR1020090113821 A*
 JP11310775 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
지에스칼텍스 주식회사
 서울특별시 강남구 논현로 508 (역삼동)
애경케미칼 주식회사
 서울특별시 마포구 양화로 188, 9층(동교동)
 (72) 발명자
백주영
 대전광역시 유성구 엑스포로 359 (문지동, GS칼텍스 중앙기술연구소)
윤의중
 대전광역시 유성구 엑스포로 359 (문지동, GS칼텍스 중앙기술연구소)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박종훈

(54) 발명의 명칭 **폴리올 에스테르를 포함하는 베이스 오일 및 이를 포함하는 냉동기유 조성물**

(57) 요약

본 발명에 따르면, 하이드록실기를 5개 이상 포함하는 다가 알코올; 탄소수 4 내지 6의 직쇄형 지방산인 제1지방산; 탄소수 4 내지 6의 분지형 지방산인 제2지방산; 및 탄소수 7 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 지방산인 제3지방산;으로 합성되고, 40℃에서의 동점도(KV40)가 95~105 cSt이며, 지구 온난화 지수(GWP)가 0 내지 2,500인 냉매와 사용될 수 있는 폴리올 에스테르(polyol ester)를 함유하는 베이스 오일(base oil) 및 이를 포함하는 냉동기유 조성물을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C10M 169/04 (2013.01)
C09K 2205/40 (2013.01)
C10M 2207/04 (2013.01)
C10M 2215/223 (2013.01)
C10N 2020/02 (2020.05)
C10N 2030/06 (2013.01)
C10N 2030/10 (2013.01)
C10N 2030/12 (2020.05)
C10N 2040/30 (2020.05)

(72) 발명자

송재욱

대전광역시 유성구 신성남로 120 애경종합기술원

오성호

대전광역시 유성구 신성남로 120 애경종합기술원

서지환

대전광역시 유성구 신성남로 120 애경종합기술원

명세서

청구범위

청구항 1

하이드록실기를 5개 이상 포함하는 다가 알코올;

탄소수 4 내지 6의 직쇄형 지방산인 제1지방산;

탄소수 4 내지 6의 분지형 지방산인 제2지방산; 및

탄소수 7 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 지방산인 제3지방산;으로 합성되는 폴리올 에스테르(polyol ester)를 포함하는 베이스 오일(base oil)을 포함하고,

지구 온난화 지수(GWP)가 0 내지 2,500인 냉매와 사용되고, 40℃에서의 동점도(KV40)가 70~90 cSt이고,

상기 폴리올 에스테르는 하기 측정방법 (1)에 따라 측정한 플록 포인트(floc point)가 -30℃ 이하인, 냉동기유 조성물.

[측정방법 (1)] 폴리올 에스테르 및 냉매와의 총 중량 100vol%를 기준으로 할 때, 상기 냉매를 80vol% 혼합하는 것을 기준으로 하여, ASHRAE STANDARD 86에 의거하여 플록 포인트(Floc point)를 측정함.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 냉매는 R32, R410A, R134a, R1234yf, R454B 및 R513A로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 냉동기유 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리올 에스테르는 40℃에서의 동점도(KV40) 값이 95~105 cSt인,

냉동기유 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리올 에스테르는, 상기 제1지방산, 제2지방산 및 제3지방산의 총 중량을 100 wt%를 기준으로, 상기 제1지방산 및 제2지방산을 합하여 50~80 wt%를 사용하고, 상기 제3지방산은 20~50 wt%를 사용하여 합성되는 것인,

냉동기유 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제1지방산 및 제2지방산의 총 중량을 100 wt%로 했을 때, 상기 제1지방산은 30~50 wt%를 사용하고, 상기

제2지방산은 50~70 wt%를 사용하는 것인,
냉동기유 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 다가 알코올은 디펜타에리스리톨을 포함하는,
냉동기유 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
부식 방지제 및 산포착제로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함하고,
40℃에서의 동점도(KV40)가 70~90 cSt 이고,
전산가(total acid number; TAN)가 0.010~0.100 mgKOH/g인,
냉동기유 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 냉동기유 조성물 총 중량을 100 wt%로 했을 때,
상기 부식 방지제는 0.05~0.10 wt%로 포함하고,
상기 산포착제는 0.50~3.00 wt%로 포함하는,
냉동기유 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 부식 방지제는 벤조트리아졸(benzotriazole)계 화합물을 포함하는,
냉동기유 조성물.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 산포착제는 글리시딜 에테르(glycidyl ether)계 화합물을 포함하는,
냉동기유 조성물.

청구항 12

제8항에 있어서,

하기 조건 (A)를 만족하는, 냉동기유 조성물:

$$[\text{조건 (A)}] \quad |(\text{TAN})_f - (\text{TAN})_i| \leq 0.03$$

상기 (TAN)_i는 냉동기유 조성물의 제조 직후 측정된 TAN 값을 의미하고, 상기 (TAN)_f는 ASHRAE STANDARD 97에 의거하여 냉동기유 조성물의 에이징 후 측정된 TAN값을 의미함.

청구항 13

제7항에 있어서,
산화방지제 및 마모성능 개선제 중 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는,
냉동기유 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,
에어컨, 냉장고 및 자동차 에어컨으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 제품에 사용되는 것인,
냉동기유 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리올 에스테르(polyol ester, POE)를 포함하는 냉동기유(refrigerating machine oil) 조성물에 관한 것으로, 냉동기유 냉매 중 극성인 냉매와 혼화성이 우수한 폴리올 에스테르를 베이스 오일(base oil)로서 포함하고, 화학적 안정성이 뛰어난 냉동기유 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 압축형 냉동기는 적어도 압축기, 응축기, 팽창 기구(팽창 밸브 등), 증발기 등이 구비된 냉동 시스템이다. 냉매와 냉동기유 조성물은 밀폐된 상기 냉동 시스템 내에 혼합되고 순환되어 작동하도록 구성되어 있다. 또한, 압축형 냉동기는 세부적인 장치의 종류에 따라 다르지만, 일반적으로 압축비 및 상(phase) 변화에 따라 고온과 저온의 환경이 조성되기 때문에, 냉매와 냉동기유 조성물의 혼합물은 저온에서부터 고온까지 폭 넓은 온도 범위 내에서도 상 분리가 일어나지 않고 냉동 시스템 내에서 순환되는 것이 요구된다.

[0004] 종래로부터 냉동기유 냉매로서 클로로플루오로카본(CFC), 하이드로클로로플루오로카본(HCFC) 등이 주로 사용되어 왔지만, 환경 문제(오존층 파괴)의 원인이 되는 염소를 포함하는 화합물이었기 때문에, 하이드로플루오로카본(HFC) 등의 염소를 함유하지 않는 대체 냉매가 검토되기에 이르렀다.

[0005] 이러한 하이드로플루오로카본으로서는, 예를 들면 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄과 펜타플루오로에탄의 5 : 5 혼합물, 펜타플루오로에탄, 트리플루오로메탄(이하, 각각 R134a, R410A, R125, R23라고 지칭함)으로 대표되는 하이드로플루오로카본이 주목받게 되고, 예를 들어 냉장고 시스템에는 R134a, 공기조화기술 시스템에는 R410A가 사용되어 왔다.

[0006] 그러나, 이와 같은 HFC 계열 냉매도 지구 온난화에 미치는 악영향이 존재할 수 있다는 우려가 있었다. 따라서, 오존층 파괴에 미치는 영향이 낮아 더욱 환경 보호에 적합한 이른바 친환경 냉매, 즉, 지구 온난화 지수(GWP)가 상대적으로 낮은 냉매가 주목받고 있다. 이러한 친환경 냉매로는, 예를 들어, HFC 계열의 냉매로서 디플루오로메탄(이하 R32), 올레핀 결합이 포함된 HFO 계열의 냉매로 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜(이하 R1234yf) 및 HFC, HFO의 혼합 냉매로 R32과 R1234yf의 68.9 : 31.1의 혼합물, R1234yf와 R134a의 56 : 44의 혼합물(이하, 각각 R454B, R513A로 지칭함), 탄화수소체로 이루어진 HC 계열의 냉매로 이소부탄, 프로판(이하, 각각 R600a,

R290로 지칭함)과 같은 냉매 등이 있다.

[0007] 따라서, 상기와 같이 다양한 냉매, 특히 극성이 높은 냉매에 대한 우수한 혼화성(상용성)을 가짐과 동시에, 냉동기에서 사용될 때 높은 내화학적, 내마모성을 가져 뛰어난 화학적 안정성을 나타내는 베이스 오일(base oil) 및 이를 포함하는 냉동기유 조성물을 개발하는 것이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 극성이 높은 냉매, 특히, 극성이 높으면서 지구 온난화 지수(GWP)가 낮은 친환경 냉매와 혼화성이 우수하고, 높은 점도를 통해 내마모성을 가질 수 있는 폴리올 에스테르를 기반으로 한 베이스 오일(base oil)을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 폴리올 에스테르를 포함하는 베이스 오일(base oil)을 함유하면서, 화학적 안정성이 뛰어난 냉동기유 조성물을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허 청구범위에 나타난 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 양태에 따르면, 하이드록실기를 5개 이상 포함하는 다가 알코올; 탄소수 4 내지 6의 직쇄형 지방산인 제1지방산; 탄소수 4 내지 6의 분지형 지방산인 제2지방산; 및 탄소수 7 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 지방산인 제3지방산;으로 합성되는 폴리올 에스테르를 함유하고, 지구 온난화 지수(GWP)가 0 내지 2,500인 냉매와 사용되고, 40℃에서의 동점도(KV40)가 95~105 cSt인, 폴리올 에스테르를 포함하는 베이스 오일 및 이를 포함하는 냉동기유 조성물을 제공할 수 있다.

[0014] 상기 냉매는 R32, R134a, R410A, R1234yf, R454B 및 R513A로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 폴리올 에스테르는 하기 측정방법 (1)에 따라 측정된 플록 포인트(floc point)가 -30℃ 이하일 수 있다.

[0016] [측정방법 (1)] 폴리올 에스테르 및 냉매와의 총 중량 100vol%를 기준으로 할 때, 상기 냉매를 80vol% 혼합하는 것을 기준으로 하여, ASHRAE STANDARD 86에 의거하여 플록 포인트(Floc point)를 측정함.

[0017] 상기 냉동기유 조성물은 부식 방지제 및 산포착제로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있고, 40℃에서의 동점도(kinematic viscosity 40℃; KV40)가 70~90 cSt일 수 있고, 전산가(total acid number; TAN)는 0.010~0.100 mgKOH/g일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 폴리올 에스테르를 포함하는 베이스 오일은 지구 온난화 지수(GWP)가 낮은 친환경 극성 냉매와 혼화성이 우수하고, 높은 점도를 가질 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 폴리올 에스테르를 포함하는 베이스 오일을 함유하는 냉동기유 조성물은 화학적 안정성이 현저히 향상될 수 있다.

[0022] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 진술한 목적, 특징 및 이점은 이하에서 상세하게 설명되며, 이에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다. 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다. 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능 및 작용을 고려하여 기재된 용어들로서, 각

용어의 의미는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 해석되어야 할 것이다.

- [0025] 본 명세서에서 사용되는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "구성된다", "포함한다", "함유한다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 여러 구성 요소들을 반드시 모두 포함하는 것으로 해석되지 않아야 하며, 그 중 일부 구성 요소들은 포함되지 않을 수도 있고, 또는 추가적인 구성 요소들을 더 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 한다.
- [0026] 이하에서는, 본 발명의 폴리올 에스테르를 포함하는 베이스 오일 및 이를 포함하는 냉동기유 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0028] **폴리올 에스테르(POE)를 포함하는 베이스 오일(base oil)**
- [0029] 본 발명에 따른 냉동기유 조성물용 베이스 오일은 폴리올 에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하고, 상기 폴리올 에스테르는 냉동기유 냉매 중 지구 온난화 지수(GWP)가 낮고 극성이 높은 냉매와 혼화성이 매우 우수하고, 냉동기에서의 내마모성을 높이기 위해 높은 점도를 가질 수 있다.
- [0030] 구체적으로, 본 발명의 폴리올 에스테르는 지구 온난화 지수가 0 내지 2,500의 다양한 냉동기유 극성 냉매와 혼화성이 우수하고, 특히 지구 온난화 지수가 0 내지 750인 친환경성 냉매와의 우수한 혼화성을 가진다. 예를 들어, 상기 냉매는 냉장 시스템에서 사용 빈도가 높은 R134a, 공기조화기술 시스템에서 사용 빈도가 높은 R410A 및 친환경성 냉매인 R32로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 HFC계 냉매를 포함할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 HFC계 냉매 외에, HC계 냉매 및 HFO계 중 1종 이상의 냉매와 혼합하거나, HC계 냉매 및 HFO계 냉매 단독에도 적용할 수 있다.
- [0031] 상기 3가지 냉매 외에 적용 가능성이 있는 냉매의 구체적인 예로는, R1234yf (HFO계 냉매), R454B (HFC계 냉매/HFO계 냉매의 혼합), R513A (HFC계 냉매/HFO계 냉매의 혼합) 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 폴리올 에스테르는 하기 측정방법 (1)에 따라 측정된 플록 포인트(floc point)가 -30℃ 이하인 것이 바람직하며, 상기 플록 포인트의 값이 낮을수록 대상 냉매와의 혼화성이 우수한 것을 의미한다.
- [0033] [측정방법 (1)] 폴리올 에스테르 및 냉매와의 총 100vol%를 기준으로 할 때, 상기 냉매를 80vol% 혼합하는 것을 기준으로 하여, ASHRAE STANDARD 86에 의거하여 플록 포인트(Floc point)를 측정함.
- [0034] 이와 같은 우수한 혼화성과 동시에, 냉동기 압축기의 마모 보호 성능 발현을 위해 높은 점도를 필요로 하는 바, 본 발명에 따른 폴리올 에스테르는 40℃에서의 동점도(kinematic viscosity 40℃; KV40)가 95~105 cSt인 것이 요구되고 있다.
- [0035] 상기 기술적 요구를 달성하기 위하여 예의 연구한 결과, 본 발명에서는 하이드록실기를 5개 이상 포함하는 다가 알코올; 탄소수 4 내지 6의 직쇄형 지방산인 제1지방산; 탄소수 4 내지 6의 분지형 지방산인 제2지방산; 및 탄소수 7 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 지방산인 제3지방산;으로 합성되는 폴리올 에스테르를 도출하였으며, 이를 냉동기유 조성물의 베이스 오일로서 사용하였다.
- [0036] 폴리올 에스테르(polyol ester; POE)는 일반적으로 다가 알코올(폴리올)과 지방산을 합성하여 제조하는데, 본 발명에서는 특히 극성이 높은 냉매와도 혼화성이 우수할 것을 목적으로 한다. 따라서, 극성 냉매와의 혼화성을 높이기 위해서는 폴리올 에스테르도 극성이 높을 것이 요구되며, 이와 함께, 윤활성을 확보하기 위해 고점도로 합성되는 것도 필요하다.
- [0037] 따라서, 본 발명에서는 합성되는 폴리올 에스테르의 극성을 높이기 위하여, 바람직하게는 다가 알코올로서 하이드록실기(-OH)를 5개 이상 포함하는 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 하이드록실기를 5개~10개 포함하는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어 디펜타에리스리톨(di-pentaerythritol; di-PE), 트리펜타에리스리톨(tri-pentaerythritol; tri-PE) 등을 포함할 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명에서는 지방산으로서, 탄소수 4 내지 6의 직쇄형 지방산인 제1지방산; 탄소수 4 내지 6의 분지형 지방산인 제2지방산; 및 탄소수 7 내지 10의 직쇄형 또는 분지형 지방산인 제3지방산;의 3 종류의 지방산을 혼합하여 폴리올 에스테르를 합성할 수 있다.
- [0039] 상기 제1지방산 및 제2지방산처럼 탄소수 4 내지 6의 지방산은 비교적 짧은 탄소수를 가진 지방산으로서 극성의 냉매와 혼화성 확보를 위해 폴리올 에스테르의 극성을 높이는데 기여할 수 있고, 상기 제3지방산처럼 탄소수 7 내지 10의 지방산은 윤활성, 고점도를 확보하는데 기여할 수 있다.

- [0040] 또한, 지방산의 탄소수(사슬의 길이)와 무관하게 분지형의 지방산은 직쇄형 지방산에 비하여 폴리올 에스테르의 극성을 높일 수 있고 다가 알코올을 보호하여 화학적 안정성 및 가수분해 안정성을 높일 수 있으나 비교적 비용이 높다는 단점과 마찰계수가 높다는 단점이 존재하므로, 직쇄형 지방산과 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기와 같은 각 지방산의 특징으로 인해 본 발명에서 요구되는 폴리올 에스테르를 합성하기 위해서는, 상기 제1 지방산, 제2지방산 및 제3지방산의 총 중량을 100wt%를 기준으로, 바람직하게는 상기 제1지방산 및 제2지방산을 합하여 50~80wt%를 사용할 수 있고, 상기 제3지방산은, 상기 제1지방산 및 제2지방산을 합한 함량의 이하인 20~50wt%를 사용할 수 있으나, 지방산의 구체 종류에 따라 상기 함량은 조절될 수 있다.
- [0042] 보다 구체적으로는, 상기 제1지방산, 제2지방산의 총 중량을 100wt%로 했을 때, 바람직하게는 상기 제1지방산은 30~50wt%를 사용하고, 상기 제2지방산은 50~70wt%를 사용하여 폴리올 에스테르를 합성함으로써 본 발명에서 요구하는 폴리올 에스테르의 극성, 높은 점도, 윤활성, 내마모성 및 화학적 안정성을 모두 달성할 수 있다. 상기와 같이 제1지방산의 함량은 제2지방산의 함량의 이하이며, 지방산의 구체 종류에 따라 상기 함량은 조절될 수 있다.
- [0044] **냉동기유 조성물**
- [0045] 본 발명의 냉동기유 조성물은, 상기 폴리올 에스테르를 함유하는 베이스 오일(base oil)에 다른 첨가제를 더 혼합하여 제조된다. 예를 들어, 첨가제로서는 부식 방지제 및 산포착제로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있고, 그 외에 마모성능 개선제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 냉동기유 조성물은 40℃에서의 동점도(kinematic viscosity 40℃; KV40)가 70~90 cSt이고, 전산가(total acid number; TAN)는 0.010~0.100 mgKOH/g일 수 있다. 이때의 전산가는 총 산가로서, ASTM D664 『Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration』에 의거하여 측정된 산가를 의미한다.
- [0047] 폴리올 에스테르를 함유하는 베이스 오일에 첨가제를 혼합하게 되면, 제조된 냉동기유 조성물의 점도는 다소 낮아지게 되는데, 본 발명에서는 높은 점도의 냉동기유 조성물을 제조하는 것을 목적으로 하며, 이와 동시에 충분한 윤활성도 확보하는 것이 필요하다. 이러한 관점에서, 본 발명에 따른 폴리올 에스테르를 함유하는 베이스 오일(base oil)의 40℃에서의 동점도(kinematic viscosity 40℃; KV40)는 95~105 cSt인 것이 바람직하다.
- [0048] 본 발명의 냉동기유 조성물에서, 부식 방지제는 냉동기유의 열화 및 팽창밸브의 부식을 방지하는 역할을 수행하지만, 너무 과량으로 첨가되면 냉동기유 조성물의 초기 전산가(TAN)가 과도하게 높아지는 문제점이 있을 수 있다. 이러한 관점에서, 냉동기유 조성물의 총 중량을 100wt%로 했을 때, 예를 들어 상기 부식 방지제는 0.03~0.10wt%로 포함되는 것이 바람직하고, 0.03~0.05wt%로 포함되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0049] 본 발명의 냉동기유 조성물에서, 산기 산포착제는 냉매 분해에 의한 불산 등의 산을 포착하여 냉동기의 작동 안정성을 높이는 역할을 수행하지만, 너무 과량으로 첨가되면 에 따른 냉동기유 조성물을 에이징한 후 전산가(TAN)가 높아질 수 있기 때문에, 냉동기유 총 중량을 100wt%로 했을 때, 상기 산포착제는 0.50~3.00wt%로 포함하는 것이 바람직하고, 1.00wt%~2.00wt%로 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0050] 상기 부식 방지제는 본 기술분야에서 일반적으로 사용되는 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 티아졸(thiazole)계 화합물, 트리아졸(triazole)계 화합물, 티아디아졸(thiadiazole)계 화합물 등을 사용할 수 있다. 예를 들면, 트리아졸계 화합물 중에서도, 벤조트리아졸기를 함유하는 벤조트리아졸계 화합물로서 벤조트리아졸기를 제외한 탄소수가 3~12개, 바람직하게는 탄소수 6~10개를 함유하는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 반드시 한정되는 것은 아니다. 구체적인 화합물의 예로는 N,N-bis(alkyl)-AR-methyl-1H-benzotriazole-1-methanamine(CAS No. 94270-86-7) 등을 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 산포착제는 본 기술분야에서 일반적으로 사용되는 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 에폭시계 화합물, 카르보디이미드 화합물, 글리시딜 에테르계 화합물, 테르펜계 화합물 등을 사용할 수 있다. 예를 들면, 글리시딜 에테르(glycidyl ether)계 화합물을 포함할 수 있고, 구체적으로 트리글리시딜 에테르(triglycidyl ether), 디글리시딜 에테르(diglycidyl ether), 글리시딜 에테르(glycidyl ether), 라우릴 글리시딜 에테르(lauryl glycidyl ether) 등이 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 조성물이 적용된 냉동기유 조성물은 하기 조건 (A)를 만족할 수 있다:
- [0053] [조건 (A)] $1 (TAN)_f - (TAN)_i \leq 0.03$

- [0054] 상기 (TAN)_i는 냉동기유 조성물의 제조 직후 측정된 TAN값을 의미하고, 상기 (TAN)_f는 ASHRAE STANDARD 97에 의거하여 냉동기유 조성물의 에이징(aging) 후 측정된 TAN값을 의미함.
- [0055] 상기 냉동기유 조성물은 상기 부식 방지제, 산포착제 외 산화방지제 및 마모성능 개선제 중 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있으나, 본 발명의 목적을 달성할 수 있다면 이에 반드시 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 본 발명에 관한 냉동기유 조성물은 상술한 냉매가 사용되는 통상 냉동기에 적용할 수 있고, 상기 냉매와 조성물의 비율은 냉동기의 종류 및 운전 조건 등에 따라 조절할 수 있다.
- [0058] 일 구현예에 따르면, 본 발명에 관한 냉동기유 조성물은 예를 들어, 에어컨, 냉장고 또는 밀폐형 자동차 에어컨 등에 바람직하게 사용된다. 또한 본 발명에 관한 냉동기유 조성물은 제습기, 급탕기, 냉동고, 냉동 냉장 창고, 자동 판매기, 쇼케이스, 화학 플랜트 등의 냉각 장치 등에 바람직하게 사용된다. 또한 본 발명에 관한 냉동기유 조성물은 원심식의 압축기를 갖는 냉각 장치에도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0060] 이하에서는, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] <실시예 1 및 비교예 1~4>
- [0063] 하기 표 1에 따른 다가 알코올 및 지방산을 이용하여, 실시예 1 및 비교예 1~4의 폴리올 에스테르를 합성하였다.
- [0064] 상기 합성된 폴리올 에스테르에 대하여 KV40 동점도를 측정하였고, 합성된 폴리올 에스테르 및 냉매를 2 : 8 (부피 기준)로 혼합하여 ASHRAE STANDARD 86에 의거하여 플록 포인트(floc point)를 측정하였으며, 이를 하기 표 1에 나타냈다. 또한, 실시예 1에 따른 폴리올 에스테르에 대해서는 하기 표 2에 기재된 다양한 냉매에 대한 플록 포인트를 각각 측정하여 나타냈다. 본 발명에서 목적하는 냉매와의 우수한 혼화성은 플록 포인트가 -30℃ 이하일 경우 만족하는 것으로 하였으며, 플록 포인트 값이 낮을수록 냉매와의 혼화성이 높은 것을 의미하는 것으로 해석하였다.

표 1

		실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
다가 알코올		di-PE	PE	di-PE	di-PE	di-PE
지방산 (wt%)	iso butanoic acid	37	19		18	22
	normal butanoic acid	22			22	26
	normal valeric acid			77		
	2-ethyl hexanoic acid	41			60	52
	iso nonanoic acid		81	23		
실험예						
KV40 (cSt)		97.91	68.41	68.68	108.0	102.1
Floc point (℃) (R32)		-35.7	-10.7	-9.6	-21.7	-18.1

표 2

	실시예 1
Floc point (℃) (R32)	-35.7
Floc point (℃) (R410A)	-60.4
Floc point (℃) (R134a)	-59.9
Floc point (℃) (R1234yf)	-56.6
Floc point (℃) (R454B)	-51.6
Floc point (℃) (R513A)	-56.4

[0068] <실시예 A-B 및 비교예 A~C>

[0069] 상기 실시예 1에서 제조된 폴리올 에스테르에 부식 방지제 및 산포착제를 혼합하여 냉동기유 조성물을 제조하였으며, 이 때 하기 표 3에 기재된 대로 부식 방지제, 산포착제의 종류 및 함량을 달리 혼합하여 실시예 A-B 및

비교예 A-C의 냉동기유 조성물을 제조하였다.

[0070] 상기 제조된 냉동기유 조성물(New Oil)에 대하여 최초 KV40 및 최초 TAN 값을 측정하였고, ASHRAE STANDARD 97에 의거하여 친환경 냉매인 R32 냉매 환경에서 냉동기유의 에이징 후의 냉동기유 조성물(Aged Oil)의 KV40 및 TAN 값을 측정하였다. 에이징 전 및 후의 TAN 값의 변화량을 계산하여 하기 표 3에 나타냈다.

[0071] 하기 표 3에서, 반제품은 상기 실시예 1에서 제조된 폴리올 에스테르에 산화방지제 및 마모성능 개선제를 동일한 중량비로 배합하여 제조하였다. 상기 부식방지제는 N,N-bis(2-ethylhexyl)-AR-methyl-1H-benzotriazole-1-methanamine이고, 상기 '산포착제 1'은 Lauryl glycidyl ether이고, '산포착제 2'는 Butyl glycidyl ether이고, '산포착제 3'은 Trimethylolpropane triglycidyl ether이다.

표 3

[0072]

R32 냉매와 사용합		실시예 A	실시예 B	비교예 A	비교예 B	비교예 C
반제품 (wt%)		97.97	97.97	99.00	98.00	99.00
부식 방지제 (wt%)		0.03	0.03			
산포착제	산포착제 1 (wt%)	2.00	1.00	1.00	2.00	
	산포착제 2 (wt%)		1.00			
	산포착제 3 (wt%)					1.00
Total		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
실험예						
New Oil	KV40 (cSt)	83.15	86.86	88.88	83.36	92.60
	TAN (mgKOH/g)	0.056	0.046	0.008	0.016	0.009
Aged Oil	TAN (mgKOH/g)	0.047	0.049	0.065	0.058	0.064
	TAN Change (mgKOH/g)	-0.009	+0.003	+0.057	+0.042	+0.055

[0074] 상기 표 3에서 알 수 있는 것처럼, 본 발명에 따라 부식방지제 및 산 포착제를 일정 비율로 혼합하여 제조된 실시예 A-B의 냉동기유 조성물이, 그렇지 않은 비교예 A-C의 냉동기유 조성물에 비하여, 본 발명에서 목적하는 동점도 및 전산가(TAN) 값을 나타내면서도, 에이징 후에도 전산가 변화량이 낮아 우수한 화학적 안정성을 갖는 것을 알 수 있었다.

[0076] 이상 본 명세서의 실시예를 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 명세서는 반드시 이러한 실시예로 국한되는 것은 아니며, 본 명세서의 기술 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변형 실시될 수 있다. 따라서 본 명세서에 개시된 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 그러므로, 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 명세서 및 본 발명의 보호 범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 명세서 및 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.