	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0081089 (43) 공개일자 2012년07월18일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C10M 169/04</i> (2006.01) <i>C09K 5/04</i> (2006.01) <i>C10M 105/18</i> (2006.01) <i>C10M 107/24</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7006290 (22) 출원일자(국제) 2010년08월16일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년03월09일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/063810 (87) 국제공개번호 WO 2011/024663 국제공개일자 2011년03월03일 (30) 우선권주장 JP-P-2009-198730 2009년08월28일 일본(JP) (뒷면에 계속)		(71) 출원인 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2쵸메 6반 3고 (72) 발명자 다키가와 가쓰야 일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2쵸메 6반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내 시모무라 유지 일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2쵸메 6반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내 (뒷면에 계속) (74) 대리인 장훈

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물**

### (57) 요약

본 발명의 냉동기용 작동 유체 조성물은, 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종과, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유한다. 또한, 본 발명의 냉동기유는, 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 아민계 산화방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하고, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용된다.

(72) 발명자

**사이토 마사노리**

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2쵸메 6  
반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내

**사와다 켄**

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2쵸메 6  
반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내

**오키도 타케시**

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2쵸메 6  
반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내

(30) 우선권주장

JP-P-2009-198733 2009년08월28일 일본(JP)

JP-P-2009-198737 2009년08월28일 일본(JP)

JP-P-2009-198740 2009년08월28일 일본(JP)

JP-P-2009-198745 2009년08월28일 일본(JP)

JP-P-2009-198749 2009년08월28일 일본(JP)

JP-P-2009-198756 2009년08월28일 일본(JP)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

에테르계 화합물을 함유하는 기유(基油)와,  
산성 인산에스테르의 아민염과,  
아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종과,  
불포화 불화탄화수소 냉매  
를 함유하는, 냉동기용 작동 유체 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유와,  
상기 산성 인산에스테르의 아민염과,  
상기 아민계 산화 방지제와,  
상기 불포화 불화탄화수소 냉매  
를 함유하는, 냉동기용 작동 유체 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유와,  
상기 산성 인산에스테르의 아민염과,  
상기 금속 불활성화제와,  
상기 불포화 불화탄화수소 냉매  
를 함유하는, 냉동기용 작동 유체 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 상기 산성 인산에스테르의 아민염 및 상기 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와,  
상기 불포화 불화탄화수소 냉매  
를 함유하고,  
상기 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 상기 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만인, 냉동기용 작동 유체 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 상기 산성 인산에스테르의 아민염 및 상기 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와,  
상기 불포화 불화탄화수소 냉매  
를 함유하고,  
상기 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 상기 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상인, 냉동기용 작동 유체 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 상기 산성 인산에스테르의 아민염, 상기 아민계 산

화 방지제, 상기 금속 불활성화제 및 상기 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와,

상기 불포화 불화탄화수소 냉매

를 함유하고,

상기 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 상기 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만인, 냉동기용 작동 유체 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 상기 산성 인산에스테르의 아민염, 상기 아민계 산화 방지제, 상기 금속 불활성화제 및 상기 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와,

상기 불포화 불화탄화수소 냉매

를 함유하고,

상기 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 상기 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상인, 냉동기용 작동 유체 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 에테르계 화합물을 함유하는 기유 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 수분 함유량이 300 내지 10000질량ppm인 냉동기유와,

상기 불포화 불화탄화수소 냉매

를 함유하는, 냉동기용 작동 유체 조성물.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 불포화 불화탄화수소 냉매로서, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜 및 3,3,3-트리플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는, 냉동기용 작동 유체 조성물.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 3 내지 5의 탄화수소, 디메틸에테르, 이산화탄소, 비스(트리플루오로메틸)설파이드 및 3불화요오드화메탄 냉매로부터 선택되는 적어도 1종을 또한 함유하는, 냉동기용 작동 유체 조성물.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 불포화 불화탄화수소 냉매가, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜 및 3,3,3-트리플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기 포화 하이드로플루오로카본이, 디플루오로메탄, 펜타플루오로에탄, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 1,1-디플루오로에탄, 플루오로에탄, 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판 및 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 상기 탄소수 3 내지 5의 탄화수소가, 프로판, 노르말부탄, 이소부탄, 2-메틸부탄 및 노르말펜탄으로부터 선택되는 적어도 1종인, 냉동기용 작동 유체 조성물.

#### 청구항 12

에테르계 화합물을 함유하는 기유와,

산성 인산에스테르의 아민염과,

아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종

을 함유하고, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 냉동기유.

### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유와,  
상기 산성 인산에스테르의 아민염과,  
상기 아민계 산화 방지제  
를 함유하고, 상기 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유.

### 청구항 14

제12항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유와,  
상기 산성 인산에스테르의 아민염과,  
상기 금속 불활성화제  
를 함유하고, 상기 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유.

### 청구항 15

제11항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 상기 산성 인산에스테르의 아민염 및 상기 지환식 에폭시 화합물을 함유하고,  
상기 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만이며,  
상기 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유.

### 청구항 16

제12항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 상기 산성 인산에스테르의 아민염 및 상기 지환식 에폭시 화합물을 함유하고,  
상기 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상이며,  
상기 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유.

### 청구항 17

제11항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 상기 산성 인산에스테르의 아민염, 상기 아민계 산화 방지제, 상기 금속 불활성화제 및 상기 지환식 에폭시 화합물을 함유하고,  
상기 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만이며,  
불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유.

### 청구항 18

제12항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 상기 산성 인산에스테르의 아민염, 상기 아민계 산화 방지제, 상기 금속 불활성화제 및 상기 지환식 에폭시 화합물을 함유하고,  
상기 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상이며,  
불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유.

### 청구항 19

제12항에 있어서, 상기 에테르계 화합물을 함유하는 기유 및 상기 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 수분 함유량이 300 내지 10000질량ppm이며,  
불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 냉동기유 및 냉동기유 작동 유체 조성물에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 최근의 오존층 파괴의 문제로부터, 종래 냉동 기기의 냉매로서 사용되어 온 CFC(클로로플루오로카본) 및 HCFC(하이드로클로로플루오로카본)가 규제 대상이 되어, 이들을 대신하여 HFC(하이드로플루오로카본)가 냉매로서 사용되고 있다.

[0003] CFC나 HCFC를 냉매로 하는 경우에는, 냉동기유로서 광유나 알킬벤젠 등의 탄화수소유가 적합하게 사용되어 왔지만, 냉매가 바뀌면 공존하에서 사용되는 냉동기유는, 냉매와의 상용성(相溶性), 윤활성, 냉매 용해시의 점도, 열·화학적 안정성 등 예상할 수 없는 거동을 나타내기 때문에, 냉매마다 냉동기유의 개발이 필요하게 된다. 그래서, HFC 냉매용 냉동기유로서, 예를 들면, 폴리알킬렌글리콜(특허문헌 1 참조), 에스테르(특허문헌 2 참조), 탄산에스테르(특허문헌 3 참조), 폴리비닐에테르(특허문헌 4 참조) 등이 개발되어 있다.

[0004] HFC 냉매 중, 카에어콘용 냉매로서 표준적으로 사용되고 있는 HFC-134a는 오존 파괴 계수(ODP)가 제로이지만 지구 온난화 계수(GWP)가 높기 때문에, 유럽에서는 규제의 대상이 되고 있다. 그래서, HFC-134a를 대신할 냉매의 개발이 급선무가 되고 있다.

[0005] 이러한 배경하에, HFC-134a를 대신할 냉매로서, ODP 및 GWP 쌍방이 매우 작고, 불연성이며, 또한, 냉매 성능의 척도인 열역학적 특성이 HFC-134a와 거의 동등하거나 그 이상인, 불포화 불화탄화수소류의 냉매의 사용이 제안되어 있다. 또한, 불포화 불화탄화수소와 포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 3 내지 5의 포화 탄화수소, 디메틸에테르, 이산화탄소, 비스(트리플루오로메틸)설파이드 또는 3불화요오드화메탄의 혼합 냉매의 사용도 제안되어 있다(특허문헌 5 참조).

[0006] 또한, 불포화 불화탄화수소 냉매 또는 불포화 불화탄화수소와 포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 3 내지 5의 포화 탄화수소, 디메틸에테르, 이산화탄소, 비스(트리플루오로메틸)설파이드 또는 3불화요오드화메탄의 혼합 냉매와 함께 사용 가능한 냉동기유로서는, 광유, 알킬벤젠류, 폴리알파올레핀류, 폴리알킬렌글리콜류, 모노에스테르류, 디에스테르류, 폴리올에스테르류, 프탈산에스테르류, 알킬에테르류, 케톤류, 탄산에스테르류, 폴리비닐에테르류 등을 사용한 냉동기유가 제안되어 있다(특허문헌 5 내지 7 참조).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제(평)02-242888호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제(평)03-200895호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 제(평)03-217495호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 제(평)06-128578호
- (특허문헌 0005) 국제공개 제W02006/094303호 팜플렛
- (특허문헌 0006) 일본 국제공개특허공보 제2006-512426호
- (특허문헌 0007) 국제공개 제W02005/103190호 팜플렛

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 상기 특허문헌 5, 6, 7에 기재되어 있는 바와 같이, 불포화 불화탄화수소 냉매를 사용하는 냉동 시스템에 있어서는, CFC나 HCFC에 사용되고 있는 광유나 알킬벤젠 등의 탄화수소류, HFC에 사용되고 있는 폴리알킬렌글리콜, 폴리올에스테르, 폴리비닐에테르 등의 냉동기유의 어느 것이라도 적용 가능하다고 생각되고 있다. 그러

나, 본 발명자들의 검토에 의하면, 이들 종래의 냉동기유를 당해 시스템에 그대로 전용한 것만으로는 각종 요구 성능을 고수준으로 달성할 수 없는 것으로 밝혀졌다. 특히 폴리알킬렌글리콜, 폴리비닐에테르와 같은 에테르계 냉동기유의 경우, 불포화 불화탄화수소 냉매 존재하에서는 냉매나 냉동기유가 분해되어 시스템의 불량을 일으킬 가능성이 있다. 또한, 내마모성 향상을 위해, 종래부터 통상 사용되고 있는 마모 방지제를 배합한 경우, 불포화 불화탄화수소 냉매 존재하에서의 안정성이 더욱 악화되는 것이 밝혀졌다.

[0009] 본 발명은 이러한 실상을 감안하여 이루어진 것이며, 불포화 불화탄화수소 냉매를 사용하는 냉동 시스템에 있어서, 불포화 불화탄화수소 냉매 존재하에서의 안정성 및 내마모성을 고수준으로 양립하는 것이 가능한 냉동기유 및 냉동기유 작동 유체 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은, 에테르계 화합물을 함유하는 기유(基油)와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종과, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 냉동기유 작동 유체 조성물을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은, 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하고, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 냉동기유를 제공한다.

[0012] 본 발명의 냉동기유 작동 유체 조성물의 바람직한 형태로서, 하기 (1) 내지 (7)에 나타내는 냉동기유 작동 유체 조성물을 들 수 있다.

[0013] (1) 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 아민계 산화 방지제와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 냉동기유 작동 유체 조성물.

[0014] (2) 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 금속 불활성화제와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 냉동기유 작동 유체 조성물.

[0015] (3) 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만인 냉동기유 작동 유체 조성물.

[0016] (4) 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상인 냉동기유 작동 유체 조성물.

[0017] (5) 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만인 냉동기유 작동 유체 조성물.

[0018] (6) 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상인 냉동기유 작동 유체 조성물.

[0019] (7) 에테르계 화합물을 함유하는 기유 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 수분 함유량이 300 내지 10000질량ppm인 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 냉동기유 작동 유체 조성물.

[0020] 또한, 본 발명의 냉동기유의 바람직한 형태로서, 하기 (8) 내지 (14)에 나타내는 냉동기유를 들 수 있다.

[0021] (8) 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 아민계 산화 방지제를 함유하고, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 냉동기유.

[0022] (9) 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 금속 불활성화제를 함유하고, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 냉동기유.

[0023] (10) 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만이며, 불포

화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 냉동기유.

- [0024] (11) 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상이며, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 냉동기유.
- [0025] (12) 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만이며, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 냉동기유.
- [0026] (13) 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상이며, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 냉동기유.
- [0027] (14) 에테르계 화합물을 함유하는 기유 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 수분 함유량이 300 내지 10000 질량ppm이며, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 냉동기유.
- [0028] 본 발명의 냉동기유 작동 유체 조성물은, 불포화 불화탄화수소 냉매로서, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜 및 3,3,3-트리플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0029] 또한, 본 발명의 냉동기유 작동 유체 조성물은, 불포화 불화탄화수소 냉매의 적어도 1종(이하, 「냉매 (A)」라고 한다)을 단독으로 사용해도 좋고, 포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 3 내지 5의 탄화수소, 디메틸에테르, 이산화탄소, 비스(트리플루오로메틸)설파이드 및 3불화요오드화메탄 냉매로부터 선택되는 적어도 1종(이하, 「냉매 (B)」라고 한다)을 또한 함유하고 있어도 좋다.
- [0030] 또한, 냉매 (A)와 냉매 (B)의 혼합 냉매에 있어서, 불포화 불화탄화수소 냉매로서는, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ye) 및 3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1243zf)으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하며;
- [0031] 포화 하이드로플루오로카본으로서, 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1-디플루오로에탄(HFC-152a), 플루오로에탄(HFC-161), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa) 및 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc)으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하며;
- [0032] 탄소수 3 내지 5의 탄화수소로서는, 프로판, 노르말부탄, 이소부탄, 2-메틸부탄 및 노르말펜탄으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

## 발명의 효과

- [0033] 이상과 같이, 본 발명에 의하면, 불포화 불화탄화수소 냉매를 사용하는 냉동 시스템에 있어서, 불포화 불화탄화수소 존재하에서의 안정성 및 내마모성을 고수준으로 양립하는 것이 가능한 냉동기유 및 냉동기유 작동 유체 조성물이 제공된다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명의 적합한 실시형태에 관해 상세하게 설명한다.
- [0035] 본 발명의 제1 실시형태에 따르는 냉동기유는, 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 아민계 산화 방지제를 함유하고, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 것이다. 또한, 제1 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물은, 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 아민계 산화 방지제와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유한다. 여기서, 제1 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물에는, 제1 실시형태에 따르는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 형태



가 포함된다.

[0036] 또한, 본 발명의 제2 실시형태에 따르는 냉동기유는, 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 금속 불활성화제를 함유하고, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 것이다. 또한, 제2 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물은, 에테르계 화합물을 함유하는 기유와, 산성 인산에스테르의 아민염과, 금속 불활성화제와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유한다. 여기서, 제2 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물에는, 제2 실시형태에 따르는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 형태가 포함된다.

[0037] 또한, 본 발명의 제3 실시형태에 따르는 냉동기유는, 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만이며, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 것이다. 또한, 제3 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물은, 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만인 것이다. 여기서, 제3 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물에는, 제3 실시형태에 따르는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 형태가 포함된다.

[0038] 또한, 본 발명의 제4 실시형태에 따르는 냉동기유는, 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상이며, 불포화 탄화수소계 냉매와 함께 사용되는 것이다. 또한, 제4 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물은, 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상인 것이다. 여기서, 제4 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물에는, 제4 실시형태에 따르는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 형태가 포함된다.

[0039] 또한, 본 발명의 제5 실시형태에 따르는 냉동기유는, 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만이며, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 것이다. 또한, 제5 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물은, 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 0 초과 400질량ppm 미만인 것이다. 여기서, 제5 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물에는, 제5 실시형태에 따르는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 형태가 포함된다.

[0040] 또한, 본 발명의 제6 실시형태에 따르는 냉동기유는, 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상이며, 불포화 불화탄화수소와 함께 사용되는 것이다. 또한, 제6 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물은, 에테르계 화합물을 함유하는 기유, 산성 인산에스테르의 아민염, 아민계 산화 방지제, 금속 불활성화제 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하고, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량이, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 400질량ppm 이상인 것이다. 여기서, 제6 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물에는, 제6 실시형태에 따르는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 형태가 포함된다.

[0041] 또한, 본 발명의 제7 실시형태에 따르는 냉동기유는, 에테르계 화합물을 함유하는 기유 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 수분 함유량이 300 내지 10000질량ppm이며, 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 것이다. 또한, 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물은, 에테르계 화합물을 함유하는 기유 및 지환식 에폭시 화합물을 함유하고, 수분 함유량이 300 내지 10000질량ppm인 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 것이다. 여기서, 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물에는, 제7 실시형태에 따르는 냉동기유와, 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 형태가 포함된다.

[0042] 이하, 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기유 작동 유체 조성물에 함유되는 성분에 관해 상세하게 설명한다.

[0043] 제1 내지 제7 실시형태에 있어서, 기유를 구성하는 에테르계 화합물로서는, 분자 중에 에테르 결합을 1개 이상 갖고 있는 화합물이면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 폴리알킬렌글리콜, 폴리비닐에테르, 폴리페닐에테르, 퍼플루오로에테르 등을 들 수 있으며, 이 중에서도 폴리알킬렌글리콜 및 폴리비닐에테르가 적합하게 사용된다.

[0044] 폴리알킬렌글리콜로서는, 예를 들면 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

### 화학식 1

[0045] 
$$R^1 - [ (OR^2)_f - OR^3 ]_g$$

[0046] 상기 화학식 1에서,

[0047]  $R^1$ 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 아실기 또는 하이드록실기를 2 내지 8개 갖는 화합물의 잔기이고,

[0048]  $R^2$ 는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기이고,

[0049]  $R^3$ 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 아실기이고,

[0050]  $f$ 는 1 내지 80의 정수이고,

[0051]  $g$ 는 1 내지 8의 정수이다.

[0052] 상기 화학식 1에서,  $R^1$ ,  $R^3$ 으로 표시되는 알킬기는 직쇄상, 분지상, 환상 중 어느 것이라도 좋다. 당해 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 10이며, 보다 바람직하게는 1 내지 6이다. 알킬기의 탄소수가 10을 초과하면 작동 매체와의 상용성이 저하되는 경향이 있다.

[0053] 또한,  $R^1$ ,  $R^3$ 으로 표시되는 아실기의 알킬기 부분은 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 아실기의 탄소수는, 바람직하게는 2 내지 10이며, 보다 바람직하게는 2 내지 6이다. 당해 아실기의 탄소수가 10을 초과하면 작동 매체와의 상용성이 저하되어 상 분리를 일으키는 경우가 있다.

[0054]  $R^1$ ,  $R^3$ 으로 표시되는 기가, 모두 알킬기인 경우, 또는 모두 아실기인 경우,  $R^1$ ,  $R^3$ 으로 표시되는 기는 동일해도 상이해도 좋다. 또한,  $g$ 가 2 이상인 경우에는, 동일 분자 중의 복수의  $R^1$ ,  $R^3$ 으로 표시되는 기는 동일해도 상이해도 좋다.

[0055]  $R^1$ 로 표시되는 기가 하이드록실기를 2 내지 8개 갖는 화합물의 잔기인 경우, 이 화합물은 쇄상의 것이어도 좋고, 환상의 것이어도 좋다.

[0056] 상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜 중에서도,  $R^1$ ,  $R^3$  중 적어도 1개가 알킬기(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기)인 것이 바람직하며, 특히 메틸기인 것이 작동 매체와의 상용성의 점에서 바람직하다.

[0057] 또는, 열?화학 안정성의 점에서,  $R^1$ 과  $R^3$ 의 쌍방이 알킬기(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기)인 것이 바람직하며, 특히 쌍방이 메틸기인 것이 바람직하다.

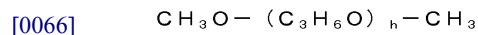
[0058] 또한, 제조 용이성 및 비용의 점에서,  $R^1$  또는  $R^3$  중 어느 한쪽이 알킬기(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기)이며, 다른 쪽이 수소 원자인 것이 바람직하며, 특히 한쪽이 메틸기이며, 다른 쪽이 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0059] 상기 화학식 1 중의  $R^2$ 는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타내고, 이러한 알킬렌기로서는, 구체적으로는, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등을 들 수 있다. 또한,  $OR^2$ 로 표시되는 반복 단위의 옥시알킬렌기로서는, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기를 들 수 있다. 동일 분자 중의 옥시알킬렌기는 동일해도 좋고,

또한, 2중 이상의 옥시알킬렌기가 함유되어 있어도 좋다.

- [0060] 상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜 중에서도, 점도-온도 특성의 관점에서는, 옥시에틸렌기(EO)와 옥시프로필렌기(PO)를 함유하는 공중합체가 바람직하며, 이러한 경우, 소결 하중, 점도-온도 특성의 점에서, 옥시에틸렌기와 옥시프로필렌기의 총합에 차지하는 옥시에틸렌기의 비율(EO/(PO+EO))이 0.1 내지 0.8의 범위에 있는 것이 바람직하며, 0.3 내지 0.6의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0061] 또한, 작동 매체와의 상용성, 흡습성이나 열산화 안정성의 점에서는 EO/(PO+EO)의 값이 0 내지 0.5의 범위에 있는 것이 바람직하며, 0 내지 0.2의 범위에 있는 것이 보다 바람직하며, 0(즉 프로필렌옥사이드 단독 중합체)인 것이 가장 바람직하다.
- [0062] 상기 화학식 1 중의 f는, 옥시알킬렌기  $OR^2$ 의 반복수(중합도)를 나타내고, 1 내지 80의 정수이다. 또한, g는 1 내지 8의 정수이다. 예를 들면  $R^1$ 이 알킬기 또는 아실기인 경우, g는 1이다.  $R^1$ 이 하이드록실기를 2 내지 8개 갖는 화합물의 잔기인 경우, g는 당해 화합물이 갖는 하이드록실기의 수가 된다.
- [0063] 또한, f와 g의 곱( $f \times g$ )에 관해서는 특별히 제한되지 않지만, 상기한 냉동기용 윤활유로서의 요구 성능을 균형적으로 충족시키기 위해,  $f \times g$ 의 평균값이 6 내지 80이 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0064] 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 수 평균 분자량은 바람직하게는 500 내지 3000, 더욱 바람직하게는 600 내지 2000, 보다 바람직하게는 600 내지 1500이며, n은 당해 폴리알킬렌글리콜의 수 평균 분자량이 상기의 조건을 충족시키는 수인 것이 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜의 수 평균 분자량이 지나치게 낮은 경우에는 불포화 불화탄화수소 냉매 공존하에서의 윤활성이 불충분해진다. 한편, 수 평균 분자량이 지나치게 높은 경우에는, 저온 조건하에서 불포화 불화탄화수소 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져 냉매 압축기의 윤활 불량이나 증발기에서의 열교환의 저해가 일어나기 쉬워진다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜에 있어서는, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 1.00 내지 1.20 이하인 것이 바람직하다. Mw/Mn이 1.20을 초과하면, 불포화 불화탄화수소 냉매와 냉동기유의 상용성이 불충분해지는 경향이 있다.
- [0065] 상기 폴리알킬렌글리콜 중에서도, 하기 화학식 2의 폴리프로필렌글리콜디메틸에테르, 및 하기 화학식 3의 폴리에틸렌폴리프로필렌글리콜디메틸에테르가 경제성 및 상기의 효과의 점에서 적합하며, 또한, 하기 화학식 4의 폴리프로필렌글리콜모노부틸에테르, 또한 하기 화학식 5의 폴리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 하기 화학식 6의 폴리에틸렌폴리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 하기 화학식 7의 폴리에틸렌폴리프로필렌글리콜모노부틸에테르, 하기 화학식 8의 폴리프로필렌글리콜디아세테이트가, 경제성 등의 점에서 적합하다.

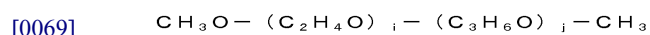
## 화학식 2



[0067] 상기 화학식 2에서,

[0068] n는 6 내지 80의 수이다.

## 화학식 3



[0070] 상기 화학식 3에서,

[0071] i 및 j는 각각 1 이상이고 i와 j의 합계가 6 내지 80이 되는 수이다.

## 화학식 4



[0073] 상기 화학식 4에서,

[0074] k는 6 내지 80의 수이다.

### 화학식 5

[0075]  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_l-\text{H}$

[0076] 상기 화학식 5에서,

[0077] l은 6 내지 80의 수이다.

### 화학식 6

[0078]  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{H}$

[0079] 상기 화학식 6에서,

[0080] m 및 n은 각각 1 이상이며 또한 m과 n의 합계가 6 내지 80이 되는 수이다.

### 화학식 7

[0081]  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{H}$

[0082] 상기 화학식 7에서,

[0083] m 및 n은 각각 1 이상이며 또한 m과 n의 합계가 6 내지 80이 되는 수이다.

### 화학식 8

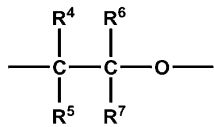
[0084]  $\text{CH}_3\text{COO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_l-\text{COCH}_3$

[0085] 상기 화학식 8에서,

[0086] l은 6 내지 80의 수이다.

[0087] 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 있어서는, 상기 폴리알킬렌글리콜로서, 화학식 9로 표시되는 구성 단위를 적어도 1개 갖는 폴리알킬렌글리콜 유도체를 사용할 수 있다.

### 화학식 9

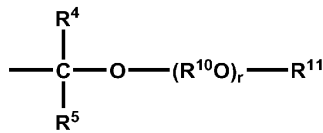


[0088]

[0089] 상기 화학식 9에서,

[0090]  $\text{R}^4$  내지  $\text{R}^7$ 은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기 또는 하기 화학식 13으로 표시되는 기이다.

화학식 10



[0091]

[0092] 상기 화학식 10에서,

[0093]  $\text{R}^8$  및  $\text{R}^9$ 는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 알콕시알킬기이고,

[0094]  $\text{R}^{10}$ 은 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기, 알킬기를 치환기로서 갖는 총 탄소수 2 내지 5의 치환 알킬렌기 또는 알콕시알킬기를 치환기로서 갖는 총 탄소수 4 내지 10의 치환 알킬렌기이고,

[0095]  $r$ 은 0 내지 20의 정수이고,

[0096]  $\text{R}^{13}$ 은 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기이고,

[0097]  $\text{R}^8$  내지  $\text{R}^{11}$ 의 적어도 1개가 화학식 13으로 표시되는 기이다.

[0098] 상기 화학식 9 중,  $\text{R}^4$  내지  $\text{R}^7$ 은 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기 또는 상기 화학식 10으로 표시되는 기를 나타내는데, 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기로서는, 구체적으로는, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기, 탄소수 5 내지 10의 사이클로알킬기 또는 알킬사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기 또는 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 10의 아릴알킬기 등을 들 수 있다. 이들의 1가의 탄화수소기 중에서도, 탄소수 6 이하의 1가의 탄화수소기, 특히 탄소수 3 이하의 알킬기, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기가 바람직하다.

[0099] 또한, 상기 화학식 10에서,  $\text{R}^8$  및  $\text{R}^9$ 는 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 알콕시알킬기를 나타내는데, 이들 중에서도 탄소수 3 이하의 알킬기 또는 탄소수 6 이하의 알콕시알킬기가 바람직하다.

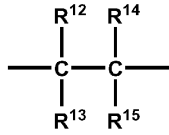
[0100] 상기 화학식 10 중,  $\text{R}^{10}$ 은 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기, 알킬기를 치환기로서 갖는 총 탄소수 2 내지 5의 치환 알킬렌기 또는 알콕시알킬기를 치환기로서 갖는 총 탄소수 4 내지 10의 치환 알킬렌기, 바람직하게는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기 및 총 탄소수 6 이하의 치환 에틸렌기를 나타낸다.

[0101] 상기 화학식 10 중,  $\text{R}^{11}$ 은 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기를 나타내는데, 당해 탄화수소기로서는, 구체적으로는, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기, 탄소수 5 내지 10의 사이클로알킬기 또는 알킬사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기 또는 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 10의 아릴알킬기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄소수 6 이하의 1가의 탄화수소기가 바람직하며, 특히 탄소수 3 이하의 알킬기가 바람직하다.

[0102] 상기 화학식 9 중,  $\text{R}^4$  내지  $\text{R}^7$  중 적어도 1개는 상기 화학식 10으로 표시되는 기이다. 특히,  $\text{R}^4$  또는  $\text{R}^6$  중 어느 하나가 상기 화학식 10으로 표시되는 기이며, 또한  $\text{R}^4$  또는  $\text{R}^6$ 의 나머지 하나 및  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^7$ 이 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 1가의 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0103] 본 발명에서 바람직하게 사용되는, 상기 화학식 9로 표시되는 구성 단위를 갖는 폴리알킬렌글리콜은, 화학식 9로 표시되는 구성 단위만으로 이루어지는 단독 중합체; 화학식 9로 표시되고, 또한 구조가 상이한 2종 이상의 구성 단위로 이루어지는 공중합체, 및 화학식 9로 표시되는 구성 단위와 다른 구성 단위(예를 들면 하기 화학식 11로 표시되는 구성 단위)로 이루어지는 공중합체의 3종류로 대별할 수 있다. 상기 단독 중합체의 적합한 예는, 화학식 9로 표시되는 구성 단위 A를 1 내지 200개 갖는 동시에, 말단기가 각각 하이드록실기, 탄소수 1 내지 10의 아실옥시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 아릴옥시기로 이루어지는 것을 들 수 있다.

## 화학식 11



[0104]

[0105]

상기 화학식 11에서,

[0106]

$\text{R}^{12}$  내지  $\text{R}^{15}$ 는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0107]

한편, 공중합체의 적합한 예는, 화학식 9로 표시되는 2종류의 구성 단위 A, B를 각각 1 내지 200개 갖거나, 또는 화학식 9로 표시되는 구성 단위 A를 1 내지 200개와 화학식 10으로 표시되는 구성 단위 C를 1 내지 200개 갖는 동시에, 말단기가 각각 하이드록실기, 탄소수 1 내지 10의 아실옥시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 아릴옥시기로 이루어지는 것을 들 수 있다.

[0108]

이들 공중합체는, 구성 단위 A와 구성 단위 B(또는 구성 단위 C)의 교호 공중합, 랜덤 공중합, 블록 공중합체 또는 구성 단위 A의 주쇄에 구성 단위 B가 그래프트 결합한 그래프트 공중합체 중 어느 중합 형식이라도 좋다.

[0109]

폴리알킬렌글리콜의 하이드록실기가는 특별히 한정되지 않지만, 100mg KOH/g 이하, 바람직하게는 50mg KOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 30mg KOH/g 이하, 가장 바람직하게는 10mg KOH/g 이하인 것이 바람직하다.

[0110]

상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜은, 종래부터 공지된 방법을 사용하여 합성할 수 있다[참조: 「알킬렌옥사이드 중합체」, 시바타 미즈타 외, 카이분도, 평성 2년 11월 20일 발행]. 예를 들면, 알코올( $\text{R}^1\text{OH}$ ;  $\text{R}^1$ 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다)에 소정의 알킬렌옥사이드의 1종 이상을 부가 중합시키고, 다시 말단 하이드록실기를 에테르화 또는 에스테르화함으로써, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜이 수득된다. 또한, 상기의 제조 공정에서 상이한 2종 이상의 알킬렌옥사이드를 사용하는 경우, 수득되는 폴리알킬렌글리콜은 랜덤 공중합체, 블록 공중합체의 어느 것이라도 좋지만, 보다 산화 안정성이 우수한 경향이 있다는 점에서 블록 공중합체인 것이 바람직하며, 보다 저온 유동성이 우수한 경향이 있다는 점에서 랜덤 공중합체인 것이 바람직하다.

[0111]

상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 100℃에서의 동점도는 5 내지 20mm<sup>2</sup>/s인 것이 바람직하며, 바람직하게는 6 내지 18mm<sup>2</sup>/s, 보다 바람직하게는 7 내지 16mm<sup>2</sup>/s, 더욱 바람직하게는 8 내지 15mm<sup>2</sup>/s, 가장 바람직하게는 9 내지 13mm<sup>2</sup>/s이다. 100℃에서의 동점도가 상기 하한값 미만이면 냉매 공존하에서의 윤활성이 불충분해지고, 한편 상기 상한값을 초과하면, 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져 냉매 압축기의 윤활 불량이나 증발기에서의 열교환의 저해가 일어나기 쉬워진다. 또한, 당해 폴리알킬렌글리콜의 40℃에서의 동점도는, 10 내지 200mm<sup>2</sup>/s인 것이 바람직하며, 20 내지 150mm<sup>2</sup>/s인 것이 보다 바람직하다. 40℃에서의 동점도가 10mm<sup>2</sup>/s 미만이면 윤활성이나 압축기의 밀폐성이 저하되는 경향이 있으며, 또한, 200mm<sup>2</sup>/s를 초과하면, 저온 조건하에서 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져 냉매 압축기의 윤활 불량이나 증발기에서의 열교환의 저해가 일어나기 쉬워지는 경향이 있다.

[0112]

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 유동점은 -10℃ 이하인 것이 바람직하며, -20 내지 -5℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 유동점이 -10℃ 이상인 폴리알킬렌글리콜을 사용하면, 저온시에 냉매 순환 시스템 내에서 냉동기유가 고화되기 쉬워지는 경향이 있다.

[0113]

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 제조 공정에 있어서, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드가 부반응을 일으켜 분자 중에 알릴기 등의 불포화기가 형성되는 경우가 있다. 폴리알킬렌글리콜 분자 중에 불포화기가 형성되면, 폴리알킬렌글리콜 자체의 열안정성이 저하되고, 중합물을 생성하여 슬러지를 생성하고, 또는 황산화성(산화 방지성)이 저하되어 과산화물을 생성하는 것과 같은 현상이 일어나기 쉬워진다. 특히, 과산화물이 생성되면, 분해되어 카르보닐기를 갖는 화합물을 생성하고, 다시 카르보닐기를 갖는 화합물이 슬러지를 생성하여 캐필러리 막힘이 일어나기 쉬워진다.

[0114]

따라서, 제1 내지 제7 실시형태에서 사용되는 폴리알킬렌글리콜로서는, 불포화기 등에 유래하는 불포화도가



낮은 것이 바람직하며, 구체적으로는 0.04meq/g 이하인 것이 바람직하며, 0.03meq/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.02meq/g 이하인 것이 가장 바람직하다. 또한, 과산화물가는 10.0meq/kg 이하인 것이 바람직하며, 5.0meq/kg 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.0meq/kg인 것이 가장 바람직하다. 또한, 카르보닐가는, 100중량ppm 이하인 것이 바람직하며, 50중량ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 20중량ppm 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0115] 또한, 본 발명에서 말하는 불포화도, 과산화물가 및 카르보닐가란, 각각 일본유화학회 제정의 기준 유지(油脂) 분석 시험법에 의해 측정된 값을 말한다. 즉, 본 발명에 따르는 불포화도란, 시료에 와이스액(ウィス液)(ICl-아세트산 용액)을 반응시켜, 어두운 곳에 방치하고, 그 후에 과잉의 ICl를 요오드로 환원하고, 요오드분을 티오황산나트륨으로 적정하여 요오드가를 산출하고, 이 요오드가를 비닐 당량으로 환산한 값(meq/g)을 말하며; 본 발명에 따르는 과산화물가란, 시료에 요오드화칼륨을 가하고, 생성된 유리된 요오드를 티오황산나트륨으로 적정하고, 이 유리된 요오드를 시료 1kg에 대한 밀리 당량수로 환산한 값(meq/kg)을 말하고; 본 발명에 따르는 카르보닐가란, 시료에 2,4-디니트로페닐하이드라진을 작용시켜, 발색성 있는 퀴노이드 이온을 생성시키고, 이 시료의 480nm에서의 흡광도를 측정하여, 미리 신남알데히드를 표준 물질로서 구한 검량선을 기초로 카르보닐량으로 환산한 값(중량ppm)을 말한다.

[0116] 불포화도, 과산화물가 및 카르보닐가가 낮은 폴리알킬렌글리콜을 수득하기 위해, 프로필렌옥사이드를 반응시킬 때의 반응 온도를 120℃ 이하(보다 바람직하게는 110℃ 이하)로 하는 것이 바람직하다. 또한, 제조시에 알칼리 촉매를 사용하는 경우가 있으면, 이것을 제거하기 위해 무기계의 흡착제, 예를 들면, 활성탄, 활성 백토, 벤토나이트, 돌로마이트, 알루미늄실리케이트 등을 사용하면, 불포화도를 감소시킬 수 있다. 또한, 당해 폴리알킬렌글리콜을 제조 또는 사용할 때에 산소와의 접촉을 최대한 피하거나, 산화 방지제를 첨가함으로써 과산화물가 또는 카르보닐가의 상승을 방지할 수 있다.

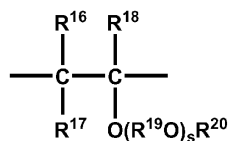
[0117] 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜을 사용하는 경우, 당해 폴리알킬렌글리콜만을 단독으로 사용한 경우라도, 저온 유동성, 윤활성 및 안정성이 충분히 높고, 또한 불포화 불화탄화수소 냉매에 대한 충분히 넓은 상용(相溶) 영역을 갖는 것과 같은 우수한 특성을 수득할 수 있다.

[0118] 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 있어서는, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜 이외의 기유나 첨가제를 첨가해도 좋다. 또한, 냉동기유 중의 당해 폴리알킬렌글리콜의 함유량에 관해서는, 상기의 우수한 특성을 손상시키지 않는 한 특별히 제한되지 않지만, 냉동기유 전량 기준으로 50질량% 이상인 것이 바람직하며, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90질량% 이상 함유하는 것이 특히 바람직하다. 상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 함유량이 50질량% 미만이면, 냉동기유의 윤활성, 냉매 상용성, 열?화학적 안정성 등의 각종 성능 중 어느 하나가 불충분해지는 경향이 있다.

[0119] 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 윤활성, 냉매 상용성, 열?화학적 안정성, 전기 절연성 등의 각종 성능이 보다 우수한 점에서, 냉동기유 전량 기준으로, 50질량% 이상 함유하는 것이 바람직하며, 70질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하며, 90질량% 이상 함유하는 것이 가장 바람직하다.

[0120] 또한, 제1 내지 제7 실시형태에서 사용되는 폴리비닐에테르로서는, 예를 들면 하기 화학식 12로 표시되는 구성 단위를 갖는 폴리비닐에테르계 화합물을 들 수 있다.

## 화학식 12



[0121]

[0122] 상기 화학식 12에서,

[0123] R<sup>16</sup> 내지 R<sup>18</sup>은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이고,

[0124]  $R^{19}$ 는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기이고,

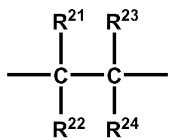
[0125]  $R^{20}$ 은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0126]  $s$ 는 그 평균값이 0 내지 10인 수이고,

[0127]  $R^{16}$  내지  $R^{20}$ 은 구성 단위마다 동일해도 각각 상이해도 좋고, 또한 화학식 12로 표시되는 구성 단위가 복수의  $R^{19}$ 를 가질 때, 복수의  $R^{19}$ 는 동일해도 상이해도 좋다.

[0128] 또한, 상기 화학식 12로 표시되는 구성 단위와, 하기 화학식 13으로 표시되는 구성 단위를 갖는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체로 이루어지는 폴리비닐에테르계 화합물도 사용할 수 있다.

### 화학식 13



[0129]

[0130] 상기 화학식 13에서,

[0131]  $R^{21}$  내지  $R^{24}$ 는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,  $R^{21}$  내지  $R^{24}$ 는 구성 단위마다 동일해도 상이해도 좋다.

[0132] 상기 화학식 12 중의  $R^{16}$  내지  $R^{18}$ 은 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기(바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기)를 나타내고, 이들은 서로 동일해도 상이해도 좋다. 이러한 탄화수소기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 등을 들 수 있지만,  $R^{15}$  내지  $R^{18}$ 로서는 수소 원자가 바람직하다.

[0133] 한편, 상기 화학식 12 중의  $R^{19}$ 는, 탄소수 1 내지 10(바람직하게는 2 내지 10)의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기를 나타낸다. 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기로서는, 2가의 지방족쇄식 탄화수소기, 지환식 탄화수소에 2개의 결합 부위를 갖는 지환식 탄화수소기, 2가의 방향족 탄화수소기, 알킬방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 탄소수 2 내지 4의 지방족쇄식 탄화수소기가 특히 바람직하다.

[0134] 또한, 탄소수 2 내지 20의 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기의 구체예로서는, 메톡시메틸렌기, 메톡시에틸렌기, 메톡시메틸에틸렌기, 1,1-비스메톡시메틸에틸렌기, 1,2-비스메톡시메틸에틸렌기, 에톡시메틸에틸렌기, (2-메톡시에톡시)메틸에틸렌기, (1-메틸-2-메톡시)메틸에틸렌기 등을 바람직하게 들 수 있다. 또한, 상기 화학식 15 중의  $s$ 는  $R^{19}$ 의 반복수를 나타내고, 그 평균값이 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 5의 범위의 수이다. 동일한 구성 단위 내에  $R^{19}$ 가 복수 있는 경우에는, 복수의  $R^{19}$ 는 동일해도 상이해도 좋다.

[0135] 또한, 상기 화학식 12에 있어서의  $R^{20}$ 은 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내는데, 이러한 탄화수소기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 등을 들 수 있다. 또한,  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ 은 구성 단위마다 동일해도 상이해도 좋다.

[0136] 폴리비닐에테르가 상기 화학식 12로 표시되는 구성 단위만으로 이루어지는 단독 중합체인 경우, 그 탄소/산소 원자수 비는 4.2 내지 7.0의 범위에 있는 것이 바람직하다. 당해 원자수 비가 4.2 미만이면 흡습성이 과잉으로 높아지고, 또한, 7.0을 초과하면 작동 매체와의 상용성이 저하되는 경향이 있다.

[0137] 상기 화학식 13에서,  $R^{21}$  내지  $R^{24}$ 는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타낸다.



[0138] 여기서, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기로서는, 상기 화학식 12 중의  $R^{20}$ 의 설명에 있어서 예시된 탄화수소기를 들 수 있다.

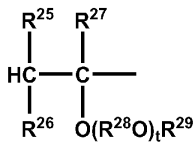
[0139] 또한,  $R^{21}$  내지  $R^{24}$ 는 구성 단위마다 동일해도 각각 상이해도 좋다.

[0140] 본 발명에 따르는 폴리비닐에테르가 화학식 12로 표시되는 구성 단위와 화학식 13으로 표시되는 구성 단위를 갖는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체인 경우, 그 탄소/산소 원자수 비는 4.2 내지 7.0의 범위에 있는 것이 바람직하다. 당해 원자수 비가 4.2 미만이면 흡습성이 과잉으로 높아지고, 또한, 7.0을 초과하면 작동 매체와의 상용성이 저하되는 경향이 있다.

[0141] 또한 본 발명에서는, 상기 화학식 12로 표시되는 구성 단위만으로 이루어지는 단독 중합체와, 상기 화학식 12로 표시되는 구성 단위와 상기 화학식 13으로 표시되는 구성 단위로 이루어지는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체의 혼합물도 사용할 수 있다. 이들 단독 중합체 및 공중합체는, 각각 대응하는 비닐에테르계 단량체의 중합, 및 대응하는 올레핀성 이중 결합을 갖는 탄화수소 단량체와 대응하는 비닐에테르계 단량체의 공중합에 의해 제조할 수 있다.

[0142] 본 발명에 사용되는 폴리비닐에테르로서는, 그 말단 구조 중 한쪽이, 하기 화학식 14 또는 15로 표시되는 것이며, 또한 다른 쪽이 하기 화학식 16 또는 17로 표시되는 구조를 갖는 것; 및 그 말단의 한쪽이, 상기 화학식 14 또는 15로 표시되고, 또한 다른 쪽이 하기 화학식 18로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

#### 화학식 14



[0143]

[0144] 상기 화학식 14에서,

[0145]  $R^{25}$  내지  $R^{27}$ 은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이고,

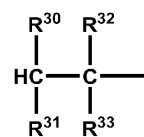
[0146]  $R^{28}$ 은 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기이고,

[0147]  $R^{29}$ 는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0148] t는 그 평균값이 0 내지 10인 수이고,

[0149] 상기 화학식 14의 말단 구조가 복수의  $R^{28}O$ 를 가질 때, 복수의  $R^{28}O$ 는 각각 동일해도 상이해도 좋다.

#### 화학식 15

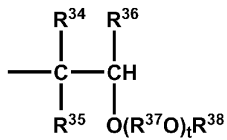


[0150]

[0151] 상기 화학식 15에서,

[0152]  $R^{30}$  내지  $R^{33}$ 은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다.

### 화학식 16



[0153]

[0154]

상기 화학식 16에서,

[0155]

$\text{R}^{34}$  내지  $\text{R}^{36}$  은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이고,

[0156]

$\text{R}^{37}$  은 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기이고,

[0157]

$\text{R}^{38}$  은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

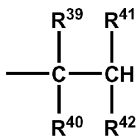
[0158]

$t$ 는 그 평균값이 0 내지 10인 수이고,

[0159]

상기 화학식 16으로 표시되는 말단 구조가 복수의  $\text{R}^{37}\text{O}$ 를 가질 때, 복수의  $\text{R}^{37}\text{O}$ 는 각각 동일해도 상이해도 좋다.

### 화학식 17



[0160]

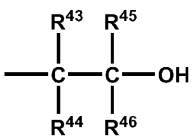
[0161]

상기 화학식 17에서,

[0162]

$\text{R}^{39}$  내지  $\text{R}^{42}$  는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다.

### 화학식 18



[0163]

[0164]

상기 화학식 18에서,

[0165]

$\text{R}^{43}$  내지  $\text{R}^{45}$  는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이다.

[0166]

이러한 폴리비닐에테르 중에서도, 다음에 제시하는 것이 특히 적합하다.

[0167]

(i) 말단의 한쪽이 화학식 14 또는 15로 표시되고, 다른 쪽이 화학식 16 또는 17로 표시되는 구조를 갖고 있으며, 화학식 12에 있어서의  $\text{R}^{16}$  내지  $\text{R}^{18}$  이 모두 수소 원자이며,  $s$ 가 0 내지 4의 수이며,  $\text{R}^{19}$  가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기이며, 또한  $\text{R}^{20}$  이 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 것;

[0168]

(ii) 화학식 12로 표시되는 구성 단위만을 갖는 것으로서, 그 말단의 한쪽이 화학식 14로 표시되고, 다른 쪽이 화학식 15로 표시되는 구조를 갖고 있으며, 화학식 12에 있어서의  $\text{R}^{16}$  내지  $\text{R}^{18}$  이 모두 수소 원자이며,  $s$ 가 0 내지 4의 수이며,  $\text{R}^{19}$  가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기이며, 또한  $\text{R}^{20}$  이 탄소수 1 내지 20의 탄화수소

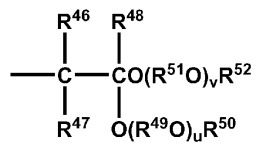
기인 것;

[0169] (iii) 말단의 한쪽이 화학식 14 또는 15로 표시되고, 다른 쪽이 화학식 16으로 표시되는 구조를 갖고 있으며, 화학식 12에 있어서의  $R^{16}$  내지  $R^{18}$  이 모두 수소 원자이며,  $s$ 가 0 내지 4의 수이며,  $R^{19}$  가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기이며,  $R^{20}$  이 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 것;

[0170] (iv) 화학식 12로 표시되는 구성 단위만을 갖는 것으로서, 그 말단의 한쪽이 화학식 14로 표시되고, 다른 쪽이 화학식 17로 표시되는 구조를 갖고 있으며, 화학식 12에 있어서의  $R^{16}$  내지  $R^{18}$  이 모두 수소 원자이며,  $s$ 가 0 내지 4의 수이며,  $R^{19}$  가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기이며, 또한  $R^{20}$  이 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 것.

[0171] 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 있어서는, 상기 화학식 15로 표시되는 구성 단위를 가지며, 그 말단의 한쪽이 화학식 17로 표시되며, 또한 다른 쪽이 하기 화학식 19로 표시되는 구조를 갖는 폴리비닐에테르계 화합물도 사용할 수 있다.

### 화학식 19



[0172]

[0173] 상기 화학식 19에서,

[0174]  $R^{46}$  내지  $R^{48}$  은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이고,

[0175]  $R^{49}$  및  $R^{51}$  은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 탄소수 2 내지 10의 2가의 탄화수소기이고,

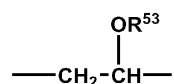
[0176]  $R^{50}$  및  $R^{52}$  는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고,

[0177]  $u$  및  $v$ 는 동일해도 상이해도 좋고, 각각 그 평균값이 0 내지 10인 수이고,

[0178] 상기 화학식 19로 표시되는 말단 구조가 복수의  $R^{49}O$  또는  $R^{51}O$ 를 가질 때, 복수의  $R^{49}O$  또는  $R^{51}O$ 는 동일해도 상이해도 좋다.

[0179] 또한, 본 발명에서는, 하기 화학식 20 또는 21로 표시되는 구성 단위로 이루어지고, 또한 중량 평균 분자량이 300 내지 5,000이며, 말단의 한쪽이 하기 화학식 22 또는 23으로 표시되는 구조를 갖는 알킬비닐에테르의 단독 중합물 또는 공중합물로 이루어지는 폴리비닐에테르계 화합물도 사용할 수 있다.

### 화학식 20

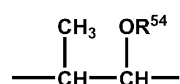


[0180]

[0181] 상기 화학식 20에서,

[0182]  $R^{53}$  은 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이다.

### 화학식 21

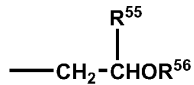


[0183]

[0184] 상기 화학식 21에서,

[0185]  $R^{54}$ 는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이다.

## 화학식 22



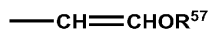
[0186]

[0187] 상기 화학식 22에서,

[0188]  $R^{55}$ 는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

[0189]  $R^{56}$ 은 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이다.

## 화학식 23



[0190]

[0191] 상기 화학식 23에서,

[0192]  $R^{57}$ 은 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이다.

[0193] 폴리비닐에테르의 100℃에서의 동점도는 5 내지 20mm<sup>2</sup>/s인 것이 바람직하며, 바람직하게는 6 내지 18mm<sup>2</sup>/s, 보다 바람직하게는 7 내지 16mm<sup>2</sup>/s, 더욱 바람직하게는 8 내지 15mm<sup>2</sup>/s, 가장 바람직하게는 9 내지 13mm<sup>2</sup>/s이다. 100℃에서의 동점도가 상기 하한값 미만이면 냉매 공존하에서의 윤활성이 불충분해지고, 한편, 상기 상한값을 초과하면, 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져, 냉매 압축기의 윤활 불량이나 증발기에서의 열교환의 저해가 일어나기 쉬워진다. 또한, 당해 폴리비닐에테르의 40℃에서의 동점도는, 40℃에서의 동점도가 10 내지 200mm<sup>2</sup>/s인 것이 바람직하며, 20 내지 150mm<sup>2</sup>/s인 것이 보다 바람직하다. 40℃에서의 동점도가 10 mm<sup>2</sup>/s 미만이면 윤활성이나 압축기의 밀폐성이 저하되는 경향이 있으며, 또한, 200mm<sup>2</sup>/s를 초과하면, 저온 조건 하에서 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져 냉매 압축기의 윤활 불량이나 증발기에서의 열교환의 저해가 일어나기 쉬워지는 경향이 있다.

[0194] 또한, 폴리비닐에테르의 유동점은 -10℃ 이하인 것이 바람직하며 -20 내지 -50℃인 것이 보다 바람직하다. 유동점이 -10℃ 이상인 폴리비닐에테르를 사용하면 저온시에 냉매 순환 시스템 내에서 냉동기유가 고화되기 쉬워지는 경향이 있다.

[0195] 또한, 폴리비닐에테르의 제조 공정에 있어서, 부반응을 일으켜서 분자 중에 알릴기 등의 불포화기가 형성되는 경우가 있다. 폴리비닐에테르 분자 중에 불포화기가 형성되면, 폴리비닐에테르 자체의 열안정성이 저하되고, 중합물을 생성하여 슬러지를 생성하고, 또는 항산화성(산화 방지성)이 저하되어 과산화물을 생성하는 것과 같은 현상이 일어나기 쉬워진다. 특히, 과산화물이 생성되면, 분해되어 카르보닐기를 갖는 화합물을 생성하고, 또한 카르보닐기를 갖는 화합물이 슬러지를 생성하여 캐필러리 막힘이 일어나기 쉬워진다.

[0196] 따라서, 폴리비닐에테르로서는, 불포화기 등에 유래하는 불포화도가 낮은 것이 바람직하며, 구체적으로는 0.04meq/g 이하인 것이 바람직하며, 0.03meq/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.02meq/g 이하인 것이 가장 바람직하다. 또한, 과산화물가는 10.0meq/kg 이하인 것이 바람직하며, 5.0meq/kg 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.0meq/kg인 것이 가장 바람직하다. 또한, 카르보닐가는, 100중량ppm 이하인 것이 바람직하며, 50중량ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 20중량ppm 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0197] 또한, 폴리비닐에테르의 하이드록실기가는 특별히 한정되지 않지만, 10mg KOH/g, 바람직하게는 5mg KOH/g, 더욱 바람직하게는 3mg KOH/g인 것이 바람직하다.

[0198] 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기유 작동 유체 조성물 중의 당해 폴리비닐에테르의 함유량

에 관해서는, 상기의 우수한 특성을 손상시키지 않는 한에 있어서 특별히 제한되지 않지만, 냉동기유 전량 기준으로 50질량% 이상인 것이 바람직하며, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90질량% 이상 함유하는 것이 특히 바람직하다. 상기 화학식 1의 폴리비닐에테르의 함유량이 50 질량% 미만이면, 냉동기유의 윤활성, 냉매 상용성, 열?화학적 안정성 등의 각종 성능 중 중 어느 하나가 불충분해지는 경향이 있다.

- [0199] 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물에 있어서, 기유는, 에테르계 화합물만으로 이루어지는 것이라도 좋지만, 당해 에테르계 화합물 이외의 기유를 또한 함유해도 좋다.
- [0200] 에테르계 화합물 이외의 기유로서는, 광유, 올레핀 중합체, 나프탈렌 화합물, 알킬벤젠 등의 탄화수소계유, 및 에스테르계 기유(모노에스테르, 디에스테르, 폴리올에스테르 등), 케톤, 실리콘, 폴리실록산 등의 산소를 함유하는 합성유를 병용하여 사용해도 좋다. 산소를 함유하는 합성유로서는, 상기 중에서도 폴리올에스테르가 바람직하게 사용된다.
- [0201] 다음에, 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물에 함유되는 첨가제에 관해 설명한다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 첨가제의 함유량에 관해서는, 냉동기유 전량을 기준으로 나타내지만, 냉동기용 유체 조성물에 있어서의 이들 성분의 함유량은, 냉동기유 조성물 전량을 기준으로 한 경우에 후술하는 바람직한 범위내가 되도록 선정하는 것이 바람직하다.
- [0202] 산성 인산에스테르의 아민염으로서, 산성 인산에스테르와, 탄소수 1 내지 24, 바람직하게는 5 내지 18의 1 내지 3급의 직쇄 또는 분기 알킬기의 아민과의 아민염을 들 수 있다.
- [0203] 산성 인산에스테르의 아민염을 구성하는 산성 인산에스테르로서는, 모노부틸에시드 포스페이트, 모노펜틸에시드 포스페이트, 모노헥실에시드 포스페이트, 모노헵틸에시드 포스페이트, 모노옥틸에시드 포스페이트, 모노노닐에시드 포스페이트, 모노데실에시드 포스페이트, 모노운데실에시드 포스페이트, 모노도데실에시드 포스페이트, 모노트리데실에시드 포스페이트, 모노테트라데실에시드 포스페이트, 모노펜타데실에시드 포스페이트, 모노헥사데실에시드 포스페이트, 모노헵타데실에시드 포스페이트, 모노옥타데실에시드 포스페이트, 모노올레일에시드 포스페이트, 디부틸에시드 포스페이트, 디펜틸에시드 포스페이트, 디헥실에시드 포스페이트, 디헵틸에시드 포스페이트, 디옥틸에시드 포스페이트, 디노닐에시드 포스페이트, 디데실에시드 포스페이트, 디운데실에시드 포스페이트, 디도데실에시드 포스페이트, 디트리데실에시드 포스페이트, 디테트라데실에시드 포스페이트, 디펜타데실에시드 포스페이트, 디헥사데실에시드 포스페이트, 디헵타데실에시드 포스페이트, 디옥타데실에시드 포스페이트, 디올레일에시드 포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0204] 또한, 산성 인산에스테르의 아민염을 구성하는 아민으로서, 직쇄 또는 분기의 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 운데실아민, 도데실아민, 트리데실아민, 테트라데실아민, 펜타데실아민, 헥사데실아민, 헵타데실아민, 옥타데실아민, 올레일아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디운데실아민, 디도데실아민, 디트리데실아민, 디테트라데실아민, 디펜타데실아민, 디헥사데실아민, 디헵타데실아민, 디옥타데실아민, 디올레일아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 트리운데실아민, 트리도데실아민, 트리트리데실아민, 트리테트라데실아민, 트리펜타데실아민, 트리헥사데실아민, 트리헵타데실아민, 트리옥타데실아민, 트리올레일아민 등의 아민과의 염을 들 수 있다. 아민은 단독의 화합물이라도, 2종 이상의 화합물의 혼합물이라도 좋다.
- [0205] 제1, 제2 및 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물에 있어서, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 냉동기유 전량 기준(기유와 전체 배합 첨가제의 합계량 기준)으로, 0.01 내지 5.0질량%인 것이 바람직하며, 0.02 내지 3.0질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0206] 또한, 제3 및 제5 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물에 있어서, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량은, 냉동기유 전량 기준(기유와 전체 배합 첨가제의 합계량 기준)으로, 0 초과 400질량ppm 미만이며, 바람직하게는 100 내지 350질량ppm, 보다 바람직하게는 200 내지 300질량ppm이다. 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량을 400질량ppm 미만으로 함으로써, 화학적 안정성과 윤활성을 균형적으로 양립하는 것이 가능해진다.
- [0207] 또한, 제4 및 제6 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물에 있어서, 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량은, 냉동기유 전량 기준(기유와 전체 배합 첨가제의 합계량 기준)으로, 400질량ppm 이상이며,

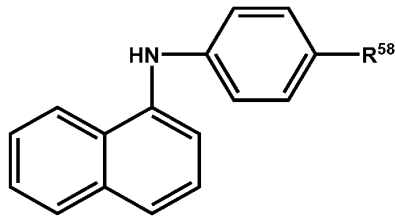
바람직하게는 450 내지 10000질량ppm, 보다 바람직하게는 500 내지 5000질량ppm이다. 산성 인산에스테르의 아민염의 함유량을 400질량ppm 이상으로 함으로써, 우수한 윤활성을 확보하는 것이 가능해진다.

[0208] 또한, 제1 내지 제7 실시형태의 각각에 있어서, 산성 인산에스테르의 아민염은, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0209] 다음에, 제1, 제5 및 제6 실시형태에서 사용되는 아민계 산화 방지제에 관해 상세하게 설명한다. 또한, 제2, 제3, 제4, 제7 실시형태에 있어서도, 아민계 산화 방지제를 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물에 바람직하게 첨가할 수 있다.

[0210] 아민계 산화 방지제로서는, 이하의 화학식 24로 표시되는 페닐- $\alpha$ -나프틸아민류, 또는 화학식 25로 나타내는 p,p'-디알킬화디페닐아민 등을 들 수 있다.

### 화학식 24

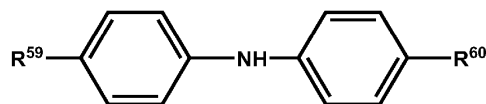


[0211]

[0212] 상기 화학식 24에서,

[0213]  $R^{58}$  은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 16의 알킬기이다.

### 화학식 25



[0214]

[0215] 상기 화학식 25에 있어서,

[0216]  $R^{59}$  및  $R^{60}$  은, 각각 개별적으로, 탄소수 1 내지 16의 알킬기이다.

[0217] 화학식 24로 표시되는 화합물 중에서도  $R^{58}$  이 알킬기인 경우에는, 보다 우수한 슬러지 생성 억제 효과가 수득되기 때문에,  $R^{58}$  은, 탄소수 8 내지 16의 분지 알킬기가 바람직하며, 또한 탄소수 3 또는 4의 올레핀의 올리고머로부터 유도되는 탄소수 8 내지 16의 분지 알킬기가 보다 바람직하다. 탄소수 3 또는 4의 올레핀으로서는, 구체적으로는 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐 및 이소부틸렌을 들 수 있지만, 보다 우수한 슬러지 생성 억제 효과를 수득하기 위해, 프로필렌 또는 이소부틸렌이 바람직하다. 더욱 우수한 슬러지 생성 억제 효과를 수득하기 위해, 이소부틸렌의 2량체로부터 유도되는 분지 옥틸기, 프로필렌의 3량체로부터 유도되는 분지 노닐기, 이소부틸렌의 3량체로부터 유도되는 분지 도데실기, 프로필렌의 4량체로부터 유도되는 분지 도데실기 또는 프로필렌의 5량체로부터 유도되는 분지 펜타데실기가 더욱 바람직하고, 이소부틸렌의 2량체로부터 유도되는 분지 옥틸기, 이소부틸렌의 3량체로부터 유도되는 분지(分枝) 도데실기 또는 프로필렌의 4량체로부터 유도되는 분지 도데실기가 보다 바람직하며, 분기(分岐) 도데실기가 가장 바람직하다.

[0218] 화학식 25로 표시되는 p,p'-디알킬디페닐아민의  $R^{59}$  및  $R^{60}$  은, 보다 우수한 슬러지 생성 억제 효과를 수득하기 위해, 각각 개별적으로, 탄소수 3 내지 16의 분지 알킬기가 바람직하며, 또한 탄소수 3 또는 4의 올레핀, 또는 그 올리고머로부터 유도되는 탄소수 3 내지 16의 분지 알킬기가 보다 바람직하다. 상기 탄소수 3 또는 4의 올레핀으로서는, 구체적으로는 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐 및 이소부틸렌 등을 들 수 있지만, 보다 우수한 슬러지 생성 억제 효과를 수득하기 위해 프로필렌 또는 이소부틸렌이 바람직하다.

[0219] 또한,  $R^{59}$  또는  $R^{60}$  은, 보다 우수한 산화 방지 효과를 획득하기 위해, 이소부틸렌으로부터 유도되는 tert-부틸기, 이소부틸렌의 2량체로부터 유도되는 분지 옥틸기가 가장 바람직하다.

[0220] 화학식 25로 표시되는 p,p'-디알킬디페닐아민은 시판되는 것을 사용해도 좋고 또한 합성물을 사용해도 좋다. 합성물은, 화학식 24로 표시되는 페닐- $\alpha$ -나프틸아민과 같이, 탄소수 1 내지 16의 할로젠화 알킬 화합물과 디페닐아민, 또는 탄소수 2 내지 16의 올레핀 또는 탄소수 2 내지 16의 올레핀 또는 이들의 올리고머와 디페닐아민을 프리델?크래프츠 촉매를 사용하여 반응시킴으로써, 용이하게 합성할 수 있지만, 어느 합성 방법이라도 좋다.

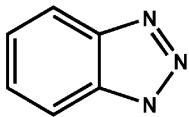
[0221] 아민계 산화 방지제의 함유량의 상한값은, 조성물 전량 기준으로 2질량%가 바람직하며, 보다 바람직하게는 1.5질량%, 새롭게 바람직하게는 1질량%이다. 함유량이 2질량%를 초과하는 경우, 슬러지 발생의 원인이 되기 때문에 바람직하지 못하다. 한편, 아민계 산화 방지제의 함유량의 하한값은, 조성물 전량 기준으로, 0.001질량%가 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.05질량%, 더욱 바람직하게는 0.1질량%이다. 산화 방지제의 함유량이 0.001질량%에 미치지 않는 경우에는, 산화 방지 효과가 부족하기 때문에 바람직하지 못하다.

[0222] 다음에, 제2, 제5 및 제6 실시형태에 사용되는 금속 불활성화제에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 제1, 제3, 제4, 제7 실시형태에 있어서도, 금속 불활성화제를 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물에 바람직하게 첨가할 수 있다.

[0223] 금속 불활성화제로서는, 벤조트리아졸 또는 그 유도체가 적합하게 사용된다.

[0224] 벤조트리아졸은, 하기 화학식 26으로 표시되는 화합물이다.

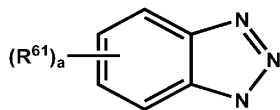
### 화학식 26



[0225]

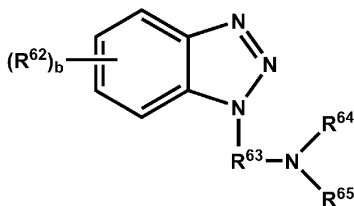
[0226] 벤조트리아졸 유도체로서는, 예를 들면, 하기 화학식 27로 표시되는 알킬벤조트리아졸이나, 하기 화학식 28로 표시되는 (알킬)아미노알킬벤조트리아졸 등을 들 수 있다.

### 화학식 27



[0227]

### 화학식 28



[0228]

[0229] 화학식 27 중,  $R^{61}$  은 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, a는 1 내지 3, 바람직하게는 1 또는 2를 나타낸다.  $R^{61}$  로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있다. 화학식 27로 표시되는



알킬벤조트리아졸로서는, 특히 산화 방지성이 우수하다는 점에서,  $R^{61}$ 이 메틸기 또는 에틸기이며, a가 1 또는 2인 화합물이 바람직하며, 예를 들면, 메틸벤조트리아졸(톨릴트리아졸), 디메틸벤조트리아졸, 에틸벤조트리아졸, 에틸메틸벤조트리아졸, 디에틸벤조트리아졸 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0230] 상기 화학식 28 중,  $R^{62}$ 는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고,  $R^{63}$ 은 메틸렌기 또는 에틸렌기를 나타내고,  $R^{64}$  및  $R^{65}$ 는 동일하거나 상이한 기로서, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 나타내고, b는 0 내지 3, 바람직하게는 0 또는 1을 나타낸다.

[0231]  $R^{62}$ 로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있다.  $R^{64}$  및  $R^{65}$ 로서는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기 등의 알킬기를 들 수 있다.  $R^{64}$  및  $R^{65}$ 는 동일해도 상이해도 좋다.

[0232] 화학식 28로 표시되는 (알킬)아미노벤조트리아졸로서는, 특히 산화 방지성이 우수하다는 점에서,  $R^{62}$ 가 메틸기, b가 0 또는 1,  $R^{63}$ 이 메틸렌기 또는 에틸렌기,  $R^{64}$  및  $R^{65}$ 가 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기인 디알킬아미노알킬벤조트리아졸이나 디알킬아미노알킬톨릴트리아졸 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하게 사용된다.

[0233] 이들의 디알킬아미노알킬벤조트리아졸로서는, 예를 들면, 디메틸아미노메틸벤조트리아졸, 디에틸아미노메틸벤조트리아졸, 디프로필아미노메틸벤조트리아졸, 디부틸아미노메틸벤조트리아졸, 디펜틸아미노메틸벤조트리아졸, 디헥실아미노메틸벤조트리아졸, 디헵틸아미노메틸벤조트리아졸, 디옥틸아미노메틸벤조트리아졸, N,N-비스(2-에틸헥실)-메틸벤조트리아졸, 디노닐아미노메틸벤조트리아졸, 디데실아미노메틸벤조트리아졸, 디운데실아미노메틸벤조트리아졸, 디도데실아미노메틸벤조트리아졸; 디메틸아미노에틸벤조트리아졸, 디에틸아미노에틸벤조트리아졸, 디프로필아미노에틸벤조트리아졸, 디부틸아미노에틸벤조트리아졸, 디펜틸아미노에틸벤조트리아졸, 디헥실아미노에틸벤조트리아졸, 디헵틸아미노에틸벤조트리아졸, 디옥틸아미노에틸벤조트리아졸, 디노닐아미노에틸벤조트리아졸, 디데실아미노에틸벤조트리아졸, 디운데실아미노에틸벤조트리아졸, 디도데실아미노에틸벤조트리아졸; 디메틸아미노메틸톨릴트리아졸, 디에틸아미노메틸톨릴트리아졸, 디프로필아미노메틸톨릴트리아졸, 디부틸아미노메틸톨릴트리아졸, 디펜틸아미노메틸톨릴트리아졸, 디헥실아미노메틸톨릴트리아졸, 디헵틸아미노메틸톨릴트리아졸, 디옥틸아미노메틸톨릴트리아졸, 디노닐아미노메틸톨릴트리아졸, 디데실아미노메틸톨릴트리아졸, 디운데실아미노메틸톨릴트리아졸, 디도데실아미노메틸톨릴트리아졸; 디메틸아미노에틸톨릴트리아졸, 디에틸아미노에틸톨릴트리아졸, 디프로필아미노에틸톨릴트리아졸, 디부틸아미노에틸톨릴트리아졸, 디펜틸아미노에틸톨릴트리아졸, 디헥실아미노에틸톨릴트리아졸, 디헵틸아미노에틸톨릴트리아졸, 디옥틸아미노에틸톨릴트리아졸, 디노닐아미노에틸톨릴트리아졸, 디데실아미노에틸톨릴트리아졸, 디운데실아미노에틸톨릴트리아졸, 디도데실아미노에틸톨릴트리아졸; 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

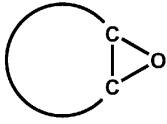
[0234] 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물 중의 금속 불활성화제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 통상, 냉동기유 전량 기준으로 0.001 내지 1.0질량%가 바람직하며, 0.005 내지 0.5질량%가 보다 바람직하다. 금속 불활성화제의 함유량이 0.001질량% 미만인 경우, 그 첨가 효과가 충분하지 않을 우려가 있으며, 한편, 1.0질량%를 초과하는 경우에는, 함유량에 걸맞은 만큼의 첨가 효과가 수득되지 않아 경제적으로 불리하기 때문에 바람직하지 못하다.

[0235] 다음에, 제3, 제4, 제5, 제6 및 제7 실시형태에서 사용되는 지환식 에폭시 화합물에 관해 상세하게 설명한다. 또한, 제1 및 제2 실시형태에 있어서도, 지환식 에폭시 화합물을 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물에 바람직하게 첨가할 수 있다.

[0236] 지환식 에폭시 화합물로서는, 하기 화학식 29로 표시되는 화합물과 같이, 에폭시기를 구성하는 탄소 원자가 직접 지환식환을 구성하고 있는 화합물을 들 수 있다.



화학식 29



[0237]

[0238]

지환식 에폭시 화합물로서는, 예를 들면, 1,2-에폭시사이클로헥산, 1,2-에폭시사이클로펜탄, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트, 엑소-2,3-에폭시노르보르난, 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실메틸)아디페이트, 2-(7-옥사비사이클로[4.1.0]헵토-3-일)-스피로(1,3-디옥산-5,3'-[7]옥사비사이클로[4.1.0]헵탄, 4-(1'-메틸에폭시에틸)-1,2-에폭시-2-메틸사이클로헥산, 4-에폭시에틸-1,2-에폭시사이클로헥산 등을 들 수 있다.

[0239]

에폭시화 지방산 모노에스테르로서는, 예를 들면, 에폭시화된 탄소수 12 내지 20의 지방산과 탄소수 1 내지 8의 알코올 또는 페놀, 알킬페놀과의 에스테르 등을 들 수 있다. 특히 에폭시스테아르산의 부틸, 헥실, 벤질, 사이클로헥실, 메톡시에틸, 옥틸, 페닐 및 부틸페닐에스테르를 바람직하게 들 수 있다. 상기의 지환식 에폭시 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다.

[0240]

냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물 중의 지환식 에폭시 화합물의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 통상, 냉동기유 전량 기준으로, 0.01 내지 6.0질량%가 바람직하며, 0.05 내지 5.0질량%가 보다 바람직하며, 0.10 내지 4.0질량%가 보다 한층 바람직하며, 0.15 내지 3.0질량%가 더욱 보다 한층 바람직하며, 0.20 내지 2.0질량%가 가장 바람직하다. 지환식 에폭시 화합물의 함유량이 0.01질량% 미만인 경우에는, 지환식 에폭시 화합물의 첨가에 의한 열?가수분해 안정성 향상 효과가 충분하지 않을 우려가 있으며, 한편, 6.0질량%를 초과하는 경우에는, 불용분이 석출될 우려가 있어 바람직하지 못하다.

[0241]

또한, 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물에 있어서는, 지환식 에폭시 화합물 이외의 에폭시 화합물을 사용할 수도 있지만, 지환식 에폭시 화합물을 사용하거나, 또는 지환식 에폭시 화합물과, 지환식 에폭시 화합물 이외의 에폭시 화합물을 병용하는 것이 바람직하다. 지환식 에폭시 화합물 이외의 에폭시 화합물로서는, 페닐글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물, 에폭시화 지방산 모노에스테르 등이 바람직하며, 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물이 보다 바람직하다.

[0242]

또한, 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물은, 그 성능을 더욱 향상시키기 위해, 필요에 따라 종래 공지된 냉동기유용 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 첨가제로서는, 예를 들면 디-tert-부틸-p-크레졸, 비스페놀 A 등의 페놀계의 산화 방지제, 디티오인산아연, 본원 이외의 인 화합물 등의 마모 방지제, 염소화 파라핀, 유황 화합물 등의 극압제, 지방산 등의 유성제, 실리콘계 등의 소포제, 점도 지수 향상제, 유동점 강하제, 청정 분산제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여서 사용해도 좋다. 이들의 첨가제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 냉동기유 전량 기준으로, 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이하이다.

[0243]

제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유의 동점도는 특별히 한정되지 않지만, 40℃에서의 동점도는, 바람직하게는 3 내지 1000mm<sup>2</sup>/s, 보다 바람직하게는 4 내지 500mm<sup>2</sup>/s, 가장 바람직하게는 5 내지 400mm<sup>2</sup>/s로 할 수 있다. 또한, 100℃에서의 동점도는 바람직하게는 1 내지 100mm<sup>2</sup>/s, 보다 바람직하게는 2 내지 50mm<sup>2</sup>/s로 할 수 있다.

[0244]

또한, 제7 실시형태에 따르는 냉동기유의 수분 함유량은, 냉동기유 전량 기준으로, 300 내지 10000질량ppm이며, 바람직하게는 350 내지 8000질량ppm, 보다 바람직하게는 400 내지 6000질량ppm이다. 냉동기유의 수분 함유량을 상기의 범위내로 함으로써, 냉동기유 조성물의 불포화 불화탄화수소 냉매 분위기하에서의 안정성을 높일 수 있다. 또한, 그 이유는 확실하지 않지만, 지환식 에폭시 화합물이 물을 도입하고, 이것이 불포화 불화탄화수소 냉매의 미량 분해물을 안정화시키고 있는 것을 생각할 수 있다.

[0245]

한편, 제1 내지 제6 실시형태에 따르는 냉동기유의 수분 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 냉동기유 전량 기준으로 바람직하게는 500질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 300질량ppm 이하, 가장 바람직하게는 200질량ppm 이하로 할 수 있다. 특히 제1 내지 제6 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기용 작동 유체 조성물을 밀폐형의 냉동기에 사용하는 경우에는, 냉동기유의 열?화학적 안정성이나 전기 절연성에 대한 영향의 관점에서, 수

분 함유량이 적은 것이 요구된다.

- [0246] 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 냉동기 또는 배관에 사용되고 있는 금속에 대한 부식을 방지하기 위해, 및 본 발명의 냉동기유에 함유되는 에스테르의 분해를 방지하기 위해, 바람직하게는 0.1mg KOH/g 이하, 보다 바람직하게는 0.05mg KOH/g 이하로 할 수 있다. 또한, 본 발명에서, 산가란, JISK2501 「석유 제품 및 윤활유-중화가 시험 방법」에 준거하여 측정된 산가를 의미한다.
- [0247] 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유의 회분은 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 냉동기유의 열·화학적 안정성을 높여 슬러지 등의 발생을 억제하기 위해, 바람직하게는 100질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 50질량ppm 이하로 할 수 있다. 또한, 본 발명에서, 회분이란, JISK2272 「원유 및 석유 제품의 회분 및 황산 회분 시험 방법」에 준거하여 측정된 회분의 값을 의미한다.
- [0248] 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유는 불포화 불화탄화수소 냉매와 함께 사용되는 것이며, 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물은 불포화 불화탄화수소 냉매를 함유하는 것이다.
- [0249] 불포화 불화탄화수소 냉매로서는, 불소수가 3 내지 5인 불포화 불화탄화수소가 바람직하며, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ye), 및 3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1243zf) 중 어느 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것이 바람직하다. 냉매 물성의 관점에서는, HFO-1225ye, HFO-1234ze 및 HFO-1234yf로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.
- [0250] 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 있어서 사용되는 냉매는, 불포화 불화탄화수소 냉매와 다른 냉매의 혼합 냉매라도 좋다. 다른 냉매로서는, HFC 냉매, 퍼플루오로에테르류 등의 불소 함유 에테르계 냉매, 디메틸에테르, 암모니아 및 탄화수소 등의 자연계 냉매를 들 수 있다.
- [0251] HFC 냉매로서는, 탄소수 1 내지 3, 바람직하게는 1 내지 2의 하이드로플루오로카본을 들 수 있다. 구체적으로는 예를 들면, 디플루오로메탄(HFC-32), 트리플루오로메탄(HFC-23), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1,1-트리플루오로에탄(HFC-143a), 1,1-디플루오로에탄(HFC-152a), 플루오로에탄(HFC-161), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(HFC-236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(HFC-245fa), 및 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(HFC-365mfc), 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 이들 냉매는 용도나 요구 성능에 따라 적절히 선택되지만, 예를 들면 HFC-32 단독; HFC-23 단독; HFC-134a 단독; HFC-125 단독; HFC-134a/HFC-32=60 내지 80질량%/40 내지 20질량%의 혼합물; HFC-32/HFC-125=40 내지 70질량%/60 내지 30질량%의 혼합물; HFC-125/HFC-143a=40 내지 60질량%/60 내지 40질량%의 혼합물; HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60질량%/30질량%/10질량%의 혼합물; HFC-134a/HFC-32/HFC-125=40 내지 70질량%/15 내지 35질량%/5 내지 40질량%의 혼합물; HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=35 내지 55질량%/1 내지 15질량%/40 내지 60질량%의 혼합물 등을 바람직한 예로서 들 수 있다. 더욱 구체적으로는, HFC-134a/HFC-32=70/30질량%의 혼합물; HFC-32/HFC-125=60/40질량%의 혼합물; HFC-32/HFC-125=50/50질량%의 혼합물(R410A); HFC-32/HFC-125=45/55질량%의 혼합물(R410B); HFC-125/HFC-143a=50/50질량%의 혼합물(R507C); HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60질량%의 혼합물; HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52질량%의 혼합물(R407C); HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60질량%의 혼합물(R407E); HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=44/4/52질량%의 혼합물(R404A) 등을 들 수 있다.
- [0252] 또한, HFC 냉매 중, 포화 하이드로플루오로카본으로서, 디플루오로메탄(HFC-32), 펜타플루오로에탄(HFC-125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(HFC-134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 1,1-디플루오로에탄(HFC-152a), 플루오로에탄(HFC-161), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(HFC-227ea), 1,1,1,2,3,3-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) 중 어느 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것이 바람직하며, 냉매 물성의 관점에서, 또한 HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, 또는 HFC-32와 HFC-134a의 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0253] 탄화수소 냉매로서는, 탄소수 3 내지 5의 탄화수소가 바람직하며, 구체적으로는 예를 들면, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판, 사이클로프로판, 노르말부탄, 이소부탄, 사이클로부탄, 메틸사이클로프로판, 2-메틸부탄, 노르말펜탄 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 25℃, 1기압에서 기체인 것이 바람직하게 사용되며, 프로판, 노르말부탄, 이소부탄, 2-메틸부탄 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

- [0254] 불소 함유 에테르계 냉매로서는, 구체적으로는 예를 들면, HFE-134p, HFE-245mc, HFE-236mf, HFE-236me, HFE-338mcf, HFE-365mcf, HFE-245mf, HFE-347mmy, HFE-347mcc, HFE-125, HFE-143m, HFE-134m, HFE-227me 등을 들 수 있고, 이들의 냉매는 용도나 요구 성능에 따라 적절히 선택된다.
- [0255] 제1 내지 제7 실시형태에 있어서 사용되는 냉매가 혼합 냉매인 경우, 당해 혼합 냉매는, 불포화 불화탄화수소 냉매로부터 선택되는 적어도 1종(이하, 「냉매 (A)」라고 한다)과, 포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 3 내지 5의 탄화수소, 디메틸에테르, 이산화탄소, 비스(트리플루오로메틸)설퍼아이드 및 3불화오드화메탄 냉매로부터 선택되는 적어도 1종(이하, 「냉매 (B)」라고 한다)을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0256] 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 있어서 사용되는 냉매가 냉매 (A)와 냉매 (B)를 함유하는 혼합 냉매인 경우, 당해 혼합 냉매는 공비 혼합물인 것이 바람직하지만, 냉매로서 필요한 물성을 갖고 있으면 특별히 공비 혼합물일 필요는 없고, 양자의 혼합비는 1:99 내지 99:1이 바람직하며, 5:95 내지 95:5가 보다 바람직하다.
- [0257] 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 있어서 사용되는 냉매가 냉매 (A)와 냉매 (B)를 함유하는 혼합 냉매인 경우, 당해 혼합 냉매는, 불포화 불화탄화수소 냉매 또는 포화 하이드로플루오로카본 이외의 HFC 냉매, 퍼플루오로에테르류 등의 불소 함유 에테르계 냉매, 탄소수 3 내지 5의 탄화수소 이외의 탄화수소 또는 암모니아 등의 자연계 냉매를 더욱 함유해도 좋다.
- [0258] 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유는, 통상, 냉동 공조 기기에 있어서, 상기한 바와 같은 불포화 불화탄화수소 냉매 또는 혼합 냉매와 혼합된 냉동기유 유체 조성물의 형태로 존재하고 있다. 이 조성물에 있어서의 냉동기유와 냉매의 배합 비율, 및 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 작동 유체 조성물에 있어서의 냉동기유와 냉매의 배합 비율은 특별히 제한되지 않지만, 냉매 100질량부에 대해 냉동기유가 바람직하게는 1 내지 500질량부, 보다 바람직하게는 2 내지 400질량부이다.
- [0259] 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기유 작동 유체 조성물은 왕복동식이나 회전식의 밀폐형 압축기를 갖는 에어컨, 냉장고, 또는 개방형 또는 밀폐형 카에어컨에 바람직하게 사용된다. 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기유 작동 유체 조성물은, 제습기, 급탕기, 냉동고, 냉동 냉장 창고, 자동 판매기, 쇼 케이스, 화학 플랜트 등의 냉각 장치 등에 바람직하게 사용된다. 또한, 제1 내지 제7 실시형태에 따르는 냉동기유 및 냉동기유 작동 유체 조성물은, 원심식의 압축기를 갖는 것에도 바람직하게 사용된다.
- [0260] **실시예**
- [0261] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 조금도 한정되지 않는다.
- [0262] [실시예 1-1 내지 1-31, 비교예 1-1 내지 1-9]
- [0263] 실시예 1-1 내지 1-31 및 비교예 1-1 내지 1-9에서는, 각각 이하에 나타내는 기유 및 첨가제를 사용하여 냉동기유를 조제하였다. 수득된 냉동기유의 각종 성상을 표 1 내지 표 4에 기재한다.
- [0264] (기유)
- [0265] 기유 1: 폴리에틸렌프로필렌글리콜모노메틸에테르.
- [0266] 기유 2: 폴리프로필렌글리콜디메틸에테르.
- [0267] 기유 3: 폴리비닐에테르.
- [0268] (첨가제)
- [0269] A1: 디(2-에틸헥실)에시드 포스페이트의 올레일아민염
- [0270] A2: 디옥틸에시드 포스페이트의 2-에틸헥실아민염
- [0271] A3: 디헥실에시드 포스페이트의 모노(C11 내지 C14 혼합 알킬)아민염
- [0272] B1: 디옥틸디페닐아민
- [0273] B2: 디노닐디페닐아민

- [0274] B3: 옥틸페닐  $\alpha$  나프틸아민
- [0275] C1: 벤조트리아졸
- [0276] C2: N,N-비스(2-에틸헥실)-메틸벤조트리아졸
- [0277] D1: 1,2-에폭시사이클로헥산
- [0278] D2: 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트
- [0279] D3: 4-(1'-메틸에폭시에틸)-1,2-에폭시-2-메틸사이클로헥산
- [0280] a1: 트리크레틸포스페이트
- [0281] b1: 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸
- [0282] d1: *p*-*t*-부틸페닐글리시딜에테르
- [0283] d2: 글리시딜-2,2'-디메틸옥타노에이트
- [0284] d3: 1,2-에폭시옥타데칸
- [0285] 다음에, 실시예 1-1 내지 1-31 및 비교예 1-1 내지 1-9의 각 냉동기유에 관해, 이하에 나타내는 평가 시험을 실시하였다.
- [0286] (열?화학적 안정성의 평가)
- [0287] 수분을 100질량ppm 이하로 조정한 시료유(초기 색상 L0.5) 30g과, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 30g과, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 각 선)를 200ml의 스테인리스제 오토클레이브에 봉입한 후, 175℃로 가열하여 2주간 보지하여 시험하였다. 시험 후에는 냉동기유 조성물의 색상, 산가, 불소 이온의 양, 및 촉매 외관 변화를 측정하였다. 수득된 결과를 표 1 내지 4에 기재한다.
- [0288] (운활성의 평가)
- [0289] ASTM D2670에 준거하여, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 10L/h를 시료유에 취입시키면서, 유온 80℃, 하중 250LB로 1시간 동안 시험을 실시하고, 시험 후의 핀 마모량을 측정하였다. 수득된 결과를 표 1 내지 4에 기재한다.

표 1

조성 (질량 %)		실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-10	1-10
안정성	기유1	99.87	99.85	99.8	99.65	99.9	99.85	99.85	99.87	99.85	99.8	99.8	99.8
	기유2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	기유3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	0.03	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-	-	-
	A2	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.05	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.05	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	B2	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
	C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
안전성	산기(mgKOH/g)	0.08	0.07	0.07	0.05	0.12	0.10	0.09	0.09	0.08	0.07	0.07	0.07
	pH	21	19	18	12	19	15	14	17	16	12	12	12
	색상(ASTM 컬러)	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
음향성	출매외관	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소
	원 마모량 (mg)	2.8	2.1	1.9	2.5	2.3	2.1	2.4	2.4	2.2	2.1	2.1	2.1

표 2

조성 (질량 %)	실시예										실시예	
	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20	1-19	1-20
기유1	99.65	99.9	99.85	99.85	99.87	99.85	99.8	99.65	99.9	99.85		
기유2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
기유3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
A1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
A2	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-		
A3	-	-	-	-	0.03	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05		
B1	0.3	0.05	-	-	0.1	0.1	0.1	0.3	0.05	-		
B2	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	0.1		
B3	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-		
C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
산가 (mgKOH/g)	0.06	0.11	0.09	0.08	0.10	0.08	0.08	0.06	0.09	0.08		
수광 (ppm)	11	18	14	15	19	11	12	10	12	13		
색상 (ASTM 컬러)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5		
촉매와관	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소		
유황성	2.3	2.5	2.3	2.2	2.6	2.5	2.2	2.4	2.1	2.2		
핀 마모량 (mg)												

[0291]

표 3

조성 (질량 %)		실시예														실시예 1-31
		기유1 기유2 기유3 A1 A2 A3 B1 B2 B3 C1 C2 D1 D2 D3 a1 b1 d1 d2 d3	99.85 - - - - 0.05 - 0.1 - - - - - - - - - - -	99.85 99.85 - - - 0.05 0.05 0.1 - - - - - - - - - - -	99.845 - - - - 0.05 - - - 0.005 - - - - - - - - -	99.8 - - 0.05 - - 0.1 - - - - 0.05 - - - - - - -	98.85 - - - - - 0.1 - - - - - - - - - - - - -	98.85 98.85 - - - 0.05 - - - - - - - - - - - - - -	98.85 98.85 - - - 0.05 - - - - - - - - - - - - - -	98.85 98.85 - - - 0.05 - - - - - - - - - - - - - -	98.85 98.85 - - - 0.05 - - - - - - - - - - - - - -					
인정성	산가 (mgKOH/g) F값 (ppm) 색상 (ASTM 컬러) 출매외관	0.09 14 L0.5 광택감소	0.08 18 L0.5 광택감소	0.12 21 L0.5 광택감소	0.05 12 L0.5 변화없음	0.04 13 L0.5 변화없음	0.01 1미만 L0.5 변화없음	0.01 1미만 L0.5 변화없음	0.01 1미만 L0.5 변화없음	0.02 2 L0.5 변화없음	0.03 4 L0.5 변화없음	0.02 2 L0.5 변화없음	0.02 4 L0.5 변화없음	0.02 2 L0.5 변화없음		
	윤활성	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	2.2 2.5 2.4 2.1 2.5 2.3 2.5 2.1 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4 2.5 2.4	

[0292]





- [0307] D1: 1,2-에폭시사이클로헥산
- [0308] D2: 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트
- [0309] D3: 4-(1'-메틸에폭시에틸)-1,2-에폭시-2-메틸사이클로헥산
- [0310] a1: 트리크레틸포스페이트
- [0311] b1: 2,6-디-t-부틸-p-크레졸
- [0312] c1: 2,5-비스(알킬디티오)1,3,4-티아디아졸
- [0313] d1: p-t-부틸페닐글리시딜에테르
- [0314] d2: 글리시딜-2,2'-디메틸옥타노에이트
- [0315] d3: 1,2-에폭시옥타데칸
- [0316] 다음에, 실시예 2-1 내지 2-33 및 비교예 2-1 내지 2-9의 각 냉동기유에 관해, 이하에 나타내는 평가 시험을 실시하였다.
- [0317] (열·화학적 안정성의 평가)
- [0318] 수분을 100질량ppm 이하로 조정한 시료유(초기 색상 L0.5) 30g과, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 30g과, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 각 선)를 200ml의 스테인리스제 오토클레이브에 봉입한 후, 175℃로 가열하여 2주간 보지하고 시험하였다. 시험 후에는 냉동기유 조성물의 색상, 산가, 불소 이온의 양, 및 촉매 외관 변화를 측정하였다. 수득된 결과를 표 5 내지 8에 기재한다.
- [0319] (유효성의 평가)
- [0320] ASTM D2670에 준거하여 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 10L/h를 시료유에 취입시키면서, 유온 80℃, 하중 250LB로 1시간 동안 시험을 실시하고, 시험 후의 핀 마모량을 측정하였다. 수득된 결과를 표 5 내지 8에 기재한다.

– 34 –

		실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 2-3	실시예 2-4	실시예 2-5	실시예 2-6	실시예 2-7	실시예 2-8	실시예 2-9	실시예 2-10
조성 (질량 %)	기유1	99.965	99.945	99.895	99.94	99.949	99.94	99.90	99.965	99.945	99.895
	기유2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	기유3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	0.03	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-
	A2	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.05	0.1
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	0.005	0.005	0.005	0.01	0.001	-	-	0.005	0.005	0.005
	C2	-	-	-	-	-	0.01	0.05	-	-	-
	D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D2	-	-	-	-	D2	-	-	-	-	-	
D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
c1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
d1	-	-	-	-	d1	-	-	-	-	-	
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
안정성	산가(mgKOH/g)	0.12	0.13	0.15	0.13	0.15	0.11	0.12	0.12	0.11	0.13
	P형(ppm)	35	31	38	35	41	29	32	32	31	35
	세상(ASTM 켈리)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
윤활성	촉매의판	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음
	핀 마모량 (mg)	2.8	2.5	2.2	2.6	2.2	2.4	2.6	2.8	2.4	2.4

표 6

조성 (질량 %)	기유1	99.94	99.949	99.94	99.90	99.965	99.945	99.895	99.94	99.949	99.94	99.90
	기유2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	기유3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A2	0.05	0.05	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	0.03	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05
	B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	0.01	0.001	-	-	0.005	0.005	0.005	0.01	0.001	-	-
	C2	-	-	0.01	0.05	-	-	-	-	-	0.01	0.05
	D1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
인정성	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	산가 (mgKOH/g)	0.14	0.13	0.17	0.14	0.11	0.13	0.15	0.14	0.15	0.11	0.12
IP랑 (ppm)	31	37	42	36	29	36	40	37	38	29	30	
색상 (ASTM 컬러)	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	
출매 외관	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	
유황성	2.3	2.4	2.4	2.6	2.3	2.4	2.1	2.5	2.5	2.4	2.7	
평균 마모량 (mg)												

[0322]

표 7

조성 (질량 %)		실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예
		2-21	2-22	2-23	2-24	2-25	2-26	2-27	2-28	2-29	2-30	2-31	2-32	2-33	2-34	2-35	2-36
기유 1	기유 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	기유 3	99.945	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	0.005	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-
	C2	-	0.05	-	0.05	-	0.05	-	0.05	-	0.05	-	0.05	-	0.05	-	0.05
	D1	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	D3	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b1	-	-	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
안정성	산가 (meqOH/g)	0.12	0.14	0.05	0.04	0.11	0.12	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	Fe (ppm)	0.32	0.37	12	13	18	21	1미만	1미만	1미만	2	3	3	3	3	3	3
	세차 (ASTM 클러)	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
유화성	후배의 관	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음
	원 마모량 (mg)	2.5	2.1	2.1	2.5	2.3	2.7	2.2	2.4	2.2	2.3	2.5	2.3	2.5	2.3	2.5	2.3

[0323]

표 8

조성 (질량 %)	기유1 기유2 기유3 A1 A2 A3 B1 C1 C2 D1 D2 D3 a1 b1 c1 d1 d2 d3	비교예 2-1	비교예 2-2	비교예 2-3	비교예 2-4	비교예 2-5	비교예 2-6	비교예 2-7	비교예 2-8	비교예 2-9
		100	99.95	99.90	99.995	99.95	99.945	98.95	99.90	98.995
안정성	산가(mgKOH/g) R량(ppm) 색상(ASTM 컬러) 불매외관	0.51 260 L2.0 반색	0.28 129 L2.0 반색	0.3 129 L2.0 반색	0.45 210 L2.0 반색	0.42 215 L2.0 반색	0.54 256 L2.0 반색	1.62 311 L2.0 반색	2.13 356 L4.0 반색	0.01 1미만 L0.5 반색 3.8
유행성	핀 마모량 (mg)	15.2	2.9	2.5	15.1	15.6	15.5	3.9	2.7	3.8

[0324]

[0325] [실시에 3-1 내지 3-15, 비교예 3-1 내지 3-9]

[0326] 실시예 3-1 내지 3-15 및 비교예 3-1 내지 3-9에서는, 각각 이하에 나타내는 기유 및 첨가제를 사용하여 내동기유를 조제하였다. 수득된 냉동기유의 각종 성상을 표 9 내지 10에 기재한다.

[0327] (기유)

[0328] 기유 1: 폴리에틸렌프로필렌글리콜모노메틸에테르.

[0329] (첨가제)

[0330] A1: 디(2-에틸헥실)에시드 포스페이트의 올레일아민염

[0331] A2: 디옥틸에시드 포스페이트의 2-에틸헥실아민염

[0332] A3: 디헥실에시드 포스페이트의 모노(C11 내지 C14 혼합 알킬)아민염

[0333] D1: 1,2-에폭시사이클로헥산

[0334] D2: 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트

[0335] D3: 4-(1'-메틸에폭시에틸)-1,2-에폭시-2-메틸사이클로헥산

[0336] a1: 트리크레틸포스페이트

[0337] d1: p-t-부틸페닐글리시딜에테르

[0338] 다음에, 실시예 3-1 내지 3-15 및 비교예 3-1 내지 3-10의 각 냉동기유에 관해, 이하에 나타내는 평가 시험을

실시하였다.

[0339] (열?화학적 안정성의 평가)

[0340] 수분을 100질량ppm 이하로 조정한 시료유(초기 색상 L0.5) 30g과, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 30g과, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 각 선)를 200ml의 스테인리스제 오토클레이브에 봉입한 후, 175℃로 가열하여 2주간 보지하고 시험하였다. 시험 후에는 냉동기유 조성물의 색상, 산가, 불소 이온의 양, 및 촉매 외관 변화를 측정하였다. 수득된 결과를 표 9 내지 표 10에 기재한다.

[0341] (운활성의 평가)

[0342] ASTM D2670에 준거하고, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 10L/h를 시료유에 취입시키면서, 유온 80℃, 하중 250LB에서 1시간 동안 시험을 실시하고, 시험 후의 핀 마모량을 측정하였다. 수득된 결과를 표 9 내지 표 10에 기재한다.

표 9

조성 (질량 %)	실시예											
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12
기유 1	98.97	98.47	99.47	98.97	98.97	98.97	98.47	99.47	98.97	98.97	98.97	98.47
A1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	-	-	-	-	-	-	-
A2	-	-	-	-	-	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03
D1	1.0	1.5	0.5	-	-	1.0	1.5	0.5	-	-	1.0	1.5
D2	-	-	-	1.0	-	-	-	-	1.0	-	-	-
D3	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	1.0	-	-
a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
산가 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe량 (ppm)	1미만	1미만	2	1미만	1미만	1미만	1미만	2	1미만	1미만	1미만	1미만
색상 (ASTM 컬러)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
촉매 외관	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소
운활성	2.5	2.5	2.4	2.6	2.5	2.6	2.4	2.5	2.6	2.5	2.3	2.5
핀 마모량 (mg)	2.5	2.5	2.4	2.6	2.5	2.6	2.4	2.5	2.6	2.5	2.3	2.5

[0343]

표 10

조성 (질량 %)	실시예 3-13	실시예 3-14	실시예 3-15	비교예 3-1	비교예 3-2	비교예 3-3	비교예 3-4	비교예 3-5	비교예 3-6	비교예 3-7	비교예 3-8	비교예 3-9
기유1	99.47	98.97	98.97	100	99.97	99.0	99.0	99.0	98.97	98.0	98.97	98.0
A1	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	0.03	-
A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A3	0.03	0.03	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D1	0.5	-	-	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0
D2	-	1.0	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
D3	-	-	1.0	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
a1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	1.0	-	1.0
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
산가(mgKOH/g)	0.02	0.01	0.01	0.51	0.25	0.01	0.01	0.01	0.01	0.69	0.39	0.01
수분(ppm)	2	1미만	1미만	260	116	1미만	1미만	1미만	1미만	289	190	1미만
색상(ASTM 컬러)	L0.5	L0.5	L0.5	L2.0	L2.0	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L2.0	L2.0	L0.5
총메외관	광택감소	광택감소	광택감소	변색	변색	변색	변색	변색	변색	변색	변색	변색
유효성	2.5	2.4	2.3	15.2	2.9	14.9	15.9	15.5	15.7	4.5	2.9	4.2

[0344]

[0345]

[실시예 4-1 내지 4-30, 비교예 4-1 내지 4-10]

[0346]

실시예 4-1 내지 30 및 비교예 1 내지 10에서는, 각각 이하에 나타내는 기유 및 첨가제를 사용하여 냉동기유를 조제하였다. 수득된 냉동기유의 각종 성상을 표 11 내지 14에 기재한다.

[0347]

(기유)

[0348]

기유 1: 폴리에틸렌프로필렌글리콜모노메틸에테르.

[0349]

기유 2: 폴리프로필렌글리콜디메틸에테르.

[0350]

기유 3: 폴리비닐에테르.

[0351]

(첨가제)

[0352]

A1: 디(2-에틸헥실)에시드 포스페이트의 올레일아민염

[0353]

A2: 디옥틸에시드 포스페이트의 2-에틸헥실아민염

[0354]

A3: 디헥실에시드 포스페이트의 모노(C11 내지 C14 혼합 알킬)아민염

[0355]

B1: 디옥틸디페닐아민

- [0356] C1: 벤조트리아졸
- [0357] C2: N,N-비스(2-에틸헥실)-메틸벤조트리아졸
- [0358] D1: 1,2-에폭시사이클로헥산
- [0359] D2: 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트
- [0360] D3: 4-(1'-메틸에폭시에틸)-1,2-에폭시-2-메틸사이클로헥산
- [0361] a1: 트리크레틸포스페이트
- [0362] d1: p-t-부틸페닐글리시딜에테르
- [0363] 다음에, 실시예 4-1 내지 4-30 및 비교예 4-1 내지 4-10의 각 냉동기유에 관해, 이하에 나타내는 평가 시험을 실시하였다.
- [0364] (열·화학적 안정성의 평가)
- [0365] 수분을 100질량ppm 이하로 조정한 시료유(초기 색상 L0.5) 30g과, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 30g과, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 각 선)를 200ml의 스테인리스제 오토클레이브에 봉입한 후, 175℃로 가열하여 2주간 보지하고 시험하였다. 시험 후에는 냉동기유 조성물의 색상, 산가, 불소 이온의 양, 및 촉매 외관 변화를 측정하였다. 수득된 결과를 표 11 내지 14에 기재한다.
- [0366] (운환성의 평가)
- [0367] ASTM D2670에 준거하여 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 10L/h를 시료유에 취입시키면서, 유온 80℃, 하중 250LB에서 1시간 동안 시험을 실시하고, 시험 후의 핀 마모량을 측정하였다. 수득된 결과를 표 11 내지 14에 기재한다.



표 11

조성 (질량 %)											실시예 4-10
	기유 1	기유 2	기유 3	A1	A2	A3	B1	C1	C2	D1	실시예 4-9
	98.95	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	98.95
	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10	99.45
	98.95	98.9	98.45	99.45	98.95	98.95	98.95	98.9	98.45	99.45	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.0	1.0	1.5	0.5	-	-	1.0	1.0	1.5	0.5	-
	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
한정성	산가 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
	F값(ppm)	1 미만	1 미만	2	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	3
색상외관	색상(ASTM 컬러)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	촉매외관	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소
용활성	핀 파괴량 (mg)	2.2	2.1	2.4	2.3	2.5	2.4	2.2	2.5	2.4	2.4

[0368]

표 12

조성 (원량%)	기유1	실시예 4-11	실시예 4-12	실시예 4-13	실시예 4-14	실시예 4-15	실시예 4-16	실시예 4-17	실시예 4-18	실시예 4-19	실시예 4-20
	기유2	-	-	-	-	-	-	-	98.95	-	-
	기유3	-	-	-	-	-	-	-	-	98.95	-
	A1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A2	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-	0.05	0.05
	A3	-	-	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	-	-	-
	B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D1	-	-	1.0	1.0	1.5	0.5	-	-	1.0	-
D2	1.0	-	-	-	-	-	1.0	-	-	1.0	
D3	-	1.0	-	-	-	-	-	1.0	-	-	
a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
안정성	산가(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
	F값(ppm)	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란	2	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란
색상(ASTM컬러)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	출매외관	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	광택감소	변화없음	변화없음
유활성	면 마모량 (mg)	2.4	2.2	2.5	2.6	2.6	2.5	2.3	2.2	2.4	2.5

[0369]

표 13

조성 (질량%)														
	기유 1	실시예 4-21	실시예 4-22	실시예 4-23	실시예 4-24	실시예 4-25	실시예 4-26	실시예 4-27	실시예 4-28	실시예 4-29	실시예 4-30			
	기유 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	기유 3	98.95	98.95	98.95	98.95	98.95	98.85	98.85	98.945	98.9	98.945			
	A1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05			
	A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	B1	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	-	-	-			
	C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005			
	C2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-			
	D1	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	1.0	-			
	D2	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0	-			
	D3	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	1.0			
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
안전성	산가(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			
	PH값(ppm)	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만			
	색상(ASTM절리)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5			
	출매도판	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음			
유행성	면 마모량 (mg)	2.3	2.3	2.3	2.4	2.3	2.3	2.5	2.4	2.4	2.2			
		2.3	2.3	2.3	2.4	2.3	2.3	2.5	2.4	2.4	2.2			

[0370]



- [0383] B-2: 디노닐디페닐아민
- [0384] B-3: 옥틸페닐  $\alpha$  나프틸아민
- [0385] C-1 :벤조트리아졸
- [0386] C-2: N,N-비스(2-에틸헥실)-메틸벤조트리아졸
- [0387] D-1: 1,2-에폭시사이클로헥산
- [0388] D-2: 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트
- [0389] D-3: 4-(1'-메틸에폭시에틸)-1,2-에폭시-2-메틸사이클로헥산
- [0390] a-1: 트리크레딜포스페이트
- [0391] b-1: 2,6-디-t-부틸-p-크레졸
- [0392] b-2: 3,5-비스(1,1-디메틸-에틸)-4-하이드록시-벤젠프로판산 C7-C9 분기 알킬에스테르
- [0393] c-1: 2,5-비스(알킬디티오)1,3,4-티아디아졸
- [0394] d-1: p-t-부틸페닐글리시딜에테르
- [0395] d-2: 글리시딜-2,2'-디메틸옥타노에이트
- [0396] d-3: 1,2-에폭시옥타데칸
- [0397] 다음에, 실시예 5-1 내지 5-23 및 비교예 5-1 내지 5-10의 각 냉동기유에 관해, 이하에 나타내는 평가 시험을 실시하였다.
- [0398] (열?화학적 안정성의 평가)
- [0399] 수분을 100질량ppm 이하로 조정한 시료유(초기 색상 L0.5) 30g과, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 30g과, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 각 선)를 200ml의 스테인리스제 오토클레이브에 봉입한 후, 175℃로 가열하여 2주간 보지하고 시험하였다. 시험 후에는 냉동기유 조성물의 색상, 산가, 불소 이온의 양, 및 촉매 외관 변화를 측정하였다. 수득된 결과를 표 15 내지 18에 기재한다.
- [0400] (운환성의 평가)
- [0401] ASTM D2670에 준거하여, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 10L/h를 시료유에 취입시키면서, 유온 80℃, 하중 250LB에서 1시간 동안 시험을 실시하고, 시험 후의 핀 마모량을 측정하였다. 수득된 결과를 표 15 내지 18에 기재한다.

표 15

조성 (질량%)																					
	기유1	기유2	기유3	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	D1	D2	D3	a1	b1	b2	c1	d1	d2	d3
	98.865	98.81	98.81	98.81	98.765	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71	98.71
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.005	-	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	0.06	0.06	0.06	-	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-												

[0402]

표 16

조성 (질량%)										
	기유 1	실시예 5-11	실시예 5-12	실시예 5-13	실시예 5-14	실시예 5-15	실시예 5-16	실시예 5-17		
	기유 2	98.865	98.81	98.81	98.765	98.71	98.71	98.515		
	기유 3	-	-	-	-	-	-	-		
	A1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	-		
	A2	-	-	-	-	-	-	-		
	A3	-	-	-	-	-	-	0.03		
	B1	0.1	-	-	0.1	-	-	-		
	B2	-	0.1	-	-	0.1	-	0.15		
	B3	-	-	0.1	-	-	-	-		
	C1	0.005	-	-	0.005	-	-	0.1		
	C2	-	0.06	0.06	-	-	-	-		
	D1	1.0	-	-	1.0	-	-	0.06		
	D2	-	1.0	-	-	-	1.0	-		
	D3	-	-	1.0	-	-	-	1.0		
	a1	-	-	-	-	-	-	-		
	b1	-	-	-	0.1	-	-	0.1		
	b2	-	-	-	-	-	0.1	-		
	c1	-	-	-	-	-	-	-		
	d1	-	-	-	-	-	-	-		
	d2	-	-	-	-	-	-	-		
	d3	-	-	-	-	-	-	-		
안정성	산가 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
	F값 (opm)	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만		
	색상 (ASTM 컬러)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5		
운활성	촉매의 잔	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음		
	핀 마모량 (mg)	2.5	2.7	2.6	2.7	2.8	2.5	2.5		

[0403]

표 17

조성 (질량%)						
	실시예 5-18	실시예 5-19	실시예 5-20	실시예 5-21	실시예 5-22	실시예 5-23
기유1	-	-	-	-	-	-
기유2	96.46	96.515	96.46	-	-	-
기유3	-	-	-	98.765	98.71	98.71
A1	-	-	-	0.03	0.03	0.03
A2	-	-	-	-	-	-
A3	0.03	0.03	0.03	-	-	-
B1	0.15	-	-	0.1	-	-
B2	-	0.15	-	-	0.1	-
B3	-	-	0.15	-	-	0.1
C1	-	0.005	-	0.005	-	-
C2	0.06	-	0.06	-	0.06	0.06
D1	-	-	-	1.0	-	-
D2	-	1.5	-	-	1.0	-
D3	1.5	-	1.5	-	-	1.0
a1	-	-	-	-	-	-
b1	-	0.3	-	0.1	-	0.1
b2	0.3	-	0.3	-	0.1	-
c1	-	-	-	-	-	-
d1	1.5	-	-	-	-	-
d2	-	1.5	-	-	-	-
d3	-	-	1.5	-	-	-
안정성	산가(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	F값(ppm)	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만
	색상(ASTM컬러)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	출매외관	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음
	유화성	2.7	2.9	2.2	2.4	2.5
	피마모량 (mg)					

[0404]



[0406]

[0407]

[0408]

[0409]

[0410]

[0411]

[0412]

[0413]

[0414]

[0415]

– 49 –

조성 (필수성)	비교예									
	기유 1	기유 2	기유 3	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1
	100	98.935	98.965	99.87	99.865	98.865	97.895	98.865	98.865	98.865
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
안정성	비교예									
산가(mgKOH/g)	1.56	0.43	0.45	0.39	1.17	0.21	1.87	0.41	0.58	0.98
Fr량(ppm)	328	36	32	87	180	65	485	31	52	151
제상(ASTM필라)	L2.5	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0
출매외관	면세	면세	면세	면세	면세	면세	면세	면세	면세	면세
표 마크관 (mm)	15.2	19.2	2.1	2.0	2.8	14.0	4.0	2.4	2.8	2.7

- [0416] B1: 디옥틸디페닐아민
- [0417] B2: 디노닐디페닐아민
- [0418] B3: 옥틸페닐  $\alpha$  나프틸아민
- [0419] C1: 벤조트리아졸
- [0420] C2: N,N-비스(2-에틸헥실)-메틸벤조트리아졸
- [0421] D1: 1,2-에폭시사이클로헥산
- [0422] D2: 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산카르복실레이트
- [0423] D3: 4-(1'-메틸에폭시에틸)-1,2-에폭시-2-메틸사이클로헥산
- [0424] a1: 트리크레틸포스페이트
- [0425] a2: 디(2-에틸헥실)에시드 포스페이트
- [0426] a3: 디라우릴하이드로젠포스파이트
- [0427] b1: 2,6-디-t-부틸-p-크레졸
- [0428] b2: 3,5-비스(1,1-디메틸-에틸)-4-하이드록시-벤젠프로판산C7-C9 분기 알킬에스테르
- [0429] c1: 2,5-비스(알킬디티오)1,3,4-티아디아졸
- [0430] d1: p-t-부틸페닐글리시딜에테르
- [0431] d2: 글리시딜-2,2'-디메틸옥타노에이트
- [0432] d3: 1,2-에폭시옥타데칸
- [0433] 다음에, 실시예 6-1 내지 6-46 및 비교예 6-1 내지 6-10의 각 냉동기유에 관해, 이하에 나타내는 평가 시험을 실시하였다.
- [0434] (열?화학적 안정성의 평가)
- [0435] 수분을 100질량ppm 이하로 조정한 시료유(초기 색상 L0.5) 30g과, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 30g과, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 각 선)를 200ml의 스테인리스제 오토클레이브에 봉입한 후, 175℃로 가열하여 2주간 보지하고 시험하였다. 시험 후에는 냉동기유 조성물의 색상, 산가, 불소 이온의 양, 및 촉매 외관 변화를 측정하였다. 수득된 결과를 표 19 내지 24에 기재한다.
- [0436] (윤활성의 평가)
- [0437] ASTM D2670에 준거하여 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 10L/h를 시료유에 취입시키면서, 유온 80℃, 하중 250LB에서 1시간 동안 시험을 실시하고, 시험 후의 핀 마모량을 측정하였다. 수득된 결과를 표 19 내지 24에 기재한다.

표 19

조성 (질량%)											실시예 6-10
	기유1	실시예 6-1	실시예 6-2	실시예 6-3	실시예 6-4	실시예 6-5	실시예 6-6	실시예 6-7	실시예 6-8	실시예 6-9	
기유2	98.835	98.78	98.78	98.78	98.735	98.68	98.68	96.485	96.43	96.485	96.43
기유3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A1	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B1	0.1	-	-	-	0.1	-	-	0.15	0.15	-	-
B2	-	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-	0.15	-
B3	-	-	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	0.15
C1	0.005	-	-	-	0.005	-	-	0.005	-	0.005	-
C2	-	0.06	0.06	0.06	-	0.06	0.06	-	0.06	-	0.06
D1	1.0	-	-	-	1.0	-	-	1.5	-	-	-
D2	-	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-	1.5	-
D3	-	-	-	1.0	-	-	1.0	-	1.5	-	1.5
a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b1	-	-	-	-	0.1	-	0.1	0.3	-	0.3	-
b2	-	-	-	-	-	0.1	-	-	0.3	-	0.3
c1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d1	-	-	-	-	-	-	-	1.5	1.5	-	-
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
산가(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
F값(ppm)	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만
색상(ASTM컬러)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
출매외관	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음
용해성	2.7	12.5	2.3	2.3	2.4	2.4	2.6	2.4	2.8	2.4	2.4
핀 마모량 (mg)											

[0438]



표 21

조성 (질량%)	실시예										실시예 6-28
	6-21	6-22	6-23	6-24	6-25	6-26	6-27	6-28	6-29	6-30	
기유 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
기유 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
기유 3	98.735	98.68	98.68	98.68	98.68	98.68	98.68	98.68	98.68	98.68	-
A1	0.06	0.06	0.06	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B1	0.1	-	-	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-
B2	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	0.1	-
B3	-	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	-
C1	0.005	-	-	0.005	-	-	-	0.005	-	-	-
C2	-	0.06	0.06	-	0.06	0.06	-	-	-	0.06	-
D1	1.0	-	-	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-
D2	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	1.0	-
D3	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-
a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b1	0.1	-	0.1	-	-	-	-	-	0.1	-	-
b2	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1
c1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
산가 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
F량 (ppm)	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란	1 미란
색상 (ASTM 컬러)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
출매 외 관	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음
용광성	2.5	2.4	2.8	2.2	2.1	2.9	2.5	2.5	2.5	2.4	2.4
핀 마모량 (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0440]

표 22

조성 (질량%)		실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예
		6-29	6-30	6-31	6-32	6-33	6-34	6-35	5-36	6-37	6-38	6-39	6-40	6-41	6-42	6-43	6-44	6-45
안정성	기유 1	98.65	96.455	96.4	96.455	96.4	98.805	98.75	98.75	98.705	98.65	98.65	98.65	98.65	98.65	98.65	98.65	98.65
	기유 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	기유 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1	0.09	-	-	-	-	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	A2	-	0.09	0.09	0.09	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B1	-	0.15	0.15	-	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
	B2	-	-	-	0.15	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B3	0.1	-	-	-	0.15	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C1	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-
	C2	0.06	-	0.06	-	0.06	-	0.06	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-
	D1	-	1.5	-	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	D2	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D3	1.0	-	1.5	-	1.5	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b1	0.1	0.3	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	b2	-	-	0.3	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d1	-	1.5	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d2	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	d3	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
용활성	산가(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	F값(ppm)	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만
	색상(ASTM필러)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
측면외관		변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음
핀 피크량 (mg)		2.6	2.3	2.1	2.5	2.4	2.7	2.6	2.4	2.8	2.4	2.6	2.7	2.6	2.4	2.8	2.4	2.4

[0441]

표 23

조성 (결정량)											
	실시예 6-39	실시예 6-40	실시예 6-41	실시예 6-42	실시예 6-43	실시예 6-44	실시예 6-45	실시예 6-46			
기유 1	-	-	-	-	-	-	-	-			
기유 2	88.65	96.455	96.4	96.455	96.4	-	-	-			
기유 3	-	-	-	-	-	100	100	100			
A1	0.09	-	-	-	-	0.09	0.09	0.09			
A2	-	-	-	-	-	-	-	-			
A3	-	0.09	0.09	0.09	0.09	-	-	-			
B1	-	0.15	0.15	-	-	0.1	-	-			
B2	-	-	-	0.15	-	-	0.1	-			
B3	0.1	-	-	-	0.15	-	-	0.1			
C1	-	0.005	-	0.005	-	0.005	-	-			
C2	0.06	-	0.06	-	0.06	-	0.06	0.06			
D1	-	1.5	-	-	-	1.0	-	-			
D2	-	-	-	1.5	-	-	1.0	-			
D3	1.0	-	1.5	-	1.5	-	-	1.0			
a1	-	-	-	-	-	-	-	-			
b1	0.1	0.3	-	0.3	-	0.1	-	0.1			
b2	-	-	0.3	-	0.3	-	0.1	-			
c1	-	-	-	-	-	-	-	-			
d1	-	1.5	1.5	-	-	-	-	-			
d2	-	-	-	1.5	-	-	-	-			
d3	-	-	-	-	1.5	-	-	-			
산가(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			
F값(ppm)	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만	1 미만			
색상(ASTM컬러)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5			
축제의 관	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음			
운행성	2.2	2.1	2.2	2.5	2.4	2.1	2.2	2.1			
판 마모량 (mg)											

[0442]

표 24

조성 (질량%)	비교예										비교예	
	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8	6-9	6-10	비교예	비교예
기유1	100	98.895	98.935	98.84	99.835	98.835	97.895	98.835	98.835	98.835	-	-
기유2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
기유3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A1	-	-	0.06	0.06	0.06	-	-	0.06	-	0.06	-	-
A2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B1	-	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	-	-	-
B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1	-	0.005	0.005	-	0.005	0.005	0.005	0.005	-	-	-	0.005
C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D1	-	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-
D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a1	-	-	a1	-	-	0.06	1	-	-	-	-	-
b1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-
b2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
c1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-
d1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
d2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
안정성	1.56	0.43	0.42	0.45	1.21	0.21	1.87	0.45	0.62	1.01	-	-
F값(ppm)	328	36	34	91	190	65	485	33	65	148	-	-
색상(ASTM필러)	L2.5	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	-	-
출매외관	면색	면색	면색	면색	면색	면색	면색	면색	면색	면색	-	-
용량성	15.2	18.2	2.1	2.4	2.5	14.9	4.9	2.6	2.4	2.2	-	-
면	미모양 (mg)											

[0443]

[0444]

[실시에 7-1 내지 7-10, 비교예 7-1 내지 7-8]

[0445]

실시에 7-1 내지 7-10 및 비교예 7-1 내지 7-8에서는, 각각 이하에 나타내는 기유 및 첨가제를 사용하여 냉동기유를 조제하고, 다시 수분 함유량을 소정의 값으로 조정하였다. 수득된 냉동기유의 각종 성상을 표 25 내지 26에 기재한다.

[0446]

(기유)

[0447]

기유: 폴리에틸렌프로필렌글리콜모노메틸에테르.

[0448]

(첨가제)

[0449]

A: 디(2-에틸헥실)에시드 포스페이트의 올레일아민염

[0450]

B: 디옥틸디페닐아민

[0451]

C: 벤조트리아졸

[0452]

D: 1,2-에폭시사이클로헥산



[0453] d: p-t-부틸페닐글리시딜에테르

[0454] 다음에, 실시예 7-1 내지 7-10 및 비교예 7-1 내지 7-8의 각 냉동기유에 관해, 이하에 나타내는 평가 시험을 실시하였다.

[0455] (열?화학적 안정성의 평가)

[0456] 시료유(초기 색상 L0.5) 30g과, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 30g과, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 각 선) 및 공기 50cc를 200ml의 스테인리스제 오토클레이브에 봉입한 후, 175℃로 가열하여 2주간 보지하고 시험하였다. 시험 후에는 냉동기유 조성물의 색상, 산가, 불소 이온의 양, 및 촉매 외관 변화를 측정하였다. 수득된 결과를 표 25 내지 26에 기재한다.

[0457] (윤활성의 평가)

[0458] ASTM D2670에 준거하여, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 10L/h를 시료유에 취입시키면서, 유온 80℃, 하중 250LB에서 1시간 동안 시험을 실시하고, 시험 후의 핀 마모량을 측정하였다. 수득된 결과를 표 25 내지 26에 기재한다.

표 25

		실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예
		7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7	7-8	7-9	7-10	7-10	7-10
조성 (질량%)	기유	98.895	98.965	98.87	99.865	98.865	98.895	98.965	98.87	99.865	98.865	98.865	98.865
	A	-	0.03	0.03	0.03	0.03	-	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	B	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	C	0.005	0.005	-	0.005	0.005	0.005	0.005	-	0.005	0.005	0.005	0.005
	D	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-
수분 함유량(질량ppm)	d	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	1.0
	산가(mgKOH/g)	500	500	500	500	500	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
	산가(mgKOH/g)	0.12	0.11	0.13	1.87	0.78	0.14	0.14	0.11	2.79	0.97	0.97	0.97
	F량(ppm)	13	10	13	349	143	15	14	11	509	172	172	172
	색상(ASTM필러)	L0.5	L0.5	L0.5	L2.5	L2.0	L0.5	L0.5	L0.5	L4.0	L2.5	L2.5	L2.5
촉매외관		변화없음	변화없음	변화없음	변화	변화	변화없음	변화없음	변화없음	변화	변화	변화	변화

[0459]

표 26

조성 (질량%)	비교예							
	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7	7-8
기유	100	100	100	98.895	98.965	98.87	99.865	98.865
A	-	-	-	-	0.03	0.03	0.03	0.03
B	-	-	-	0.1	-	0.1	0.1	0.1
C	-	-	-	0.005	0.005	-	0.005	0.005
D	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-
d	-	-	-	-	-	-	-	1.0
수분 함유량(질량ppm)	500	5000	0	0	0	0	0	0
안정성	2.11	3.89	1.56	0.43	0.45	0.39	1.17	0.98
F량 (ppm)	439	541	328	36	32	87	180	151
색상(ASTM콜러)	L3.0	L4.0	L2.5	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0	L2.0
출매외관	반색	반색	반색	반색	반색	반색	반색	반색

[0460]