



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105505325 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201511000959. 6

(22) 申请日 2012. 10. 25

(30) 优先权数据

2011-235130 2011. 10. 26 JP

(62) 分案原申请数据

201280052794. 5 2012. 10. 25

(71) 申请人 吉坤日矿日石能源株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大城户武 斋藤正典 阿出川邦子

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

*G09K 5/04*(2006. 01)

*G10M 171/00*(2006. 01)

*G10M 169/04*(2006. 01)

*C10N 20/02*(2006. 01)

*C10N 30/10*(2006. 01)

*C10N 40/30*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

冷冻机用工作流体组合物及其应用

(57) 摘要

冷冻机用工作流体组合物及其应用,所述组合物包含:含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃且二氟甲烷与不饱和氟化烃的质量比为90:10~60:40的制冷剂,以及含有选自碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的多元醇酯的至少1种基础油的冷冻机油。

1. 一种冷冻机用工作流体组合物,其包含:  
含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃且二氟甲烷与不饱和氟化烃的质量比为90:10~60:40的制冷剂,以及  
含有选自碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的多元醇酯的至少1种基础油的冷冻机油。
2. 根据权利要求1所述的冷冻机用工作流体组合物,其中,所述二氟甲烷和所述不饱和氟化烃的总计在所述制冷剂中占80质量%以上。
3. 根据权利要求1或2所述的冷冻机用工作流体组合物,其中,所述制冷剂与所述冷冻机油的质量比为90:10~30:70。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的冷冻机用工作流体组合物,其中,所述不饱和氟化烃为氟丙烯。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的冷冻机用工作流体组合物,其中,所述多元醇酯为由碳数4以上且9以下的脂肪酸与碳数4以上且12以下的多元醇合成的酯。
6. 含有选自碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的多元醇酯的至少1种基础油的组合物在冷冻机油中的应用,所述冷冻机油被用于含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃且二氟甲烷与不饱和氟化烃的质量比为90:10~60:40的制冷剂中。

## 冷冻机用工作流体组合物及其应用

[0001] 本申请是申请日为2012年10月25日,申请号为201280052794.5,发明名称为“冷冻机用工作流体组合物以及冷冻机油”的申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及冷冻机用工作流体组合物以及冷冻机油,更详细而言,涉及含有以二氟甲烷(也称为“HFC-32”或“R32”)和不饱和氟化烃的混合物作为主要成分的制冷剂的冷冻机用工作流体组合物、以及在该冷冻机用工作流体组合物中使用的冷冻机油。

### 背景技术

[0003] 由于近年来的臭氧层破坏的问题,以往作为冷冻机器的制冷剂而使用的CFC(氯氟烃)以及HCFC(氢氯氟烃)成为限制的对象,逐渐使用HFC(氢氟烃)作为制冷剂来替代它们。

[0004] HFC制冷剂之中,HFC-134a、R407C、R410A普遍用作汽车空调用、冰箱用或室内空调用的制冷剂。然而,这些HFC制冷剂虽然臭氧破坏系数(ODP)为零但地球温暖化系数(GWP)高,因此逐渐成为限制的对象。作为这些制冷剂的替代候选之一,研究二氟甲烷,存在地球温暖化系数不足够低,沸点过低、热力学特性不能直接适用于现有的冷冻系统,此外,与在以往的HFC制冷剂中所使用的多元醇酯、聚乙烯基醚等润滑油(冷冻机油)难以相容的问题点。另一方面,不饱和氟化烃类的ODP以及GWP两者非常小,由于结构而具有阻燃性,其中,HFO-1234yf的作为制冷剂性能的尺度的热力学特性与HFC-134a大致相等或在其以上,因此提出将其用作制冷剂(专利文献1~3)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开W02004/037913号小册子

[0008] 专利文献2:国际公开W02005/105947号小册子

[0009] 专利文献3:国际公开W02009/057475号小册子

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 将制冷剂和冷冻机油应用于冷冻系统的情况下,对于制冷剂,谋求不对环境产生坏影响、热力学特性适合于冷冻系统。此外,在制冷剂与冷冻机油共存下,谋求两者相互溶解(相容性)、热稳定性/化学稳定性优异、为了抑制滑动构件的磨耗而维持油膜(润滑性)等。

[0012] 使用不饱和氟化烃的冷冻系统中,HFC中所使用的多元醇酯、聚乙烯基醚等冷冻机油表现出与不饱和氟化烃的相容性,因此认为这些冷冻机油是可以应用的。然而,根据本发明人等的研究,明确了不饱和氟化烃在分子内具有不稳定的双键,因此存在热稳定性/化学稳定性差的问题。

[0013] 此外,要求制冷剂与冷冻机油的相容性(以下根据情况简称为“相容性”)的理由之

一,是因为在冷冻机器的制冷剂循环周期中,润滑制冷剂压缩机的冷冻机油与制冷剂一起在周期内循环。即,冷冻机器中,根据制冷剂中使用的冷冻机油的选择不同,不能得到制冷剂与冷冻机油的足够的相容性,从制冷剂压缩机喷出的冷冻机油在周期内容易滞留。然后,其结果,产生由制冷剂压缩机内的油量降低、润滑不良导致的磨耗,或阻塞毛细管等膨胀结构的问题。由此,适合于制冷剂的冷冻机油的选定是重要的。然而,在使用二氟甲烷的冷冻系统中,存在难以与冷冻机油相容的问题,进而,也存在热力学特性的问题。

[0014] 本发明鉴于这样的实情而开发,其目的在于提供在使用含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃的制冷剂的冷冻系统中,不需要大幅变更既存系统,可以达成相容性以及热稳定性/化学稳定性的冷冻机用工作流体组合物以及冷冻机油。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等为了达成上述目的而重复深入研究,结果发现通过使用以规定的质量比含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃的制冷剂、和以特定的酯或者醚作为基础油的冷冻机油,从而能够以高水准达成足够高的相容性和热稳定性/化学稳定性两者,以致完成本发明。

[0017] 即,本发明提供如下的冷冻机用工作流体组合物,其包含:含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃且二氟甲烷与不饱和氟化烃的质量比为95:5~10:90的制冷剂;以及含有选自碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的多元醇酯以及碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的聚乙烯基醚中的至少1种基础油的冷冻机油。

[0018] 本发明中,优选二氟甲烷与不饱和氟化烃的总计占上述制冷剂的80质量%以上。

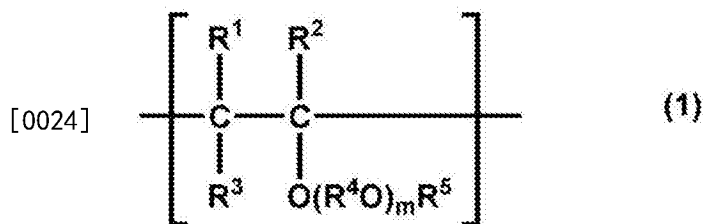
[0019] 此外,上述制冷剂与上述冷冻机油的质量比优选为90:10~30:70。

[0020] 此外,二氟甲烷与不饱和氟化烃的质量比优选为90:10~50:50。

[0021] 此外,不饱和氟化烃优选为氟丙烯。

[0022] 上述基础油为碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的多元醇酯的情况下,作为该多元醇酯的优选例子,可以列举出由碳数4以上且9以下的脂肪酸与碳数4以上且12以下的多元醇合成的酯。

[0023] 此外,上述基础油为碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的聚乙烯基醚的情况下,作为该聚乙烯基醚的优选例子,可以列举出具有由下述通式(1)表示的结构单元的聚乙烯基醚。



[0025] [式(1)中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 以及 $\text{R}^3$ 可以相同也可以不同,分别表示氢原子或碳数1~8的烃基, $\text{R}^4$ 表示碳数1~10的二价烃基或碳数2~20的二价的含醚键氧的烃基, $\text{R}^5$ 表示碳数1~20的烃基,m表示所述聚乙烯基醚的m的平均值为0~10的数, $\text{R}^1$ ~ $\text{R}^5$ 在各个结构单元中可以相同也可以不同,在一个结构单元中m为2以上的情况下,多个 $\text{R}^4\text{O}$ 可以相同也可以不同。]

[0026] 此外,本发明提供一种冷冻机油,其含有选自碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的多元醇酯以及碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的聚乙烯基醚中的至少1种基础油,被用于

含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃且二氟甲烷与不饱和氟化烃的质量比为95:5~10:90的制冷剂中。

#### [0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,可以提供在使用含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃的制冷剂的冷冻系统中,不需要大幅变更既存系统,可以达成相容性以及热稳定性/化学稳定性的冷冻机用工作流体组合物以及冷冻机油。

#### 具体实施方式

[0029] 以下,对于本发明的优选的实施方式进行详细地说明。

[0030] (冷冻机用工作流体组合物)

[0031] 本实施方式所述的冷冻机用工作流体组合物包含:含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃且二氟甲烷与不饱和氟化烃的质量比为95:5~10:90的制冷剂,和含有选自碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的多元醇酯以及碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的聚乙烯基醚中的至少1种基础油的冷冻机油。此外,本实施方式所述的冷冻机油含有选自碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的多元醇酯以及碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的聚乙烯基醚中的至少1种基础油,被用于含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃且二氟甲烷与不饱和氟化烃的质量比为95:5~10:90的制冷剂中。

[0032] 在本实施方式所述的冷冻机用工作流体组合物中,制冷剂与冷冻机油的配合比例没有特别限制,制冷剂与冷冻机油的质量比优选为90:10~30:70、更优选为80:20~40:60。

[0033] 接着,对于冷冻机用工作流体组合物的含有成分进行详细叙述。

[0034] [制冷剂]

[0035] 本实施方式中,制冷剂含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃,二氟甲烷与不饱和氟化烃的混合比例以质量比计为95:5~10:90、优选为80:20~20:80。或优选为90:10~50:50、更优选为90:10~60:40。

[0036] 需要说明的是,二氟甲烷(R32)单独时沸点低、压力高,因此作为制冷剂的热力学特性不能称为优选。此外,地球温暖化系数,即GWP值约为600,比代表性的氢氟碳制冷剂HFC-134a的1300低,但是不能称为足够低。此外,存在难以与冷冻机油相容的性质。然而,即便与冷冻机油共存,稳定性也良好。

[0037] 另一方面,不饱和氟化烃的热力学特性可以通过选定不饱和氟化烃的种类来改善。对于GWP值,例如HF0-1234yf为4、极其低。这是因为在分子内具有双键,因此在大气中容易分解。

[0038] 此外,不饱和氟化烃具有与冷冻机油适度的相容性。然而,容易分解,因此存在稳定性差的问题。

[0039] 在此,本实施方式中,以上述的特定比例混合二氟甲烷和不饱和氟化烃,从而可以用作补偿各制冷剂的缺点,活用长处的优选的制冷剂。

[0040] 作为不饱和氟化烃,优选包含3以上且5以下的氟原子的氟丙烯,优选为1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye)、1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze)、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、1,2,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ye)、以及3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)中的任1种或2种以上的混合物。从制冷剂物性的观点出发,优选选自HF0-1225ye、HF0-1234ze以及

HF0-1234yf中的1种或2种以上。

[0041] 二氟甲烷与不饱和氟化烃的总计在制冷剂中优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上。

[0042] 本实施方式中,制冷剂可以由二氟甲烷以及不饱和氟化烃组成,此外,也可以含有除二氟甲烷以及不饱和氟化烃以外的其它的制冷剂。作为其它的制冷剂,可列举出HFC制冷剂、全氟醚类等含氟醚系制冷剂、二甲基醚、氨以及丙烷、异丁烷等自然系制冷剂。制冷剂优选为共沸混合物,但若具有作为制冷剂的必要的物性则并不特别需要为共沸混合物。

[0043] (冷冻机油)

[0044] 本实施方式所述的冷冻机油含有选自碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的多元醇酯(以下根据情况仅称为“多元醇酯”)以及碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下的聚乙烯基醚(以下根据情况仅称为“聚乙烯基醚”)中的至少1种基础油。需要说明的是,对于碳/氧摩尔比,若确定了构成冷冻机油的化合物的化学结构,则能够从其组成算出。此外,即便没有确定化学结构,也可以通过冷冻机油进行有机元素分析,从而定量碳原子以及氧原子的含量来确定。

[0045] 本实施方式所述的多元醇酯是由多元醇和羧酸合成的酯,碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下、优选为3.2以上且5.0以下、更优选为4.0以上且5.0以下的酯。

[0046] 作为构成多元醇酯的羧酸,优选使用脂肪酸(一元脂肪族羧酸)、特别优选饱和脂肪酸,其碳数为4以上且9以下,特别优选为5以上且9以下。本实施方式所述的多元醇酯可以是多元醇的羟基的一部分未被酯化、羟基直接保留的偏酯,也可以是所有的羟基被酯化的全酯,此外,也可以为偏酯与全酯的混合物,羟基值优选为10mgKOH/g以下、进一步优选为5mgKOH/g以下、最优选为3mgKOH/g以下。

[0047] 在此,制冷剂中所含的二氟甲烷和不饱和氟化烃之中,与冷冻机油的相容性差的二氟甲烷的比例多时,例如二氟甲烷与不饱和氟化烃的质量比为95:5~50:50时,支链脂肪酸的比例以羧酸总量为基准,优选为50~100摩尔%、特别优选为70~100摩尔%、更优选为90~100摩尔%。作为碳数5~9的支链脂肪酸,具体的而言,可列举出支链状的戊酸、支链状的己酸、支链状的庚酸、支链状的辛酸、支链状的壬酸。进一步具体而言,优选在 $\alpha$ 位和/或 $\beta$ 位具有支链的脂肪酸,优选2-甲基丁酸、2-甲基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-甲基庚酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸等,其中最优选2-乙基己酸和/或3,5,5-三甲基己酸。需要说明的是,也可以含有碳数5~9的支链脂肪酸以外的脂肪酸。

[0048] 此外,制冷剂中含有的二氟甲烷与不饱和氟化烃之中,与二氟甲烷相比不饱和氟化烃的比例多的情况下,变得容易与冷冻机油相容,因此脂肪酸中,直链脂肪酸的比例以羧酸总量为基准为50~95摩尔%、特别为60~90摩尔%、更优选为70~85摩尔%。作为碳数5~9的直链脂肪酸,具体而言,可列举出正戊酸、正己酸、正庚酸、正辛酸、正壬酸。其中,正戊酸和/或正庚酸尤其最优选两者的混合酸。正戊酸的含量尤其从相容性的观点出发,以羧酸总量为基准,优选为30摩尔%以上,另一方面,尤其从水解稳定性的观点出发,为50摩尔%以下、特别优选为45摩尔%以下。庚酸的含量,从润滑性的观点出发,以羧酸总量为基准,为20摩尔%以上、特别为25摩尔%以上、更优选为30摩尔%以上。另一方面,尤其从水解稳定性的观点出发,以羧酸总量为基准,为50摩尔%以下、优选为45摩尔%以下。作为除直链脂肪酸以外的羧酸,碳数5~9的支链脂肪酸特别优选为2-乙基己酸和/或3,5,5-三甲基己酸。

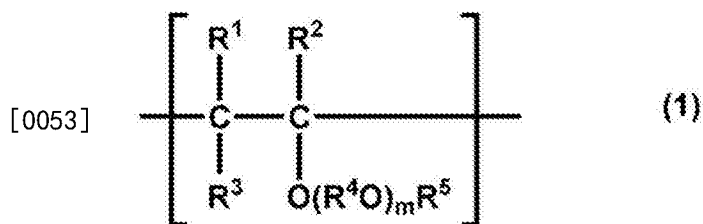
3,5,5-三甲基己酸的含量尤其从水解稳定性的观点出发,以羧酸总量为基准,为5摩尔%以上,特别优选为10摩尔%以上,另一方面,尤其从相容性以及润滑性的观点出发,以羧酸总量为基准,为30摩尔%以下、特别优选为25%以下。

[0049] 作为羧酸的组合的特别优选例子,可以列举出正戊酸、正庚酸与3,5,5-三甲基己酸的混合酸。该混合酸的各成分的比例以混合酸总量为基准,更优选正戊酸为30~50摩尔%、正庚酸为20~50摩尔%、3,5,5-三甲基己酸为5~30摩尔%。

[0050] 此外,作为构成多元醇酯的多元醇,优选使用具有2~6个羟基的多元醇。作为多元醇的碳数,为4~12、特别优选为5~10。优选新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二(三羟甲基丙烷)、三(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二(季戊四醇)等受阻醇。季戊四醇或季戊四醇与二(季戊四醇)的混合酯与制冷剂的相容性以及水解稳定性特别优异,因此最优选。

[0051] 此外,本实施方式所述的聚乙烯基醚的碳/氧摩尔比为3.2以上且5.8以下、优选为4.0以上5.8以下、更优选为4.0以上且5.0以下。该摩尔比低于该范围时,吸湿性高、超过该范围时相容性降低。本发明所述的聚乙烯基醚的重均分子量为200以上且3000以下、特别优选为500以上且1500以下。

[0052] 本实施方式中优选使用的聚乙烯基醚为具有由下述通式(1)表示的结构单元。



[0054] [式(1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 以及 $R^3$ 可以相同也可以不同,分别表示氢原子或碳数1~8的烷基, $R^4$ 表示碳数1~10的二价烷基或碳数2~20的二价的含醚键氧的烷基, $R^5$ 表示碳数1~20的烷基, $m$ 表示所述聚乙烯基醚的 $m$ 的平均值为0~10的数, $R^1$ ~ $R^5$ 在各个结构单元中可以相同也可以不同,在一个结构单元中, $m$ 为2以上的情况下,多个 $R^4O$ 可以相同也可以不同。]

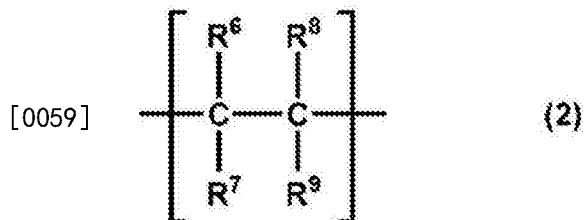
[0055] 上述通式(1)中的 $R^1$ 、 $R^2$ 以及 $R^3$ 中至少1个为氢原子、特别优选全部为氢原子。通式(1)中的 $m$ 为0以上且10以下、特别优选为0以上且5以下、更优选为0。通式(1)中的 $R^5$ 表示碳数1~20的烷基。作为该烷基,可以列举出烷基、环烷基、苯基、芳基、芳基烷基等,优选烷基,特别优选碳数1以上5以下的烷基。

[0056] 本实施方式所述的聚乙烯基醚可以由通式(1)表示的结构单元相同的均聚物、也可以为由2种以上的结构单元构成的共聚物,通过制成共聚物,从而具有可以满足相容性并且使润滑性、绝缘性、吸湿性等进一步提高的效果。此时,通过选择作为原料的单体种类、引发剂种类以及共聚物的比率,从而油剂的上述性能可以符合于目标水平。因此,存在可以自如地得到与根据冷冻系统或者空调系统中的压缩机的型式、润滑部的材质以及冷冻能力、制冷剂的种类等而不同的润滑性、相容性等要求相对应的油剂的效果。共聚物可以为嵌段共聚物或无规共聚物中的任一种。

[0057] 本发明所述的聚乙烯基醚为共聚物时,该共聚物优选包含:由上述通式(1)表示且 $R^5$ 为碳数1~3的烷基的结构单元(1-1)和由上述通式(1)表示且 $R^5$ 为碳数3~20、优选为3~10、更优选为3~8的烷基的结构单元(1-2)。作为结构单元(1-1)中的 $R^5$ 特别优选为乙基,此

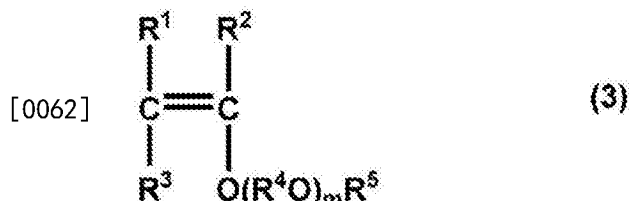
外,作为结构单元(1-2)中的R<sup>5</sup>特别优选为异丁基。进而,本发明所述的聚乙烯基醚为包含上述的结构单元(1-1)以及(1-2)的共聚物时,结构单元(1-1)与结构单元(1-2)的摩尔比优选为5:95~95:5、更优选为20:80~90:10、进一步优选为70:30~90:10。该摩尔比在不超出上述范围的情况下,存在与制冷剂的相容性不充分,此外,吸湿性变高的倾向。

[0058] 本发明所述的聚乙烯基醚可以仅由上述通式(1)表示的结构单元构成,也可以为还包含由下述通式(2)表示的结构单元的共聚物。此时,共聚物可以为嵌段共聚物或无规共聚物的任一种。



[0060] [式(2)中,R<sup>6</sup>~R<sup>9</sup>可以彼此相同也可以彼此不同,分别表示氢原子或碳数1~20的烃基。]

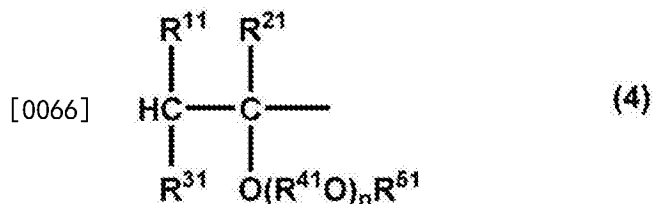
[0061] 本发明所述的聚乙烯基醚可以通过各自对应的乙烯基醚系单体的聚合、以及具有对应的烯属双键的烃单体与对应的乙烯基醚系单体的共聚来制造。作为对应于由通式(1)表示的结构单元的乙烯基醚系单体,优选为由下述通式(3)表示的单体。



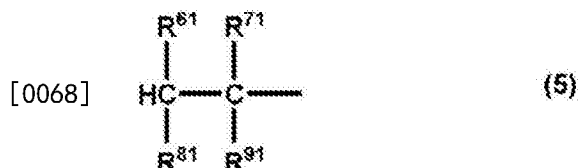
[0063] [式(3)中,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>以及m分别与通式(1)中的R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>以及m表示相同的定义内容。]

[0064] 作为本发明所述的聚乙烯基醚,优选具有以下以下的末端结构。

[0065] (A)一侧的末端具有由通式(4)或(5)表示的结构、且另一侧的末端具有由通式(6)或(7)表示的结构。

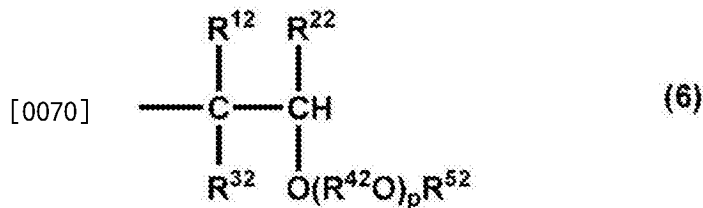


[0067] [式(4)中,R<sup>11</sup>、R<sup>21</sup>以及R<sup>31</sup>可以彼此相同也可以彼此不同,分别表示氢原子或碳数1~8的烃基,R<sup>41</sup>表示碳数1~10的二价烃基或碳数2~20的二价的含醚键氧的烃基,R<sup>51</sup>表示碳数1~20的烃基,n表示聚乙烯基醚的n的平均值为0~10的数,n为2以上的情况下,多个R<sup>41</sup>O可以相同也可以不同。]

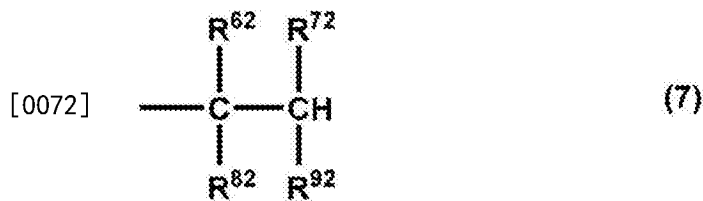




[0069] [式(5)中,  $R^{61}$ 、 $R^{71}$ 、 $R^{81}$ 以及 $R^{91}$ 可以彼此相同也可以彼此不同, 分别表示氢原子或碳数1~20的烃基。]

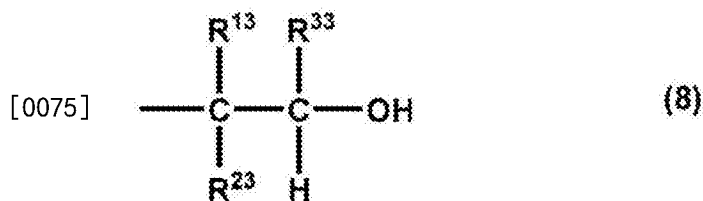


[0071] [式(6)中,  $R^{12}$ 、 $R^{22}$ 以及 $R^{32}$ 可以彼此相同也可以彼此不同, 分别表示氢原子或碳数1~8的烃基,  $R^{42}$ 表示碳数1~10的二价烃基或碳数2~20的二价的含醚键氧的烃基,  $R^{52}$ 表示碳数1~20的烃基,  $p$ 表示对于聚乙烯基醚的 $p$ 的平均值为0~10的数,  $p$ 为2以上的情况下, 多个 $R^{42}O$ 可以相同也可以不同。]



[0073] [式(7)中,  $R^{62}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{82}$ 以及 $R^{92}$ 可以彼此相同也可以彼此不同, 分别表示氢原子或碳数1~20的烃基。]

[0074] (B)一侧的末端具有由上述通式(4)或(5)表示的结构、并且另一侧的末端具有由下述通式(8)表示的结构。



[0076] [式(8)中,  $R^{13}$ 、 $R^{23}$ 以及 $R^{33}$ 可以彼此相同也可以彼此不同, 分别表示氢原子或碳数1~8的烃基。]

[0077] 在这样的聚乙烯基醚系化合物之中, 特别是下面列举出的物质优选作为本实施方式所述的冷冻机油的主要成分。

[0078] (1)一侧的末端具有由通式(4)或(5)表示的结构、并且另一侧的末端具有由通式(6)或(7)表示的结构, 通式(1)中的 $R^1$ 、 $R^2$ 以及 $R^3$ 均为氢原子,  $m$ 为0~4的数、 $R^4$ 为碳数2~4的二价烃基并且 $R^5$ 为碳数1~20的烃基。

[0079] (2)仅具有由通式(1)表示的结构单元, 一侧的末端具有由通式(4)表示的结构、并且另一侧的末端具有由通式(6)表示的结构, 通式(1)中的 $R^1$ 、 $R^2$ 以及 $R^3$ 均为氢原子,  $m$ 为0~4的数、 $R^4$ 为碳数2~4的二价烃基以及 $R^5$ 为碳数1~20的烃基。

[0080] (3)一侧的末端具有由通式(4)或(5)表示的结构、并且另一侧的末端具有由通式(8)表示的结构, 通式(1)中的 $R^1$ 、 $R^2$ 以及 $R^3$ 均为氢原子,  $m$ 为0~4的数、 $R^4$ 为碳数2~4的二价烃基并且 $R^5$ 为碳数1~20的烃基。

[0081] (4)仅具有由通式(1)表示的结构单元, 其一侧的末端具有由通式(5)表示的结构、并且另一侧的末端具有由通式(8)表示的结构, 通式(1)中的 $R^1$ 、 $R^2$ 以及 $R^3$ 均为氢原子,  $m$ 为0

~4的数,  $R^4$ 为碳数2~4的二价烃基并且 $R^5$ 为碳数1~20的二价烃基并且 $R^5$ 为碳数1~20的烃基。

[0082] (5)为上述(1)~(4)的任一种,通式(1)的 $R^5$ 为碳数1~3的烃基的结构单元并且该 $R^5$ 为具有碳数3~20的烃基的结构单元。

[0083] 本实施方式所述的聚乙烯基醚可以通过将前述的单体利用自由基聚合、阳离子聚合、辐射线聚合等而制造。聚合反应终止后,根据需要实施通常的分离/纯化方法,从而得到作为目标的具有由通式(1)表示的结构单元的聚乙烯基醚系化合物。

[0084] 对于本实施方式所述的聚乙烯基醚,如前述那样需要碳/氧摩尔比处于规定的范围内,通过调节原料单体的碳/氧摩尔比,从而可以制造该摩尔比处于前述范围的聚合物。即,如果碳/氧摩尔比大的单体的比率大,则得到碳/氧摩尔比大的聚合物,如果碳/氧摩尔比小的单体的比率大,则得到碳/氧摩尔比小的聚合物。需要说明的是,使乙烯基醚系单体与具有烯属双键的烃单体共聚的情况下,得到与乙烯基醚系单体的碳/氧摩尔比相比碳/氧摩尔比更大的聚合物,其比例可以通过使用的具有烯属双键的烃单体的比率、其碳数来调节。

[0085] 此外,具有由上述通式(1)表示的结构单元的聚乙烯基醚的制造工程中,存在引起副反应,在分子中形成烯丙基等不饱和基的情况。聚乙烯基醚分子中形成不饱和基团时,则容易引发以下现象:聚乙烯基醚自身的热稳定性降低、生成聚合物而生成淤渣、或者抗氧化性(氧化防止性)降低而生成过氧化物。特别是,生成过氧化物时,分解而生成具有羰基的化合物,进而具有羰基的化合物生成淤渣而容易引起毛细管堵塞。因此,作为本实施方式所述的聚乙烯基醚,优选来自不饱和基团等的不饱和度低的聚乙烯基醚,具体而言,优选不饱和度为0.04meq/g以下、更优选为0.03meq/g以下、最优选为0.02meq/g以下。此外,过氧化物值优选为10.0meq/kg以下、更优选为5.0meq/kg以下、最优选为1.0meq/kg。进而,羰基值优选为100重量ppm以下、更优选为50重量ppm以下、最优选为20重量ppm以下。

[0086] 需要说明的是,本发明中,不饱和度、过氧化物值以及羰基值是指分别通过日本油化学会制定的基准油脂分析试验法而测定的值。即,不饱和度是指使威杰斯-氯化碘溶液(ICl-醋酸溶液)与试样进行反应,放置于暗处,然后,将过量的ICl还原为碘,用硫代硫酸钠滴定碘成分而算出碘值,将该碘值换算为乙烯基当量的值(meq/g);过氧化物值是指在试样中加入碘化钾,用硫代硫酸钠滴定生成的游离的碘,将该游离的碘换算为相对于试样1kg的毫当量数而得到的值(meq/kg);羰基值是指使2,4-二硝基苯基肼作用于试样,产生发色性的醌离子,测定该试样的480nm处的吸光度,并依据预先以肉桂醛为标准物质而求出的标准曲线换算为羰基量的值(重量ppm)。此外,羟基值没有特别限定,为10mgKOH/g、优选为5mgKOH/g、进一步优选为3mgKOH/g。

[0087] 对于冷冻机油中的多元醇酯或聚乙烯基醚的含量,为了使润滑性、相容性、热稳定性/化学稳定性、电绝缘性等优异,总计为80质量%以上、特别优选为90质量%以上。需要说明的是,作为冷冻机油可以含有的除多元醇酯以及聚乙烯基醚以外的基础油,可列举出矿物油、烯烃聚合物、萘化合物、烷基苯等烃系油、以及聚甘醇、酮、聚苯基醚、硅酮、聚硅氧烷、全氟醚等含有氧的合成油。作为与多元醇酯以及聚乙烯基醚并用的基础油,上述之中优选聚甘醇、酮。

[0088] 本实施方式所述的冷冻机油的运动粘度没有特别限定,40°C下的运动粘度优选可

以设为 $3\sim 1000\text{mm}^2/\text{s}$ 、更优选可以设为 $4\sim 500\text{mm}^2/\text{s}$ 、最优选可以设为 $5\sim 400\text{mm}^2/\text{s}$ 。此外， $100^\circ\text{C}$ 下的运动粘度优选可以设为 $1\sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ 、更优选可以设为 $2\sim 50\text{mm}^2/\text{s}$ 。需要说明的是，本发明中，运动粘度意味着以JIS K2283“原油以及石油制品—运动粘度试验方法以及粘度指数算出方法”为基准而测定的运动粘度。

[0089] 本实施方式所述的冷冻机油的体积电阻率没有特别限定，优选可以设为 $1.0\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、更优选可以设为 $1.0\times 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、最优选可以设为 $1.0\times 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。特别是用于密闭型的冷冻机用途时存在需要高的电绝缘性的倾向。需要说明的是，本发明中，体积电阻率意味着以JISC2101“电绝缘油试验方法”为基准而测定的 $25^\circ\text{C}$ 下的值。

[0090] 本实施方式所述的冷冻机油的水分含量没有特别限定，以冷冻机油总量基准计优选可以设为200ppm以下、更优选可以设为100ppm以下、最优选可以设为50ppm以下。特别是在用于密闭型的冷冻机用途时，从对冷冻机油的热稳定性/化学稳定性、电绝缘性的影响的角度出发，要求水分含量少。

[0091] 本实施方式所述的冷冻机油的酸值没有特别限定，为了防止对冷冻机或配管中使用的金属的腐蚀，以及为了防止本实施方式所述的冷冻机油中含有的酯的分解，优选可以设为 $0.1\text{mgKOH/g}$ 以下、更优选可以设为 $0.05\text{mgKOH/g}$ 以下。需要说明的是，本发明中，酸值意味着以JISK2501“石油制品以及润滑油—中和值试验方法”为基准而测定的酸值。

[0092] 本实施方式所述的冷冻机油的灰分没有特别限定，为了提高本实施方式所述的冷冻机油的热稳定性/化学稳定性且抑制淤渣等的产生，优选可以设为100质量ppm以下、更优选可以设为50质量ppm以下。需要说明的是，本发明中，灰分意味着以JISK2272“原油以及石油制品的灰分以及硫酸灰分试验方法”为基准而测定的灰分的值。

[0093] 本实施方式所述的冷冻机油可以根据需要进一步配合各种添加剂的方式来使用。需要说明的是，以下的说明中，对于添加剂的含量，以冷冻机油组合物总量为基准来表示，冷冻机用流体组合物中的这些成分的含量以冷冻机油组合物总量为基准，含量为5质量%以下、特别优选为2质量%以下。

[0094] 为了进一步改良本实施方式所述的冷冻机用工作流体组合物以及冷冻机油的耐磨耗性、耐荷重性，可以配合选自磷酸酯、酸式磷酸酯、硫代磷酸酯、酸式磷酸酯的胺盐、氯代磷酸酯以及亚磷酸酯组成的组中的至少1种磷化合物。这些磷化合物为磷酸或亚磷酸与烷醇、聚醚型醇形成的酯或者其衍生物。

[0095] 此外，对于本实施方式所述的冷冻机用工作流体组合物以及冷冻机油，为了进一步改良其热稳定性/化学稳定性，可以含有选自苯基缩水甘油醚型环氧化合物、烷基缩水甘油醚型环氧化合物、缩水甘油酯型环氧化合物、烯丙基环氧乙烷化合物、烷基环氧乙烷化合物、脂环式环氧化合物、环氧化脂肪酸单酯以及环氧化植物油中的至少1种环氧化合物。

[0096] 此外，对于本实施方式所述的冷冻机用工作流体组合物以及冷冻机油，为了提高其性能，可以根据需要含有以往公知的冷冻机油用添加剂。作为所述添加剂，例如可列举出二叔丁基-对甲酚、双酚A等酚系的抗氧化剂、苯基- $\alpha$ -萘胺、N,N-二(2-萘基)-对苯基二胺等胺系的抗氧化剂、二硫代磷酸锌等耐磨耗剂、氯代烷烃、硫化合物等极压剂、脂肪酸等油性剂、硅酮系等消泡剂、苯并三唑等金属不活化剂、粘度指数提高剂、降凝剂、清洗分散剂等。这些添加剂可以单独使用1种、也可以组合使用2种以上。

[0097] 本实施方式所述的冷冻机用工作流体组合物以及冷冻机油优选用于具有往复运

动式、旋转式的密闭型压缩机的室内空调、冰箱、或者开放型或密闭型的汽车空调。此外,本实施方式所述的冷冻机用工作流体组合物以及冷冻机油可以优选用于除湿机、热水器、冷冻柜、冷冻冷藏仓库、自动售货机、展示柜、化工厂等的冷却装置等。进而,本实施方式所述的冷冻机用工作流体组合物以及冷冻机油可以优选用于具有离心式压缩机的装置。

[0098] 实施例

[0099] 以下,基于实施例以及比较例更具体地说明本发明,但本发明并不受以下的实施例的任何限定。

[0100] [冷冻机油]

[0101] 首先,使用以下示出的基础油1~8,制备冷冻机油1~8。

[0102] [基础油]

[0103] 基础油1:2-乙基己酸以及3,5,5-三甲基己酸的混合脂肪酸(混合比(摩尔比):50/50)与季戊四醇的酯(碳/氧摩尔比:4.8)

[0104] 基础油2:正戊酸、正庚酸、3,5,5-三甲基己酸的混合脂肪酸(混合比(摩尔比):40/40/20)与季戊四醇的酯(碳/氧摩尔比:3.3)

[0105] 基础油3:2-乙基己酸与季戊四醇的酯(碳/氧摩尔比:4.6)

[0106] 基础油4:正戊酸以及3,5,5-三甲基己酸的混合脂肪酸(混合比(摩尔比):90/10)与季戊四醇的酯(碳/氧摩尔比:3.3)

[0107] 基础油5:正戊酸以及3,5,5-三甲基己酸的混合脂肪酸(混合比(摩尔比):25/75)与季戊四醇的酯(碳/氧摩尔比:4.6)

[0108] 基础油6:3,5,5-三甲基己酸与三羟甲基丙烷的酯(碳/氧摩尔比:5.5)

[0109] 基础油7:3,5,5-三甲基己酸与季戊四醇的酯(碳/氧摩尔比:5.1)

[0110] 基础油8:乙基乙烯基醚与异丁基乙烯基醚的共聚物(乙基乙烯基醚/异丁基乙烯基醚=7/1(摩尔比)、重均分子量:910、碳/氧摩尔比:4.3),一侧末端结构由通式(4)表示、 $R^{11}$ 、 $R^{21}$ 以及 $R^{31}$ 表示氢原子、 $R^{51}$ 表示乙基、 $n$ 为0。另一末端结构由通式(7)表示, $R^{62}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{82}$ 以及 $R^{92}$ 为氢原子。

[0111] 在表1~2中表示冷冻机油1~8的各种性状。

[0112] 表1

[0113]

	冷冻机油1	冷冻机油2	冷冻机油3	冷冻机油4
基础油	基础油1	基础油2	基础油3	基础油4
碳/氧摩尔比	4.8	3.3	4.6	3.3
40°C下的运动粘度[mm <sup>2</sup> /s]	68.3	28.5	45.1	18.2
100°C下的运动粘度[mm <sup>2</sup> /s]	8.31	5.50	6.30	3.90
体积电阻率[Ω·cm]	$5 \times 10^{13}$	$6 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{13}$	$4 \times 10^{13}$
水分含量[ppm]	45	56	53	58
酸值[mgKOH/g]	0.01	0.01	0.01	0.01
羟基值[mgKOH/g]	2.1	1.8	1.7	2.0
灰分[质量ppm]	0.1	0.1	0.1	0.1

[0114] 表2

[0115]

	冷冻机油5	冷冻机油6	冷冻机油7	冷冻机油8
基础油	基础油5	基础油6	基础油7	基础油8
碳/氧摩尔比	4.6	5.5	5.1	4.3
40°C下的运动粘度[mm <sup>2</sup> /s]	67.5	51.5	110.8	66.4
100°C下的运动粘度[mm <sup>2</sup> /s]	8.20	7.10	11.0	8.15
体积电阻率[Ω·cm]	6×10 <sup>13</sup>	5×10 <sup>13</sup>	5×10 <sup>13</sup>	9×10 <sup>12</sup>
水分含量[ppm]	61	47	55	87
酸值[mgKOH/g]	0.01	0.01	0.01	0.01
羟基值[mgKOH/g]	1.6	2.2	1.8	1.5
灰分[质量ppm]	0.1	0.1	0.1	0.1

[0116] [实施例1~17、比较例1~6]

[0117] 实施例1~17以及比较例1~6中,对于分别组合上述的冷冻机油1~8的任一项与表3~6中示出的制冷剂的冷冻机用工作流体组合物,实施以下示出的评价试验。需要说明的是,如后所述,冷冻机用工作流体组合物中的制冷剂与冷冻机油的质量比在每次试验时都进行变更。

[0118] [评价相容性]

[0119] 以JIS-K-2211“冷冻机油”的“与制冷剂的相容性试验方法”为基准,相对于18g表3~6中表示的制冷剂,配合2g冷冻机油,制成冷冻机用工作流体组合物。接着,在各组合物中,观察制冷剂与冷冻机油在0°C下是否相互溶解。在表3~6中示出所得到的结果。表3~6中,“相容”意味着制冷剂和冷冻机油相互溶解,“分离”意味着制冷剂与冷冻机油分离为2层,此外,“略微浑浊”意味着相互溶解但用肉眼见到浑浊。

[0120] [评价热稳定性/化学稳定性]

[0121] 以JIS-K-2211为基准,在玻璃管中放入催化剂(铁、铜、铝的各个线),进而,投入1g将水分调整到100ppm以下的冷冻机油(初始色相L0.5)、和1g表3~6中表示的制冷剂,制成冷冻机用工作流体组合物。封装该玻璃管之后,加热到150°C保持1周。然后,评价冷冻机油的色相以及催化剂的颜色变化。色相以ASTMD156为基准进行评价。此外,对于催化剂的颜色变化,用目视观察外观,评价为对应于没有变化、没有光泽、黑化的任一种。在表3~6中示出所得到的结果。

[0122] 表3

[0123]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
冷冻机油		冷冻机油 1	冷冻机油 1	冷冻机油 1	冷冻机油 1	冷冻机油 1	冷冻机油 1	冷冻机油 1
制冷剂	R32 [质量 %]	75	50	25	90	100	--	--
	HFO-1234yf [质量 %]	25	50	75	10	--	100	--
	R410A [质量 %]	--	--	--	--	--	--	100
	GWP	490	330	170	590	650	4	1730
相容性		相容	相容	相容	略微浑浊	分离	相容	相容
热稳定性 / 化学稳定性	色相 (ASTM D155)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	催化剂的外观 Cu	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有光泽	没有变化
	催化剂的外观 Fe	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有光泽	没有变化
	催化剂的外观 Al	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化

[0124] 表4

[0125]

		实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 4	比较例 5	比较例 6
冷冻机油		冷冻机油 2	冷冻机油 2	冷冻机油 2	冷冻机油 2	冷冻机油 2	冷冻机油 2	冷冻机油 2
制冷剂	R32 [质量 %]	75	50	25	90	100	--	--
	HFO-1234yf [质量 %]	25	50	75	10	--	100	--
	R410A [质量 %]	--	--	--	--	--	--	100
	GWP	490	330	170	590	650	4	1730
相容性		相容	相容	相容	略微浑浊	分离	相容	相容
热稳定性 / 化学稳定性	色相 (ASTM D155)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	催化剂的外观 Cu	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有光泽	没有变化
	催化剂的外观 Fe	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有光泽	没有变化
	催化剂的外观 Al	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化

[0126] 表5

[0127]

		实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
冷冻机油		冷冻机油 3	冷冻机油 4	冷冻机油 5	冷冻机油 5	冷冻机油 6	冷冻机油 7
制冷剂	R32 [质量 %]	75	50	25	90	75	50
	HFO-1234yf [质量 %]	25	50	75	10	25	50
	R410A [质量 %]	--	--	--	--	--	--
	GWP	490	330	170	550	490	330
相容性		相容	相容	相容	略微浑浊	相容	分离
热稳定性 / 化学稳定性	色相 (ASTM D155)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	催化剂的外观 Cu	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化
	催化剂的外观 Fe	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化
	催化剂的外观 Al	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化

[0128] 表6

[0129]

		实施例 15	实施例 16	实施例 17	比较例 7	比较例 8	比较例 9
冷冻机油		冷冻机油 8	冷冻机油 8	冷冻机油 8	冷冻机油 8	冷冻机油 8	冷冻机油 8
制冷剂	R32[质量%]	75	50	25	100	-	-
	HFO-1234yf[质量%]	25	50	75	-	100	-
	R410A[质量%]	-	-	-	-	-	100
	GWP	430	330	170	650	4	1730
相容性		相容	相容	相容	分离	相容	相容
热稳定性 / 化学稳定性	色相(ASTM D156)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	催化剂的外观 D <sub>0</sub>	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有光泽	没有变化
	催化剂的外观 F <sub>0</sub>	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有光泽	没有变化
	催化剂的外观 A <sub>1</sub>	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化	没有变化

[0130] 产业上的可利用性

[0131] 本发明作为在使用含有二氟甲烷以及不饱和氟化烃的制冷剂的冷冻系统中使用的工作流体组合物以及冷冻机油是有用的。