



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098261
(43) 공개일자 2018년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10M 105/38 (2006.01) *C09K 5/04* (2006.01)
C10N 40/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C10M 105/38 (2013.01)
C09K 5/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7017725

(22) 출원일자(국제) 2016년12월19일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2018년06월21일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/087713

(87) 국제공개번호 WO 2017/110711
국제공개일자 2017년06월29일

(30) 우선권주장
JP-P-2015-253706 2015년12월25일 일본(JP)

(71) 출원인
니치유 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 시부야구 에비스 4초메 20반 3고

(72) 발명자
가지키 다케시
일본 효고켄 아마가사키시 오하마쵸 1초메 56반치
니치유 가부시킴가이샤 나이
요시카와 후미타카
일본 효고켄 아마가사키시 오하마쵸 1초메 56반치
니치유 가부시킴가이샤 나이
우에다 세이타
일본 효고켄 아마가사키시 오하마쵸 1초메 56반치
니치유 가부시킴가이샤 나이

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **냉동기유용 에스테르**

(57) 요약

냉동기유용 에스테르는, 디펜타에리트리톨과 트리펜타에리트리톨의 혼합 알코올과, n-펜탄산과 2-메틸부탄산의 혼합 모노카르복실산의 에스테르로서, 디펜타에리트리톨과 트리펜타에리트리톨의 질량비가 90/10 ~ 99.7/0.3, n-펜탄산과 2-메틸부탄산의 질량비가 50/50 ~ 80/20 이다. 냉동기유용 에스테르의 40 ℃ 에 있어서의 동점도가 50 내지 150 mm²/s 이다.

(52) CPC특허분류
C10N 2040/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

디펜타에리트리톨과 트리펜타에리트리톨의 질량비가 90/10 ~ 99.7/0.3 인 혼합 알코올과, n-펜탄산과 2-메틸부탄산의 질량비가 50/50 ~ 80/20 인 혼합 모노카르복실산의 에스테르로 이루어지고, 40 °C 에 있어서의 동점도가 50 ~ 150 mm²/s 인 것을 특징으로 하는, 냉동기유용 에스테르.

청구항 2

제 1 항에 기재된 냉동기유용 에스테르, 및 R-32 냉매를 함유하는 것을 특징으로 하는, 냉동기용 작동 유체 조성물.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, R-32 냉매를 사용한 냉동기용 윤활유에 적합한 카르복실산에스테르에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 대체 프레온 가스 냉매는, 지구 온난화 계수가 높은 점에서 그 사용량을 삭감하기 위해, 대체가 되는 냉매의 검토가 진행되고 있다. 가정용 냉장고에 사용하는 냉매에 대해서는, 지구 온난화 계수가 낮은 R-600a 냉매와 같은 탄화수소 냉매로 시프트되고 있다. 또, 룸 에어컨용의 냉매에 대해서는, 그 대체가 되는 냉매에 대해 정력적으로 검토되고 있다.

[0003] 현재, 룸 에어컨용 냉매로서 주로 사용되고 있는 R-410A 냉매의 대체 냉매로서 여러 가지 후보가 있지만, 그 중에서도 R-32 냉매가 유력하게 여겨지며, R-32 냉매와 상용성이 있는 냉동기유용 에스테르의 개발이 진행되고 있다.

[0004] 특허문헌 1 에서는, 이와 같은 에스테르로서, 탄소수 4 의 지방족 모노카르복실산인 부티르산이나 이소부티르산과 탄소수 7 ~ 9 의 지방산을 사용한 에스테르가 제안되어 있다. 특허문헌 2 에서는, 펜타에리트리톨과 이소부티르산 및 3,5,5-트리메틸헥산산의 냉동기유용 에스테르가 개시되어 있다.

[0005] 룸 에어컨과 같은 공조 시스템의 컴프레서에는, 로터리식이나 스크루식의 것이 사용되고 있고, 이들 컴프레서에 사용하는 냉동기유에는, 높은 윤활성이 요구되고 있다. 냉동기유용 에스테르로는, 40 °C 동점도가 50 mm²/s 이상인 점도가 필요시되고 있다. 게다가, 최근에는, 에너지 절약성 향상의 관점에서, 인버터 제어에 의해 효율적으로 상황에 따라 유연하게 기기를 가동시키는 것이 일반적으로 되고 있다. 이 때문에, 컴프레서, 응집기, 팽창 밸브, 증발기 등의 냉동 장치의 각 지점에 있어서의 운전시의 온도는, 저온에서 고온까지 종래보다 폭넓은 범위를 취하게 된다. 냉동기유는 냉매와 함께 냉동 장치 내를 순환하는 점에서, 폭넓은 온도·농도 범위에서 냉매와 상용하는 성능이 요구된다. 따라서, 동점도가 높고, R-32 냉매와 높은 상용성을 갖는 냉동기유용 에스테르가 요구되고 있다.

[0006] 또, R-32 냉매는, 그 온도 특성으로부터 R-410A 냉매보다 우수한 냉각 성능을 나타내는 것이 알려져 있다. 그러나, 그 우수한 성능을 끌어내기 위해서는, R-410A 냉매보다 고온·고압에서 컴프레서를 효율적으로 가동시킬 필요가 있기 때문에, 사용하는 냉동기유용 에스테르에는 높은 내열성이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) WO 2012/026214호 공보

(특허문헌 0002) WO 2012/026303호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 과제는, R-32 냉매와의 상용성이 높고, 순환성이 높고, 우수한 내열성을 갖는 냉동기유용 에스테르를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 디펜타에리트리톨과 트리펜타에리트리톨의 혼합 알코올과, n-펜탄산과 2-메틸부탄산의 혼합 모노카르복실산의 에스테르로서, 디펜타에리트리톨과 트리펜타에리트리톨의 질량비가 90/10 ~ 99.7/0.3 이고, n-펜탄산과 2-메틸부탄산의 질량비가 50/50 ~ 80/20 이고, 40 °C 에 있어서의 동점도가 50 ~ 150 mm²/s 인 냉동기유용 에스테르에 관한 것이다.

[0010] 또, 본 발명은, 상기 냉동기유용 에스테르와 R-32 냉매의 혼합물인 냉동기용 작동 유체 조성물에 관한 것이다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 의하면, R-32 냉매와의 상용성이 높고, 순환성이 높고, 우수한 내열성을 갖는 냉동기유용 에스테르를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명에 있어서 사용하는 냉동기유용 에스테르는, 디펜타에리트리톨과 트리펜타에리트리톨의 혼합 알코올과, n-펜탄산과 2-메틸부탄산의 혼합 모노카르복실산의 에스테르이다.

[0013] 디펜타에리트리톨과 트리펜타에리트리톨의 합계 질량을 100 질량% 로 하였을 때, 트리펜타에리트리톨의 함유율이 0.3 질량% 이상 (바람직하게는 0.5 질량% 이상) 임으로써, 높은 순환성을 갖는 냉동기유용 에스테르를 얻을 수 있다.

[0014] 또, 트리펜타에리트리톨의 함유율이 10 질량% 이하 (바람직하게는 8 질량% 이하) 임으로써, R-32 냉매와의 상용성이 높고, R-32 냉매를 사용하는 기기에 있어서의 고온에서의 운전에도 견딜 수 있는 높은 열안정성을 갖는 냉동기유용 에스테르를 얻을 수 있다.

[0015] 본 발명의 냉동기유용 에스테르에 사용되는, n-펜탄산과 2-메틸부탄산의 비율에 대해서는, R-32 냉매에 대한 용해성과 순환성, 내열성의 관점에서, n-펜탄산의 질량이 50 질량% 내지 80 질량% 이고, 2-메틸부탄산의 질량이 20 질량% 내지 50 질량% 의 범위에 있는 것이 좋다. 단, n-펜탄산과 2-메틸부탄산의 합계 질량을 100 질량% 로 한다. n-펜탄산의 비율이 50 질량% 이상 (더욱 바람직하게는 55 질량% 이상) 이면, 높은 순환성을 갖는 냉동기유용 에스테르를 얻을 수 있다. n-펜탄산의 비율이 80 질량% 이하 (더욱 바람직하게는 75 질량% 이하) 이면, 내열성이 우수한 냉동기유용 에스테르를 얻을 수 있다.

[0016] 본 발명에 있어서의 냉동기유용 에스테르는, 40 °C 에서의 동점도가 50 내지 150 mm²/s 이다. 40 °C 동점도가 50 mm²/s 미만인 경우, 순환성이 부족하다. 40 °C 동점도가 150 mm²/s 를 초과하는 경우, R-32 냉매와의 상용성의 악화나, 기기의 에너지 절약성에 악영향을 준다.

[0017] 본 발명에 나타내는 냉동기유용 에스테르는, 하기의 식으로 정의되는 비율 R 이 3 이상인 것이 바람직하고, 6 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 하기 비율 R 은 200 이하인 것이 바람직하고, 130 이하인 것이 더욱 바람직하다. 냉동기유용 에스테르의 혼합 알코올과 혼합 카르복실산의 조성의 비율 R 이 이 범위에 있는 경우, 본 발명이 요구하는 R-32 냉매와의 상용성이 높고, 내열성과 순환성을 높은 레벨로 양립하는 성능을 달성할 수 있다.

수학식 1

(2-메틸부탄산의 질량%/n-펜탄산의 질량%)

$$R = \frac{\text{---}}{\text{---}}$$

(트리펜타에리트리톨의 질량%/디펜타에리트리톨의 질량%)

[0018]

[0019]

본 발명에 있어서는, 디펜타에리트리톨과 트리펜타에리트리톨을 함유하는 혼합 알코올과 n-펜탄산과 2-메틸부탄산으로 이루어지는 혼합 카르복실산의 냉동기유용 에스테르를 사용하지만, 냉동기유용 에스테르의 수산기가가 10.0 mgKOH/g 이하, 산가가 0.1 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하다. 이 수산기가는, 바람직하게는 5.0 mgKOH/g 이하이고, 가장 바람직하게는 1.0 mgKOH/g 이하이다. 또, 이 산가는, 낮을수록 바람직하고, 바람직하게는 0.05 mgKOH/g, 보다 바람직하게는 0.02 mgKOH/g 이하이다.

[0020]

본 발명의 냉동기유용 에스테르는, 카르복실산과 알코올의 통상적인 직접 에스테르화 반응에 의해 제조할 수 있다. 구체적으로는, 상기 특정한 알코올과 카르복실산의 당량비는, 통상적으로, 알코올의 수산기 1 당량에 대해, 카르복실산의 카르복실기를 과잉으로 첨가하면 되고, 필요에 따라 촉매를 첨가할 수 있다. 또, 필요에 따라 용제를 사용해도 된다. 사용하는 용제는 비점이 100 °C 이상 내지 150 °C 인 것이며, 헵탄 등의 탄화수소계 용제나, 톨루엔 등의 방향족계 용제가 바람직하다. 이것을 질소 기류하, 120 내지 260 °C 에서 5 내지 20 시간 반응시키고, 수산기가가 예를 들어 3.0 mgKOH/g 이하가 된 시점에서 과잉의 카르복실산을 감압하에서 제거한다. 그 후, 알칼리에 의한 탈카르복실산을 실시하고, 활성 백토, 산성 백토 및 합성계의 흡착제를 사용한 흡착 처리나 스티밍 등의 조작을 단독 또는 조합하여 실시함으로써, 냉동기유용 에스테르를 얻을 수 있다.

[0021]

본 발명에서는, 상기 방법으로 합성한 2 종 이상의 냉동기유용 에스테르를 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0022]

본 발명의 냉동기유용 에스테르는, 공지된 첨가제, 예를 들어, 페놀계의 산화 방지제, 벤조트리아졸, 티아디아졸 또는 디티오카바메이트 등의 금속 불활성화제, 에폭시 화합물 또는 카르보디이미드 등의 산 보충제, 인계의 극압제 등의 첨가제를 목적에 따라 적절히 배합할 수 있다.

[0023]

실시예

[0024]

이하에 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다.

[0025]

(합성 방법)

[0026]

디펜타에리트리톨과 트리펜타에리트리톨은, 히로에 화학 공업사 제조 「D-PE」, 「T-PE」를 사용하였다. n-펜탄산, 2-메틸부탄산은, 도쿄 화학 공업사 제조 시약을 사용하여 합성하였다.

[0027]

온도계, 질소 도입관, 교반기 및 덤로스 냉각관과 용량 30 ml 의 유수 분리관을 장착한 2 l 의 4 구 플라스크에, 디펜타에리트리톨 440 g (1.7 mol) 과, 트리펜타에리트리톨 23 g (0.06 mol) 을 투입하였다. 다음으로, 투입한 알코올의 수산기에 대해, 카르복실산이 1.05 배의 몰비가 되도록 n-펜탄산 700 g (6.85 mol) 과 2-메틸부탄산 467 g (4.57 mol) 을 첨가하고, 마지막으로, 투입한 알코올의 수산기에 대해, 0.2 mol 당량의 티탄이소프로폭시드 6.2 g (0.02 mol) 을 투입하였다.

[0028]

질소 기류하, 투입한 반응액을 가열하고, 220 °C 의 온도에서 에스테르의 수산기가 3 이하가 될 때까지 반응하였다. 그 후, 반응기 내를 200 °C 까지 냉각시키고, 80 Torr 까지 감압하여, 산가가 5 mgKOH/g 이하가 될 때까지 과잉의 지방산을 증류 제거하였다.

[0029]

85 °C 까지 반응기를 냉각시킨 후, 산가로부터 산출되는 수산화칼륨량의 1.5 당량을 이온 교환수로 희석하여 10 % 의 수용액을 제조하고, 그것을 반응액에 첨가하여 1 시간 교반하였다. 교반을 멈춘 후, 30 분 정지 (靜置) 하여, 하층으로 분리된 수층을 제거하였다. 다음으로, 반응액에 대해 20 질량% 의 이온 교환수를 첨가하여 85 °C 에서 10 분 교반하고, 15 분 정지한 후, 분리된 수층을 제거하는 조작을, 수층의 pH 가 7 에서 8 이 될 때까지 반복하였다. 그 후, 100 °C, 30 Torr 에서 1 시간 교반함으로써 탈수하였다. 마지막으로, 반응액에 대해 2 질량% 의 활성 백토를 첨가하고, 80 °C, 30 Torr 의 조건에서 1 시간 교반하고, 여과하여 흡착제를 제거함으로써, 원하는 냉동기유용 에스테르를 얻었다.

- [0030] 조성 분석 방법 :
- [0031] 얻어진 냉동기유용 에스테르 1 g 에 0.5 N 의 KOH 에탄올 용액을 10 ml 첨가하고, 80 °C 에서 8 시간 비누화 분해를 실시하였다. 과잉량의 염산을 첨가하여 얻어진 시료를 중화시킨 후, 헥산 40 ml 와 이온 교환수 20 ml 를 첨가하여 교반하고, 정치·분층하였다.
- [0032] 헥산층은, 헥산을 증류 제거한 후, 삼불화붕소메탄을 용액을 2 ml 첨가하고, 60 °C 에서 30 분 가열하여 메틸에스테르화하고, 가스 크로마토그래피를 사용하여 모노카르복실산을 정량하였다.
- [0033] 수층은, 이온 교환수를 감압 증류 제거하여 105 °C 의 항온조에 1 시간 보관하여 건조시킨 후, 10 ml 의 이소프로필알코올을 사용하여 알코올을 추출하였다. 이소프로필알코올을 증류 제거하고, 정법에 따라 TMS 화하여 가스 크로마토그래피를 사용하여 알코올을 정량하였다.
- [0034] 색상 : JCS 2.2.1.4-1996 에 준거하여 측정하였다.
- [0035] 산가 : JIS K-0070 에 준거하여 측정하였다.
- [0036] 전체 산가 : JIS C-2101 에 준거하여 측정하였다.
- [0037] 수산기가 : JIS K-0070 에 준거하여 측정하였다.
- [0038] 상기와 동일한 조작을 사용하고, 알코올과 카르복실산의 비율을 바꾸어 냉동기유용 에스테르를 합성하고, 얻어진 냉동기유용 에스테르의 조성 분석을 실시하였다. 조성 분석의 결과와, 전술한 R 값, 각 냉동기유용 에스테르의 색상, 산가, 수산기가를 표 1 에 정리하였다.

표 1

	혼합 알코올 (G C%)		혼합 모노카르복실산 (G C%)		R	색상 (APHA)	전체 산가 (mgKOH/g)	수산기가 (mgKOH/g)
	diPE	triPE	nC5	iC5				
실시에 1	95	5	58	42	14	30	0.01이하	0.5
실시에 2	99.7	0.3	64	36	160	30	0.01이하	0.4
실시에 3	91	9	69	31	5	40	0.01이하	0.3
실시에 4	92	8	64	36	6	40	0.01이하	0.4
실시에 5	99	1	78	22	51	30	0.01이하	0.3
실시에 6	93	7	53	47	11	40	0.01이하	0.8
실시에 7	98	2	68	32	20	30	0.01이하	0.3
비교예 1	99.9	0.1	57	43	754	30	0.01이하	0.5
비교예 2	84	16	58	42	4	50	0.01이하	0.5
비교예 3	94	6	28	72	40	50	0.01이하	0.9
비교예 4	95	5	87	13	3	30	0.01이하	0.1

※) diPE : 디펜타에리트리톨
 triPE : 트리펜타에리트리톨
 nC5 : n-펜탄산
 iC5 : 2-메틸부탄산

[0039]

[0040] 각 냉동기유용 에스테르를, 이하의 방법에 따라 평가하였다.

[0041] (동점도)

[0042] JIS K-2283 에 준거하여 측정하였다.

[0043] (2 층 분리 온도)

[0044] JIS K-2211 에 준거하여, R-32 냉매와 냉동기유용 에스테르의 질량비가 8 : 2 가 되는 조건에서, 저온 영역에서 의 2 층 분리 온도를 측정하였다. 얻어진 분리 온도에 대해, 하기의 기준에 따라 평가하였다.

[0045] ◎ : -35 ℃ 이하인 것.

- [0046] ○ : -35 ℃ 를 초과하고 -30 ℃ 이하인 것.
- [0047] △ : -30 ℃ 를 초과하고 -20 ℃ 이하인 것.
- [0048] × : -20 ℃ 를 초과하는 것.
- [0049] (내열성 시험 (실드 튜브 시험))
- [0050] 두꺼운 파이렉스 (등록 상표) 튜브 (전체 길이 300 mm, 외경 10 mm, 내경 6 mm) 에 미리 수분량을 약 1000 ppm 으로 조정된 냉동기유용 에스테르를 2 g, 냉매 R-32 를 3 g, 및 길이 10 mm 의 철, 구리, 및 알루미늄의 금속편 을 각 1 장씩 봉입하고, 봉관하였다. 이것을 200 ℃ 에서 10 일간 가열한 후, 개봉하여 냉매를 빼내고, JIS C-2101 에 준거하여 산가를 측정하였다. 얻어진 산가에 대해, 하기의 기준에 따라 평가하였다.
- [0051] ◎ : 0.05 mgKOH/g 이하인 것.
- [0052] ○ : 0.05 mgKOH/g 을 초과하고 0.1 mgKOH/g 이하인 것.
- [0053] △ : 0.1 mgKOH/g 을 초과하고 0.15 mgKOH/g 이하인 것.
- [0054] × : 0.15 mgKOH/g 을 초과하는 것.
- [0055] (윤활성 시험)
- [0056] Falex 시험핀 마모량 :
- [0057] ASTM D-2670 에 준거하여, 냉동기유용 에스테르 중에 R-32 냉매를 150 ml/분의 비율로 취입하면서, Falex 마모 시험을 실시하였다. 시료 온도를 100 ℃ 로 하고, 150 파운드의 하중으로 1 분간 연습 운전한 후에, 300 파운드의 하중하에서 1 시간 운전하고, 운전 종료 후의 핀의 마모량을 측정하였다. 얻어진 핀 마모량에 대해, 하기의 기준에 따라 평가하였다.
- [0058] ◎ : 8.0 mg 이하인 것.
- [0059] ○ : 8.0 mg 을 초과하고 10.0 mg 이하인 것.
- [0060] △ : 10.0 mg 을 초과하고 13.0 mg 이하인 것.
- [0061] × : 13.0 mg 을 초과하는 것.
- [0062] 상기 평가 결과를 표 2 에 정리하였다.

표 2

	40°C 동점도 (mm ² /s)	2 층 분리 온도 (R-32, 지온, °C)		내열성 시험		윤활성 시험	
		(R-32, 지온, °C)	평가	신가 (mgKOH/g)	평가	(핀 마모량, mg)	평가
실시예 1	74	-37	◎	0.05	◎	7.1	◎
실시예 2	57	-36	◎	0.03	◎	9.3	○
실시예 3	79	-33	○	0.08	○	5.0	◎
실시예 4	79	-33	○	0.03	◎	6.0	◎
실시예 5	52	-33	○	0.05	◎	9.3	○
실시예 6	90	-40	◎	0.08	○	7.0	◎
실시예 7	60	-35	◎	0.04	◎	7.0	◎
비교예 1	59	-38	◎	0.03	◎	14.2	×
비교예 2	105	-35	◎	0.13	△	5.0	◎
비교예 3	98	-46	◎	0.04	◎	13.8	×
비교예 4	56	-28	△	0.13	△	4.0	◎

[0063]

[0064] 실시예 1 ~ 7 에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 의하면, R-32 냉매와의 상용성이 우수하고, 열안정성과 윤활성이 우수한 냉동기유용 에스테르를 얻을 수 있다.

[0065] 비교예 1 에서는, 디펜타에리트리톨의 비율이 높지만, 윤활성이 떨어진다.

[0066] 비교예 2 에서는, 디펜타에리트리톨의 비율이 낮지만, 내열성이 떨어진다.

[0067] 비교예 3 에서는, n-펜탄산의 비율이 낮지만, 윤활성이 떨어진다.

[0068] 비교예 4 에서는, n-펜탄산의 비율이 높지만, 내열성이 떨어지고, 또 저온측에서의 2 층 분리 온도가 높다.