



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0103754  
(43) 공개일자 2025년07월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C10M 171/00 (2006.01) C09K 5/04 (2006.01)  
 C10M 105/38 (2006.01) C10M 107/24 (2006.01)  
 C10M 129/66 (2006.01) C10M 169/04 (2006.01)  
 C10N 20/00 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)  
 C10N 30/10 (2006.01) C10N 40/30 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 C10M 171/008 (2013.01)  
 C09K 5/045 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7018912
- (22) 출원일자(국제) 2023년11월16일  
 심사청구일자 2025년06월09일
- (85) 번역문제출일자 2025년06월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/041336
- (87) 국제공개번호 WO 2024/106515  
 국제공개일자 2024년05월23일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2022-185131 2022년11월18일 일본(JP)

- (71) 출원인  
 에네오스 가부시키키가이샤  
 일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1 초메 1 반 2 고  
 다이킨 고교 가부시키키가이샤  
 일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
- (72) 발명자  
 미즈타니, 유야  
 일본 1008162 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1초메 1 반 2고 에네오스 가부시키키가이샤 내  
 오카자키, 모토야  
 일본 1008162 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1초메 1 반 2고 에네오스 가부시키키가이샤 내  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 작동 유체 조성물 및 냉동기

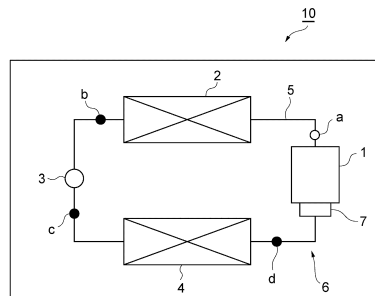
(57) 요약

냉동 기유와, HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf를 포함하는 냉매를 함유하고, 80℃, 2.5MPa에 있어서의 냉매 분율이 80 질량% 이하이고, 냉동 기유가, 폴리에스테르 및 폴리비닐에테르로부터 선택되는 기유와, 글리시딜에스테르계 산 포착제 및 글리시딜에테르계 산 포착제로부터 선택되는 에폭시계 산 포착제와, 페놀계 산화 방지제와, 인 함유 마모 방지제를 포함하고, P/E 비율이 0.2 이상 1.1 이하인, 작동 유체 조성물.

$$P/E \text{ 비율} = (W_P \times N_P / M_P) / (W_E \times N_E / M_E)$$

$W_P$ 는 인 함유 마모 방지제의 함유량(질량%),  $N_P$ 는 인 함유 마모 방지제 1분자 중의 인 원자의 수,  $M_P$ 는 인 함유 마모 방지제의 분자량,  $W_E$ 는 에폭시계 산 포착제의 함유량(질량%),  $N_E$ 는 에폭시계 산 포착제 1분자 중의 에폭시기의 수,  $M_E$ 는 에폭시계 산 포착제의 분자량을 각각 나타낸다.

대표도



(52) CPC특허분류

**C10M 105/38** (2013.01)  
**C10M 107/24** (2013.01)  
**C10M 129/66** (2013.01)  
**C10M 169/045** (2013.01)  
**C10M 2207/023** (2013.01)  
**C10M 2207/24** (2013.01)  
**C10M 2223/04** (2013.01)  
**C10N 2020/097** (2020.05)  
**C10N 2040/30** (2020.05)

(72) 발명자

**오가타, 히데토시**

일본 1008162 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1쵸메 1반  
2고 에네오스 가부시키키가이샤 내

**가와구치, 마사키**

일본 1008162 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1쵸메 1반  
2고 에네오스 가부시키키가이샤 내

**교토, 사토시**

일본 1008162 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1쵸메 1반  
2고 에네오스 가부시키키가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

냉동 기유와,  
 트랜스-1,2-디플루오로에틸렌(HFO-1132(E)) 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 포함하는 냉매  
 를 함유하는 작동 유체 조성물이며,  
 80℃, 2.5MPa에 있어서의 상기 작동 유체 조성물의 냉매 분율이 80질량% 이하이고,  
 상기 냉동 기유가,  
 폴리올에스테르 및 폴리비닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기유와,  
 글리시딜에스테르계 산 포착제 및 글리시딜에테르계 산 포착제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 에  
 폭시계 산 포착제와,  
 페놀계 산화 방지제와,  
 인 함유 마모 방지제  
 를 포함하고,  
 하기 식 (A)로 표시되는 P/E 비율이 0.2 이상 1.1 이하인, 작동 유체 조성물.

$$P/E \text{ 비율} = (W_P \times N_P / M_P) / (W_E \times N_E / M_E) \quad \dots (A)$$

[식 중,

$W_P$ 는 냉동 기유 전량 기준에서의 상기 인 함유 마모 방지제의 함유량(질량%),

$N_P$ 는 상기 인 함유 마모 방지제 1분자 중의 인 원자의 수,

$M_P$ 는 상기 인 함유 마모 방지제의 분자량,

$W_E$ 는 냉동 기유 전량 기준에서의 상기 에폭시계 산 포착제의 함유량(질량%),

$N_E$ 는 상기 에폭시계 산 포착제 1분자 중의 에폭시기의 수,

$M_E$ 는 상기 에폭시계 산 포착제의 분자량

을 각각 나타낸다.]

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 80℃, 2.5MPa에 있어서의 상기 작동 유체 조성물의 냉매 용해 점도가 1mm/s 이상인, 작동 유체  
 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 유분율 10 내지 30질량%에 있어서의 상기 작동 유체 조성물의 2층 분리 온도가 -30℃ 이하인,  
 작동 유체 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기유가, 상기 폴리올에스테르를 포함하고,  
 상기 폴리올에스테르가, 다가 알코올과 지방산의 에스테르를 포함하는, 작동 유체 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 P/E 비율이 0.2 이상 0.65 이하인, 작동 유체 조성물.

**청구항 6**

압축기와, 응축기와, 팽창 기구와, 증발기를 갖는 냉매 순환 시스템을 구비하는 냉동기이며, 상기 냉매 순환 시스템 내에, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 작동 유체 조성물이 충전되어 있는, 냉동기.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 작동 유체 조성물 및 냉동기에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 지구 온난화 방지를 위해, 환경에 대한 부담이 적은 저GWP의 냉매를 사용한 냉동기(냉동 장치, 공조 장치 등)의 개발은 점점 중요성이 증가하고 있다. 종래, 가정용 에어컨 또는 차량 탑재용 에어컨에 있어서는 R404A, R134a 등의 포화 불화탄화수소 냉매가 사용되고 있지만, 근년에는, 포화 불화탄화수소 냉매를 대체 가능한 냉매로서, HFO-1234yf와 같은 불포화 불화탄화수소 냉매를 사용한 냉동기의 검토가 진행되고 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-255966호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 냉매는, 냉동기 내에 있어서, 점동 부재를 원활하기 위한 냉동 기유와 공존하고 있고, 소위 작동 유체 조성물의 상태로 존재하고 있다. 이 작동 유체 조성물의 특성은 냉동기의 특성에 영향을 미치는 것이고, 냉매와 냉동 기유를 적절하게 조합함으로써, 원하는 특성을 갖는 작동 유체 조성물을 설계하는 것이 중요해진다.

[0005] 본 발명의 일측면은, 신규의 작동 유체 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 본 발명자들은, 특정한 기유 및 첨가제를 함유하는 냉동 기유와, 트랜스-1,2-디플루오로에틸렌(HFO-1132(E)) 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 포함하는 냉매를 조합하고, 첨가제가 특정한 조건을 충족시키고, 또한 냉매 분율이 특정한 범위가 되는 신규의 작동 유체 조성물을 완성시켰다. 또한, 본 발명자들은, 이 신규의 작동 유체 조성물이, 일측면에 있어서, 냉매로서 HFO-1234yf 단체를 사용한 작동 유체 조성물에 비해, 동일한 온도·압력 조건에 있어서 냉매 용해 점도를 높게 할 수 있는 것 및 특정한 기유 및 첨가제를 함유하는 냉동 기유 이외의 냉동 기유를 사용한 경우에 비해, 안정성이 우수한 것을 발견했다.

[0007] 본 발명은 이하의 측면을 포함한다.

[0008] [1] 냉동 기유와, 트랜스-1,2-디플루오로에틸렌(HFO-1132(E)) 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 포함하는 냉매를 함유하는 작동 유체 조성물이며, 80℃, 2.5MPa에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 분율이 80 질량% 이하이고, 냉동 기유가, 폴리올에스테르 및 폴리비닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 기유와, 글리시딜에스테르계 산 포착제 및 글리시딜에테르계 산 포착제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1

중의 에폭시계 산 포착제와, 페놀계 산화 방지제와, 인 함유 마모 방지제를 포함하고, 하기 식 (A)로 표시되는 P/E 비율이 0.2 이상 1.1 이하인, 작동 유체 조성물.

$$P/E \text{ 비율} = (W_P \times N_P / M_P) / (W_E \times N_E / M_E) \quad \dots (A)$$

[0009]

[0010]

[식 중,  $W_P$ 는 냉동 기유 전량 기준에서의 인 함유 마모 방지제의 함유량(질량%),  $N_P$ 는 인 함유 마모 방지제 1분자 중의 인 원자의 수,  $M_P$ 는 인 함유 마모 방지제의 분자량,  $W_E$ 는 냉동 기유 전량 기준에서의 에폭시계 산 포착제의 함유량(질량%),  $N_E$ 는 에폭시계 산 포착제 1분자 중의 에폭시기의 수,  $M_E$ 는 에폭시계 산 포착제의 분자량을 각각 나타낸다.]

[0011]

[2] 80℃, 2.5MPa에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 용해 점도가 1mm<sup>3</sup>/s 이상인, [1]에 기재된 작동 유체 조성물.

[0012]

[3] 유분율 10 내지 30질량%에 있어서의 작동 유체 조성물의 2층 분리 온도가 -30℃ 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 작동 유체 조성물.

[0013]

[4] 기유가, 폴리올에스테르를 포함하고, 폴리올에스테르가, 다가 알코올과 지방산의 에스테르를 포함하는, [1] 내지 [3]의 어느 것에 기재된 작동 유체 조성물.

[0014]

[5] P/E 비율이 0.2 이상 0.65 이하인, [1] 내지 [4]의 어느 것에 기재된 작동 유체 조성물.

[0015]

[6] 압축기와, 응축기와, 팽창 기구와, 증발기를 갖는 냉매 순환 시스템을 구비하는 냉동기이며, 냉매 순환 시스템 내에, [1] 내지 [5]의 어느 것에 기재된 작동 유체 조성물이 충전되어 있는, 냉동기.

### 발명의 효과

[0016]

본 발명의 일 측면에 의하면, 신규의 작동 유체 조성물을 제공할 수 있다. 이 신규의 작동 유체 조성물은, 일 측면에 있어서, 냉매로서 HFO-1234yf 단체를 사용한 작동 유체 조성물에 비해, 동일한 온도·압력 조건에 있어서 냉매 용해 점도를 높게 할 수 있음과 함께, 특정한 기유 및 첨가제를 함유하는 냉동 기유 이외의 냉동 기유를 사용한 경우에 비해, 안정성이 우수하다.

### 도면의 간단한 설명

[0017]

도 1은 냉동기의 일 실시 형태를 나타내는 모식도이다.

도 2는 HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf의 혼합 냉매에 있어서의 HFO-1132(E) 분율과, 당해 혼합 냉매의 비점의 관계를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018]

이하, 도면을 적절히 참조하면서, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0019]

본 발명의 일 실시 형태는, 냉동 기유와, 트랜스-1,2-디플루오로에틸렌(HFO-1132(E)) 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 포함하는 냉매를 함유하는 작동 유체 조성물이다.

[0020]

냉동 기유는, 기유와, 에폭시계 산 포착제와, 페놀계 산화 방지제와, 인 함유 마모 방지제를 포함한다.

[0021]

기유는, 폴리올에스테르 및 폴리비닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다. 폴리올에스테르는, 다가 알코올과 지방산의 에스테르를 포함한다. 지방산은, 바람직하게는 포화 지방산이다. 지방산의 탄소수는, 바람직하게는 4 내지 20, 보다 바람직하게는 4 내지 18, 더욱 바람직하게는 4 내지 9, 특히 바람직하게는 5 내지 9이다. 폴리올에스테르는, 다가 알코올의 수산기의 일부가 에스테르화되지 않고 수산기인 채로 남아 있는 부분 에스테르여도 되고, 모든 수산기가 에스테르화된 완전 에스테르여도 되고, 또한 부분 에스테르와 완전 에스테르의 혼합물이어도 된다. 폴리올에스테르의 수산기가는, 바람직하게는 10mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 5mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 3mgKOH/g 이하이다.

[0022]

폴리올에스테르를 구성하는 지방산 중, 탄소수 4 내지 20의 지방산의 비율은, 바람직하게는 20 내지 100몰%, 보다 바람직하게는 50 내지 100몰%, 더욱 바람직하게는 70 내지 100몰%, 특히 바람직하게는 90 내지 100몰%이다.

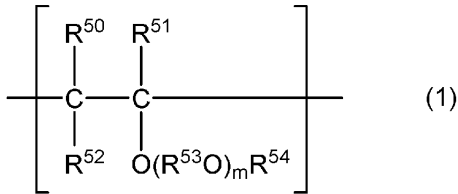
- [0023] 탄소수 4 내지 20의 지방산으로서는, 구체적으로는, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 운데칸산, 도데칸산, 트리데칸산, 테트라데칸산, 펜타데칸산, 헥사데칸산, 헵타데칸산, 옥타데칸산, 노나데칸산 및 이코산산을 들 수 있다. 이들 지방산은, 직쇄상이어도 되고 분지상이어도 된다. 지방산은, 바람직하게는  $\alpha$  위치 및/또는  $\beta$  위치에 분지를 갖는 지방산이고, 보다 바람직하게는 2-메틸프로판산, 2-메틸부탄산, 2-메틸펜탄산, 2-메틸헥산산, 2-에틸펜탄산, 2-메틸헵탄산, 2-에틸헥산산, 3,5,5-트리메틸헥산산 및 2-에틸헥사데칸산으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 2-메틸프로판산 및 3,5,5-트리메틸헥산산으로부터 선택된다.
- [0024] 지방산은, 이들 지방산 중, 바람직하게는 탄소수 4 내지 9의 분지 지방산을 포함한다. 지방산에 차지하는 탄소수 4 내지 9의 분지 지방산의 비율은, 바람직하게는 20 내지 100몰%, 보다 바람직하게는 50 내지 100몰%, 더욱 바람직하게는 70 내지 100몰%, 특히 바람직하게는 90 내지 100몰%이다.
- [0025] 지방산은, 탄소수 4 내지 20의 지방산 이외의 지방산을 포함하고 있어도 된다. 탄소수 4 내지 20의 지방산 이외의 지방산은, 예를 들어 탄소수 21 내지 24의 지방산이어도 된다. 탄소수 21 내지 24의 지방산은, 헨이코산산, 도코산산, 트리코산산, 테트라코산산 등이어도 되고, 직쇄상이어도 되고 분지상이어도 된다.
- [0026] 폴리올에스테르를 구성하는 다가 알코올은, 바람직하게는 2 내지 6개의 수산기를 갖는 다가 알코올이다. 다가 알코올의 탄소수는, 바람직하게는 4 내지 12, 보다 바람직하게는 5 내지 10이다. 다가 알코올은, 바람직하게는 네오펜틸글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 디-(트리메틸올프로판), 트리-(트리메틸올프로판), 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등의 힌드르알코올이고, 냉매와의 상용성 및 가수 분해 안정성이 특히 우수하다는 점에서, 보다 바람직하게는 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 또는 펜타에리트리톨과 디펜타에리트리톨의 혼합 알코올이다.
- [0027] 폴리올에스테르는 킴플렉스 에스테르를 포함해도 된다. 킴플렉스 에스테르는, 예를 들어 이하의 (C1) 또는 (C2)의 방법으로 합성되는 킴플렉스 에스테르여도 된다.
- [0028] (C1) 다가 알코올과 다염기산의 몰비를 조정하여, 다염기산의 카르복실기의 일부가 에스테르화되지 않고 잔존하는 에스테르 중간체를 합성하고, 이어서 그 잔존하는 카르복실기를 1가 알코올로 에스테르화하는 방법
- [0029] (C2) 다가 알코올과 다염기산의 몰비를 조정하여, 다가 알코올의 수산기의 일부가 에스테르화되지 않고 잔존하는 에스테르 중간체를 합성하고, 이어서 그 잔존하는 수산기를 1가 지방산으로 에스테르화하는 방법
- [0030] 상기 (C1)의 방법에 의해 얻어지는 킴플렉스 에스테르는, 냉동 기유로서의 사용 시에 가수 분해에 수반하는 강한 산의 생성을 억제할 수 있기 때문에, 상기 (C2)의 방법에 의해 얻어지는 킴플렉스 에스테르에 비해 안정성의 점에서 우수한 경향이 있다. 그 때문에, 킴플렉스 에스테르는, 바람직하게는 안정성이 더 높은 상기 (C1)의 방법에 의해 얻어지는 킴플렉스 에스테르이다.
- [0031] 킴플렉스 에스테르는, 바람직하게는 2 내지 4개의 수산기를 갖는 다가 알코올로부터 선택되는 적어도 1종과, 탄소수 6 내지 12의 다염기산으로부터 선택되는 적어도 1종과, 탄소수 4 내지 18의 1가 알코올 및 탄소수 2 내지 12의 1가 지방산으로부터 선택되는 적어도 1종으로부터 합성되는 에스테르이다.
- [0032] 2 내지 4개의 수산기를 갖는 다가 알코올로서는, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다. 2 내지 4개의 수산기를 갖는 다가 알코올은, 킴플렉스 에스테르를 기유로서 사용했을 때 적합한 점도를 확보하고, 양호한 저온 특성을 얻을 수 있는 관점에서, 바람직하게는 네오펜틸글리콜 및 트리메틸올프로판으로부터 선택되고, 폭넓게 점도 조정할 수 있는 관점에서, 보다 바람직하게는 네오펜틸글리콜이다.
- [0033] 윤활성이 우수한 관점에서, 킴플렉스 에스테르를 구성하는 다가 알코올은, 바람직하게는 2 내지 4개의 수산기를 갖는 다가 알코올에 더하여, 네오펜틸글리콜 이외의 탄소수 2 내지 10의 2가 알코올을 더 함유해도 된다. 네오펜틸글리콜 이외의 탄소수 2 내지 10의 2가 알코올로서는, 에틸렌글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2-디에틸-1,3-펜탄디올 등을 들 수 있다. 당해 2가 알코올은, 기유의 특성이 우수한 관점에서, 바람직하게는 부탄디올이다. 부탄디올로서는, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올 등을 들 수 있다. 부탄디올은, 양호한 특성이 얻어지는 관점에서, 바람직하게는 1,3-부탄디올 및 1,4-부탄디올로부터 선택된다. 네오펜틸글리콜 이외의 탄소수 2 내지 10의 2가 알코올의 양은, 2 내지 4개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에 대하여, 바람직하게는 1.2몰 이하, 보다 바람직하게는 0.8몰 이하, 더욱 바람직하게는 0.4몰 이하이다.
- [0034] 탄소수 6 내지 12의 다염기산으로서는, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 프탈산, 트리멜리트산 등을 들 수 있다. 당해 다염기산은, 합성된 에스테르의 특성의 밸런스가 우수하고, 입수가 용이한

관점에서, 바람직하게는 아디프산 및 세바스산으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 아디프산이다. 탄소수 6 내지 12의 다염기산의 양은, 2 내지 4개의 수산기를 갖는 다가 알코올 1몰에 대하여, 바람직하게는 0.4몰 내지 4몰, 보다 바람직하게는 0.5몰 내지 3몰, 더욱 바람직하게는 0.6몰 내지 2.5몰이다.

[0035] 탄소수 4 내지 18의 1가 알코올로서는, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 도데칸올, 올레일알코올 등의 1가 지방족 알코올을 들 수 있다. 이들 1가 알코올은, 직쇄상이어도 되고 분지상이어도 된다. 탄소수 4 내지 18의 1가 알코올은, 특성의 밸런스의 점에서, 바람직하게는 탄소수 6 내지 10의 1가 알코올이고, 보다 바람직하게는 탄소수 8 내지 10의 1가 알코올이다. 당해 1가 알코올은, 합성된 콤플렉스 에스테르의 저온 특성이 양호해지는 관점에서, 더욱 바람직하게는 2-에틸헥산올 및 3,5,5-트리메틸헥산올로부터 선택된다.

[0036] 탄소수 2 내지 12의 1가 지방산으로서, 에탄산, 프로판산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 도데칸산 등을 들 수 있다. 이들 1가 지방산은, 직쇄상이어도 되고 분지상이어도 된다. 탄소수 2 내지 12의 1가 지방산은, 바람직하게는 탄소수 8 내지 10의 1가 지방산이고, 이것들 중에서도 저온 특성의 관점에서, 보다 바람직하게는 2-에틸헥산산 및 3,5,5-트리메틸헥산산이다.

[0037] 폴리비닐에테르는, 하기 식 (1)로 표시되는 구조 단위를 갖는다.



[0038]

[0039] 식 (1) 중,  $R^{50}$ ,  $R^{51}$  및  $R^{52}$ 는 서로 동일해도 되고 달라도 되고, 각각 수소 원자 또는 탄화수소기를 나타내고,  $R^{53}$ 은 2가의 탄화수소기 또는 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기를 나타내고,  $R^{54}$ 는 탄화수소기를 나타내고,  $m$ 은 0 이상의 정수를 나타낸다.  $m$ 이 2 이상인 경우에는, 복수의  $R^{53}$ 은 서로 동일해도 되고 달라도 된다.

[0040]  $R^{50}$ ,  $R^{51}$  및  $R^{52}$ 로 표시되는 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 3 이상이고, 또한 바람직하게는 8 이하, 보다 바람직하게는 7 이하, 더욱 바람직하게는 6 이하이다.  $R^{50}$ ,  $R^{51}$  및  $R^{52}$ 의 적어도 하나가 수소 원자인 것이 바람직하고,  $R^{50}$ ,  $R^{51}$  및  $R^{52}$ 의 모두가 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0041]  $R^{53}$ 으로 표시되는 2가의 탄화수소기 및 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 3 이상이고, 또한 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 6 이하이다.  $R^{53}$ 으로 나타나는 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기는, 예를 들어 에테르 결합을 형성하는 산소를 측쇄에 갖는 탄화수소기여도 된다.

[0042]  $R^{54}$ 는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다. 이 탄화수소기로서는, 알킬기, 시클로알킬기, 페닐기, 아릴기, 아릴알킬기 등을 들 수 있다. 당해 탄화수소기는, 바람직하게는 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

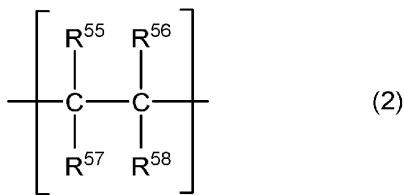
[0043]  $m$ 은, 바람직하게는 0 이상, 보다 바람직하게는 1 이상, 더욱 바람직하게는 2 이상이고, 또한 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 18 이하, 더욱 바람직하게는 16 이하이다. 폴리비닐에테르를 구성하는 전구조 단위에 있어서의  $m$ 의 평균값은, 바람직하게는 0 내지 10이다.

[0044] 폴리비닐에테르는, 식 (1)로 표시되는 구조 단위로부터 선택되는 1종으로 구성되는 단독 중합체여도 되고, 식 (1)로 표시되는 구조 단위로부터 선택되는 2종 이상으로 구성되는 공중합체여도 되고, 식 (1)로 표시되는 구조 단위와 다른 구조 단위로 구성되는 공중합체여도 된다. 폴리비닐에테르가 공중합체인 것에 의해, 냉동 기유의 냉매와의 상용성을 충족시키면서, 윤활성, 절연성, 흡습성 등을 한층 향상시킬 수 있다. 이때, 원료가 되는 모노머의 종류, 개시제의 종류, 공중합체에 있어서의 구조 단위의 비율 등을 적절히 선택함으로써, 상기한 냉동 기유의 제특성을 원하는 것으로 하는 것이 가능해진다. 공중합체는, 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체의 어느

것이어도 된다.

[0045] 폴리비닐에테르가 공중합체인 경우, 당해 공중합체는, 바람직하게는 상기 식 (1)로 표시되고 또한 R<sup>54</sup>가 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 구조 단위 (1-1)과, 상기 식 (1)로 표시되고 또한 R<sup>54</sup>가 탄소수 3 내지 20의 알킬기인 구조 단위 (1-2)를 갖는다. 구조 단위 (1-2)에 있어서의 R<sup>54</sup>의 탄소수는, 바람직하게는 3 내지 10, 더욱 바람직하게는 3 내지 8이다. 구조 단위 (1-1)에 있어서의 R<sup>54</sup>는, 특히 바람직하게는 에틸기이고, 구조 단위 (1-2)에 있어서의 R<sup>54</sup>는, 특히 바람직하게는 이소부틸기이다. 폴리비닐에테르가 상기 구조 단위 (1-1) 및 (1-2)를 갖는 공중합체인 경우, 구조 단위 (1-1)과 구조 단위 (1-2)의 몰비는, 바람직하게는 5:95 내지 95:5, 보다 바람직하게는 20:80 내지 90:10, 더욱 바람직하게는 70:30 내지 90:10이다. 당해 몰비가 상기 범위 내이면, 냉매와의 상용성을 더 향상시킬 수 있고, 또한 흡습성을 낮게 하는 경향이 있다.

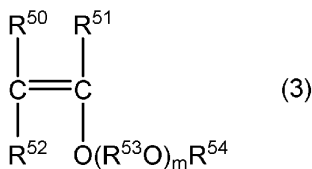
[0046] 폴리비닐에테르는, 상기 식 (1)로 표시되는 구조 단위만으로 구성되는 것이어도 되지만, 하기 식 (2)로 표시되는 구조 단위를 더 갖는 공중합체여도 된다. 이 경우, 공중합체는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체의 어느 것이어도 된다.



[0047]

[0048] 식 (2) 중, R<sup>55</sup> 내지 R<sup>58</sup>은 서로 동일해도 되고 달라도 되고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타낸다.

[0049] 폴리비닐에테르는, 예를 들어 식 (1)로 표시되는 구조 단위에 대응하는 비닐에테르계 모노머의 중합, 또는 식 (1)로 표시되는 구조 단위에 대응하는 비닐에테르계 모노머와 식 (2)로 표시되는 구조 단위에 대응하는 올레핀성 이중 결합을 갖는 탄화수소 모노머의 공중합에 의해 제조된다. 식 (1)로 표시되는 구조 단위에 대응하는 비닐에테르계 모노머로서는, 하기 식 (3)으로 표시되는 모노머가 적합하다.

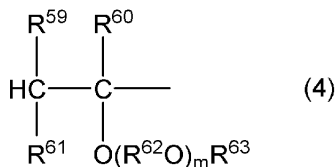


[0050]

[0051] 식 (3) 중, R<sup>50</sup>, R<sup>51</sup>, R<sup>52</sup>, R<sup>53</sup>, R<sup>54</sup> 및 m은, 각각 식 (1) 중의 R<sup>50</sup>, R<sup>51</sup>, R<sup>52</sup>, R<sup>53</sup>, R<sup>54</sup> 및 m과 동일한 정의 내용을 나타낸다.

[0052] 폴리비닐에테르는, 바람직하게는 이하의 말단 구조 (I) 또는 (II)를 갖는다.

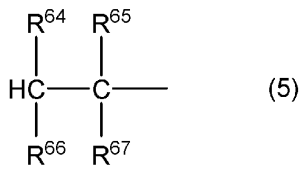
[0053] (I) 한쪽의 말단이, 식 (4) 또는 (5)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 식 (6) 또는 (7)로 표시되는 구조.



[0054]

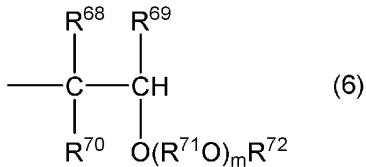
[0055] 식 (4) 중, R<sup>59</sup>, R<sup>60</sup> 및 R<sup>61</sup>은 서로 동일해도 되고 달라도 되고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타내고, R<sup>62</sup>는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기를 나타내고, R<sup>63</sup>은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, m은 식 (1) 중의 m과 동일한 정의 내용을 나타낸다.

나타낸다.  $m$ 이 2 이상인 경우에는, 복수의  $R^{62}$ 는 서로 동일해도 되고 달라도 된다.



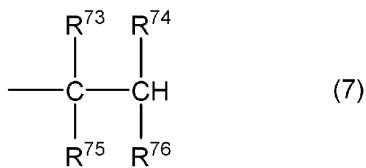
[0056]

[0057] 식 (5) 중,  $R^{64}$ ,  $R^{65}$ ,  $R^{66}$  및  $R^{67}$ 은 서로 동일해도 되고 달라도 되고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타낸다.



[0058]

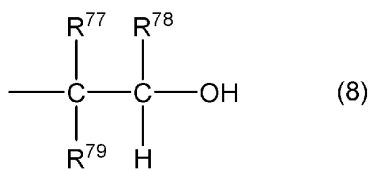
[0059] 식 (6) 중,  $R^{68}$ ,  $R^{69}$  및  $R^{70}$ 은 서로 동일해도 되고 달라도 되고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타내고,  $R^{71}$ 은 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기를 나타내고,  $R^{72}$ 는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고,  $m$ 은 식 (1) 중의  $m$ 과 동일한 정의 내용을 나타낸다.  $m$ 이 2 이상인 경우에는, 복수의  $R^{71}$ 은 서로 동일해도 되고 달라도 된다.



[0060]

[0061] 식 (7) 중,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$  및  $R^{76}$ 은 서로 동일해도 되고 달라도 되고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타낸다.

[0062] (II) 한쪽의 말단이 상기 식 (4) 또는 (5)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 하기 식 (8)로 표시되는 구조.



[0063]

[0064] 식 (8) 중,  $R^{77}$ ,  $R^{78}$  및  $R^{79}$ 은 서로 동일해도 되고 달라도 되고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기를 나타낸다.

[0065] 이러한 폴리비닐에테르 중에서도, 이하에 예로 드는 (P1), (P2), (P3), (P4) 및 (P5)의 폴리비닐에테르가 기유로서 특히 적합하다.

[0066] (P1) 한쪽의 말단이 식 (4) 또는 (5)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 식 (6) 또는 (7)로 표시되는 구조를 갖고, 식 (1)에 있어서의  $R^{50}$ ,  $R^{51}$  및  $R^{52}$ 가 모두 수소 원자,  $m$ 이 0 내지 4의 정수,  $R^{53}$ 이 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기,  $R^{54}$ 가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 폴리비닐에테르.

[0067] (P2) 식 (1)로 표시되는 구조 단위만을 갖는 것이며, 한쪽의 말단이 식 (4)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 식 (6)으로 표시되는 구조를 갖고, 식 (1)에 있어서의  $R^{50}$ ,  $R^{51}$  및  $R^{52}$ 가 모두 수소 원자,  $m$ 이 0 내지 4의 정수,

$R^{53}$ 이 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기,  $R^{54}$ 가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 폴리비닐에테르.

- [0068] (P3) 한쪽의 말단이 식 (4) 또는 (5)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 식 (8)로 표시되는 구조를 갖고, 식 (1)에 있어서의  $R^{50}$ ,  $R^{51}$  및  $R^{52}$ 가 모두 수소 원자,  $m$ 이 0 내지 4의 정수,  $R^{53}$ 이 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기,  $R^{54}$ 가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 폴리비닐에테르.
- [0069] (P4) 식 (1)로 표시되는 구조 단위만을 갖는 것이며, 한쪽의 말단이 식 (5)로 표시되고, 또한 다른 쪽의 말단이 식 (8)로 표시되는 구조를 갖고, 식 (1)에 있어서의  $R^{50}$ ,  $R^{51}$  및  $R^{52}$ 가 모두 수소 원자,  $m$ 이 0 내지 4의 정수,  $R^{53}$ 이 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기,  $R^{54}$ 가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 폴리비닐에테르.
- [0070] (P5) 상기 (P1), (P2), (P3) 및 (P4)의 어느 것이며, 식 (1)에 있어서의  $R^{54}$ 가 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기인 구조 단위와 해당  $R^{54}$ 가 탄소수 3 내지 20의 탄화수소기인 구조 단위를 갖는 폴리비닐에테르.
- [0071] 폴리비닐에테르의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 500 이상, 보다 바람직하게는 600 이상이고, 또한 바람직하게는 3000 이하, 보다 바람직하게는 2000 이하, 더욱 바람직하게는 1500 이하이다. 폴리비닐에테르의 중량 평균 분자량이 500 이상이면, 냉동 기유는 냉매 공존 하에서의 윤활성이 우수하다. 중량 평균 분자량이 3000 이하이면, 저온 조건 하에서 냉매에 대하여 상용성을 나타내는 조성 범위가 넓어져, 냉매 압축기의 윤활 불량이나 증발기에 있어서의 열교환의 저해를 억제할 수 있다.
- [0072] 폴리비닐에테르의 수 평균 분자량은, 바람직하게는 500 이상, 보다 바람직하게는 600 이상이고, 또한 바람직하게는 3000 이하, 보다 바람직하게는 2000 이하, 더욱 바람직하게는 1500 이하이다. 폴리비닐에테르의 수 평균 분자량이 500 이상이면, 냉동 기유는 냉매 공존 하에서의 윤활성이 우수하다. 수 평균 분자량이 3000 이하이면, 저온 조건 하에서 냉매에 대하여 상용성을 나타내는 조성 범위가 넓어져, 냉매 압축기의 윤활 불량이나 증발기에 있어서의 열교환의 저해를 억제할 수 있다.
- [0073] 폴리비닐에테르의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은, 각각 GPC 분석에 의해 얻어지는 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량(폴리스티렌(표준 시료) 환산값)을 의미한다. 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은, 예를 들어 이하와 같이 측정할 수 있다.
- [0074] 용제로서 클로로포름을 사용하여, 희석하여 폴리비닐에테르 농도를 1질량%로 한 용액을 조제한다. 그 용액을, GPC 장치(Waters Alliance2695)를 사용하여 분석을 행한다. 용제의 유속은 1ml/min, 분석 가능 분자량 100 내지 10000의 칼럼을 사용하고, 굴절률 검출기를 사용하여 분석을 실시한다. 또한, 분자량이 명확한 폴리스티렌 표준을 사용하여 칼럼 유지 시간과 분자량의 관계를 구하고, 검량선을 별도 제작한 후, 얻어진 유지 시간으로부터 시료의 분자량을 결정한다.
- [0075] 폴리비닐에테르의 불포화도는, 바람직하게는 0.04meq/g 이하, 보다 바람직하게는 0.03meq/g 이하, 더욱 바람직하게는 0.02meq/g 이하이다. 폴리비닐에테르의 과산화물가는, 바람직하게는 10.0meq/kg 이하, 보다 바람직하게는 5.0meq/kg 이하, 더욱 바람직하게는 1.0meq/kg 이하이다. 폴리비닐에테르의 카르보닐가는, 바람직하게는 100중량ppm 이하, 보다 바람직하게는 50중량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 20중량ppm 이하이다. 폴리비닐에테르의 수산기가는, 바람직하게는 10mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 5mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 3mgKOH/g 이하이다.
- [0076] 본 명세서에 있어서의 불포화도, 과산화물가 및 카르보닐가는, 각각 일본 유화 학회 제정의 기준 유지 분석 시험법에 의해 측정된 값을 말한다. 즉, 본 명세서에 있어서의 불포화도는, 시료에 와이스액(IC1-아세트산 용액)을 반응시켜, 암소에 방치하고, 그 후, 과잉의 IC1을 요오드로 환원하고, 요오드분을 티오황산나트륨으로 적정하여 요오드가를 산출하고, 이 요오드가를 비닐 당량으로 환산한 값(meq/g)을 말한다. 본 명세서에 있어서의 과산화물가는, 시료에 요오드화칼륨을 첨가하고, 발생한 유리의 요오드를 티오황산나트륨으로 적정하고, 이 유리의 요오드를 시료 1kg에 대한 밀리 당량수로 환산한 값(meq/kg)을 말한다. 본 명세서에 있어서의 카르보닐가는, 시료에 2,4-디니트로페닐히드라진을 작용시켜, 발색성 있는 퀴노이드 이온이 생기게 하고, 이 시료의 480nm에 있어서의 흡광도를 측정하고, 미리 신남알데히드를 표준 물질로서 구한 검량선을 기초로, 카르보닐량으로 환산한 값(중량ppm)을 말한다. 본 명세서에 있어서의 수산기가는, JIS K0070: 1992에 준거하여 측정된 수산기가를 의미한다.
- [0077] 기유의 40℃에 있어서의 동점도는, 바람직하게는 3mm<sup>2</sup>/s 이상, 보다 바람직하게는 4mm<sup>2</sup>/s 이상, 더욱 바람직하게



라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 포함하는 냉매와의 공존 하에서 적합한 안정성이 얻어진다. 단, 당해 냉매와의 공존 하에서는, 예를 들어 HFO-1234yf만을 포함하는 냉매와의 공존 하에 비해, 냉동 기유 중의 에폭시계 산 포착제가 소비되기 쉬운 경향이 있기 때문에, 에폭시계 산 포착제의 함유량을 더 많게 하는 것이 유효해질 수 있다. 즉, 냉동 기유에 함유시키는 에폭시계 산 포착제의 양은, 예를 들어 HFO-1234yf만을 포함하는 냉매와의 공존 하에서 사용되는 냉동 기유 중의 에폭시계 산 포착제의 양에 대하여, 바람직하게는 1배 이상이고, 1.2배 이상, 1.4배 이상, 1.5배 이상, 또는 2배 이상이어도 되고, 10배 이하, 5배 이하, 3배 이하, 또는 2배 이하여도 된다.

[0093] 페놀계 산화 방지제는, 공지된 페놀계 산화 방지제여도 된다. 페놀계 산화 방지제의 구체예로서는, 2,6-디-tert.-부틸-p-크레졸(DBPC), 2,6-디-tert.-부틸-페놀 및 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert.-부틸-페놀)를 들 수 있다.

[0094] 페놀계 산화 방지제의 함유량은, 냉동 기유 전량 기준으로, 0.01질량% 이상, 0.1질량% 이상, 0.2질량% 이상, 또는 0.3질량% 이상이어도 되고, 5질량% 이하, 3질량% 이하, 또는 1질량% 이하여도 된다.

[0095] 인 함유 마모 방지제(인 함유 극압제라고도 불림)로서는, 인계 마모 방지제(인계 극압제) 및 인·황계 마모 방지제(인·황계 극압제)를 들 수 있다. 인계 마모 방지제로서는, 예를 들어 인산에스테르, 산성 인산에스테르, 산성 인산에스테르의 아민염, 염소화인산에스테르, 아인산에스테르 등을 들 수 있다. 인산에스테르로서는, 트리크레실포스페이트(TCP), 트리페닐포스페이트(TPP), 알킬화트리페닐포스페이트 등의 트리아릴포스페이트 및 트리알킬포스페이트 등을 들 수 있다. 인·황계 마모 방지제로서는, 트리페닐포스포로티오네이트(TPPT) 등을 들 수 있다.

[0096] 인 함유 마모 방지제의 함유량은, 예를 들어 냉동 기유 전량 기준으로, 0.01질량% 이상, 0.1질량% 이상, 또는 0.5질량% 이상이어도 되고, 5질량% 이하, 3질량% 이하, 또는 2질량% 이하여도 된다.

[0097] 에폭시계 산 포착제, 페놀계 산화 방지제 및 인 함유 마모 방지제의 합계 함유량은, 냉동 기유 전량 기준으로, 안정성 및 마모 방지성과의 밸런스로부터, 바람직하게는 0.5질량% 이상이고, 0.9질량% 이상 또는 1.5질량% 이상이어도 되고, 10질량% 이하, 5질량% 이하, 또는 4질량% 이하여도 된다.

[0098] 본 실시 형태의 작동 유체 조성물에 있어서는, 우수한 안정성을 얻기 위해, 냉동 기유에 포함되는 에폭시계 산 포착제 및 인 함유 마모 방지제가, 0.1 이상 1.1 이하의 P/E 비율을 갖고 있다. P/E 비율은, 냉동 기유 전량 기준에서의 인 함유 마모 방지제의 함유량에 인 함유 마모 방지제 1분자의 분자량당의 인 원자수를 곱한 값과, 냉동 기유 전량 기준에서의 에폭시계 산 포착제의 함유량에 에폭시계 산 포착제 1분자의 분자량당의 에폭시기의 수를 곱한 값의 비율이고, 구체적으로는, 하기 식 (A)로 표시된다.

$$P/E \text{ 비율} = (W_P \times N_P / M_P) / (W_E \times N_E / M_E) \quad \cdots (A)$$

[0100] 식 중,

[0101]  $W_P$ 는 냉동 기유 전량 기준에서의 인 함유 마모 방지제의 함유량(질량%),

[0102]  $N_P$ 는 인 함유 마모 방지제 1분자 중의 인 원자의 수,

[0103]  $M_P$ 는 인 함유 마모 방지제의 분자량,

[0104]  $W_E$ 는 냉동 기유 전량 기준에서의 에폭시계 산 포착제의 함유량(질량%),

[0105]  $N_E$ 는 에폭시계 산 포착제 1분자 중의 에폭시기의 수,

[0106]  $M_E$ 는 에폭시계 산 포착제의 분자량

[0107] 을 각각 나타낸다.

[0108] 또한, 냉동 기유가 2종 이상의 인 함유 마모 방지제나 2종 이상의 에폭시계 산 포착제를 함유하는 경우에는, 각각의 인 함유 마모 방지제의  $W_P \times N_P / M_P$ 의 총계값, 각각의 에폭시계 산 포착제의  $W_E \times N_E / M_E$ 의 총계값을 사용한다.

[0109] P/E 비율은, 안정성을 더 향상시키는 관점에서, 1.0 이하, 0.9 이하, 0.8 이하, 또는 0.7 이하여도 되고, 바람

직하계는 0.65 이하, 0.5 이하, 0.35 이하, 또는 0.2 이하이고, 0.1 이하여도 된다. P/E 비율은 내마모성을 더 향상시키는 관점에서는, 바람직하게는 0.15 이상, 0.2 이상, 0.25 이상, 0.32 이상, 또는 0.35 이상이어도 된다.

- [0110] 냉동 기유는, 예를 들어 금속 불활성제를 더 함유해도 된다. 금속 불활성화제로서는, 예를 들어 벤조트리아졸, 벤조트리아졸 유도체 등을 들 수 있다. 금속 불활성화제의 함유량은, 예를 들어 냉동 기유 전량 기준으로, 0.0001질량% 이상, 0.0005질량% 이상, 또는 0.0008질량% 이상이어도 되고, 1질량% 이하, 0.1질량% 이하, 또는 0.01질량% 이하여도 된다.
- [0111] 냉동 기유는, 예를 들어 마찰 조정제(유성제라고도 불림)를 더 함유해도 된다. 마찰 조정제로서는, 에스테르계 마찰 조정제, 아민계 마찰 조정제, 에테르계 마찰 조정제, 알코올계 마찰 조정제, 산계 마찰 조정제 등을 들 수 있다. 마찰 조정제의 함유량은, 예를 들어 냉동 기유 전량 기준으로, 0.01질량% 이상, 0.05질량% 이상, 또는 0.1질량% 이상이어도 되고, 10질량% 이하, 5질량% 이하, 또는 1질량% 이하여도 된다.
- [0112] 냉동 기유는, 기타의 첨가제를 더 함유해도 된다. 기타의 첨가제로서는, 글리시딜에스테르계 산 포착제 및 글리시딜에테르계 산 포착제 이외의 산 포착제(지환식 에폭시계 산 포착제, α-올레핀옥시드계 산 포착제, 카르보다이미드계 산 포착제 등), 소포제, 점도 지수 향상제, 유통점 강하제, 청정 분산제, 방청제 등을 들 수 있다.
- [0113] 냉동 기유의 40℃에 있어서의 동점도는, 예를 들어 3mm<sup>2</sup>/s 이상, 4mm<sup>2</sup>/s 이상, 또는 5mm<sup>2</sup>/s 이상이어도 되고, 1000 mm<sup>2</sup>/s 이하, 500mm<sup>2</sup>/s 이하, 또는 400mm<sup>2</sup>/s 이하여도 된다. 냉동 기유의 100℃의 있어서의 동점도는, 1mm<sup>2</sup>/s 이상 또는 2mm<sup>2</sup>/s 이상이어도 되고, 100mm<sup>2</sup>/s 이하 또는 50mm<sup>2</sup>/s 이하여도 된다.
- [0114] 냉동 기유의 산가는, 예를 들어 0.1mgKOH/g 이하여도 되고, 바람직하게는 0.05mgKOH/g 이하 또는 0.02mgKOH/g 이하이다. 본 명세서에 있어서의 산가는, JIS K2501: 2003 「석유 제품 및 윤활유-중화가 시험 방법」에 준거하여 측정된 산가를 의미한다.
- [0115] 냉동 기유의 수산기가는, 예를 들어 40mgKOH/g 이하여도 되고, 바람직하게는 20mgKOH/g 이하, 10mgKOH/g 이하, 또는 5mgOH/g 이하이고, 0mgKOH/g 이상 또는 1mgKOH/g 이상이어도 된다.
- [0116] 냉동 기유의 과산화물가는, 바람직하게는 10.0meq/kg 이하, 보다 바람직하게는 5.0meq/kg 이하, 더욱 바람직하게는 1.0meq/kg 이하이다.
- [0117] 냉동 기유의 체적 저항률은, 예를 들어  $1 \times 10^{-6} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상이어도 되고, 바람직하게는  $1 \times 10^{-4} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상,  $1 \times 10^{-3} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상,  $1 \times 10^{-2} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상,  $1 \times 10^{-1} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상, 또는  $1 \times 10 \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상이다. 본 명세서에 있어서의 체적 저항률은, JIS C2101: 1999 「전기 절연유 시험 방법」에 준거하여 측정된 25℃에서의 값을 의미한다.
- [0118] 이상 설명한 바와 같은 냉동 기유의 더 구체적인 조성예를 이하에 나타낸다. 또한, 표 중의 약칭은, 각각 이하의 성분을 의미한다. 또한, 표 중의 ( ) 내는, 냉동 기유 전량을 기준으로 한 당해 성분의 함유량(질량%)의 범위이고, 기유의 함유량은 그 잔부이다. 예를 들어, 조성예 1은, 산 포착제 GEs를 0.1 내지 5질량%, 페놀계 산화 방지제 DBPC를 0.1 내지 2질량%, 인 함유 마모 방지제 TAP를 0.5 내지 3질량% 함유하고, 잔부가 기유 Es1 인 조성을 의미한다. 단, 각 조성예의 냉동 기유는, 상술한 특정한 P/E 비율이 충족되도록 산 포착제 및 인 함유 마모 방지제를 함유한다.
- [0119] [기유]
- [0120] Es1: 펜타에리트리톨(PE)/디펜타에리트리톨(DiPE)과 2-에틸헥산산(iC8산)/3,5,5-트리메틸헥산산(iC9산)의 에스테르
- [0121] PE/DiPE(몰비): 50/50 내지 100/0 또는 70/30 내지 95/5
- [0122] iC8산/iC9산(몰비): 20/80 내지 80/20 또는 40/60 내지 60/40
- [0123] Es2: 펜타에리트리톨(PE)/디펜타에리트리톨(DiPE)과 2-메틸프로판산(iC4산)/iC8산 및 iC9산의 한쪽 또는 양쪽의 에스테르
- [0124] PE/DiPE(몰비): 50/50 내지 100/0 또는 70/30 내지 95/5
- [0125] iC4산/iC8산 및 iC9산의 한쪽 또는 양쪽(몰비): 20/80 내지 80/20 또는 70/30 내지 30/70

- [0126] Es3: 펜타에리트리톨(PE)/디펜타에리트리톨(DiPE)과 2-메틸부탄산(iC5산)/iC8산 및 iC9산의 한쪽 또는 양쪽의 에스테르
- [0127] PE/DiPE(몰비): 50/50 내지 100/0 또는 70/30 내지 95/5
- [0128] iC5산 및 iC6산의 한쪽 또는 양쪽/iC8산 및 iC9산의 한쪽 또는 양쪽(몰비): 20/80 내지 80/20 또는 70/30 내지 30/70
- [0129] Es4: 펜타에리트리톨(PE)/디펜타에리트리톨(DiPE)과 n-펜탄산(nC5산) 및 n-헵탄산(nC7산)의 한쪽 또는 양쪽/iC8산 및 iC9산의 한쪽 또는 양쪽의 에스테르
- [0130] PE/DiPE(몰비): 50/50 내지 100/0 또는 70/30 내지 95/5
- [0131] nC5산 및 nC7산의 한쪽 또는 양쪽/iC8산 및 iC9산의 한쪽 또는 양쪽(몰비): 20/80 내지 80/20 또는 70/30 내지 30/70
- [0132] Es5: 하기의 Es6(킴플렉스 에스테르), 또는 Es6과 Es1 내지 Es4의 어느 것의 펜타에리트리톨/탄소수 4 내지 9의 지방산 에스테르의 혼합 에스테르
- [0133] Es6/Es1 내지 Es4(질량비): 100/0 내지 99/1, 5/95 내지 50/50 또는 10/90 내지 40/60
- [0134] Es6: 네오펜틸글리콜, 또는 네오펜틸글리콜 및 부탄디올과, 아디프산과, 탄소수 4 내지 9의 1가 지방족 알코올 또는 탄소수 4 내지 9의 지방산의 킴플렉스 에스테르
- [0135] [산 포착제]
- [0136] GEs: 글리시딜에스테르계 산 포착제(글리시딜네오테카노에이트, 글리시딜 2,2-디메틸옥타노에이트, 또는 글리시딜벤조에이트)
- [0137] GEt: 글리시딜에테르계 산 포착제(2-에틸헥실글리시딜에테르 또는 4-tert부틸페닐글리시딜에테르)
- [0138] CyE: 지환식 에폭시계 산 포착제(시클로헥센옥시드 또는 3',4'-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트)
- [0139] Ole: α올레핀옥시드계 산 포착제(탄소수 12 및/또는 탄소수 14의 α올레핀옥시드)
- [0140] CDI: 카르보다이미드계 산 포착제(다이소프로필카르보다이미드, 비스(2,6-다이소프로필페닐)카르보다이미드, 또는 비스(2,6-다이소부틸페닐)카르보다이미드)
- [0141] [페놀계 산화 방지제]
- [0142] DBPC: 2,6-디-tert.-부틸-p-크레졸
- [0143] [인 함유 마모 방지제]
- [0144] TAP: 트리아릴/트리알킬포스페이트(트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리(t-부틸페닐)포스페이트, 트리(프로필페닐)포스페이트, 트리부틸포스페이트, 또는 트리옥틸포스페이트)

표 1

조성예	기유	산 포착제	페놀계 산화 방지제	인 함유 마모 방지제
1	Es1	GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
2	Es1	GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
3	Es1	GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
4	Es1	GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
5	Es1	GEs(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
6	Es1	GEs(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
7	Es1	GEt(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
8	Es1	GEt(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
9	Es1	GEs(0.1-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
10	Es1	GEs(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
11	Es1	GEs(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
12	Es1	GEs(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
13	Es1	GEt(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
14	Es1	GEt(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
15	Es1	GEt(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)

[0145]

표 2

조성예	기유	산 포착제	페놀계 산화 방지제	인 함유 마모 방지제
16	Es1	GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
17	Es1	GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
18	Es1	GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
19	Es1	GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
20	Es1	GEs(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
21	Es1	GEs(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
22	Es1	GEt(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
23	Es1	GEt(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
24	Es1	GEs(0.1-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
25	Es1	GEs(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
26	Es1	GEs(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
27	Es1	GEs(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
28	Es1	GEt(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
29	Es1	GEt(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
30	Es1	GEt(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)

[0146]

표 3

조성예	기유	산 포착제	페놀계 산화 방지제	인 함유 마모 방지제
31	Es2	GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
32	Es2	GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
33	Es2	GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
34	Es2	GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
35	Es2	GEs(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
36	Es2	GEs(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
37	Es2	GEt(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
38	Es2	GEt(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
39	Es2	GEs(0.1-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
40	Es2	GEs(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
41	Es2	GEs(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
42	Es2	GEs(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
43	Es2	GEt(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
44	Es2	GEt(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
45	Es2	GEt(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)

[0147]

표 4

조성예	기유	산 포착제	페놀계 산화 방지제	인 함유 마모 방지제
46	Es2	GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
47	Es2	GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
48	Es2	GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
49	Es2	GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
50	Es2	GEs(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
51	Es2	GEs(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
52	Es2	GEt(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
53	Es2	GEt(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
54	Es2	GEs(0.1-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
55	Es2	GEs(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
56	Es2	GEs(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
57	Es2	GEs(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
58	Es2	GEt(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
59	Es2	GEt(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
60	Es2	GEt(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)

[0148]

표 5

조성예	기유	산 포착제	페놀계 산화 방지제	인 함유 마모 방지제
61	Es3	GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
62	Es3	GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
63	Es3	GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
64	Es3	GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
65	Es3	GEs(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
66	Es3	GEs(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
67	Es3	GEt(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
68	Es3	GEt(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
69	Es3	GEs(0.1-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
70	Es3	GEs(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
71	Es3	GEs(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
72	Es3	GEs(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
73	Es3	GEt(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
74	Es3	GEt(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
75	Es3	GEt(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)

[0149]

표 6

조성예	기유	산 포착제	페놀계 산화 방지제	인 함유 마모 방지제
76	Es3	GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
77	Es3	GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
78	Es3	GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
79	Es3	GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
80	Es3	GEs(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
81	Es3	GEs(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
82	Es3	GEt(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
83	Es3	GEt(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
84	Es3	GEs(0.1-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
85	Es3	GEs(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
86	Es3	GEs(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
87	Es3	GEs(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
88	Es3	GEt(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
89	Es3	GEt(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
90	Es3	GEt(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)

[0150]

표 7

조성예	기유	산 포착제	페놀계 산화 방지제	인 함유 마모 방지제
91	Es4	GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
92	Es4	GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
93	Es4	GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
94	Es4	GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
95	Es4	GEs(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
96	Es4	GEs(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
97	Es4	GEt(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
98	Es4	GEt(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
99	Es4	GEs(0.1-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
100	Es4	GEs(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
101	Es4	GEs(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
102	Es4	GEs(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
103	Es4	GEt(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
104	Es4	GEt(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
105	Es4	GEt(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)

[0151]

표 8

조성예	기유	산 포착제	페놀계 산화 방지제	인 함유 마모 방지제
106	Es4	GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
107	Es4	GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
108	Es4	GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
109	Es4	GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
110	Es4	GEs(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
111	Es4	GEs(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
112	Es4	GEt(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
113	Es4	GEt(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
114	Es4	GEs(0.1-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
115	Es4	GEs(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
116	Es4	GEs(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
117	Es4	GEs(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
118	Es4	GEt(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
119	Es4	GEt(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
120	Es4	GEt(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)

[0152]

표 9

조성예	기유	산 포착제	폐놀계 산화 방지제	인 함유 마모 방지제
121	Es5	GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
122	Es5	GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
123	Es5	GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
124	Es5	GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
125	Es5	GEs(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
126	Es5	GEs(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
127	Es5	GEt(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
128	Es5	GEt(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
129	Es5	GEs(0.1-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
130	Es5	GEs(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
131	Es5	GEs(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
132	Es5	GEs(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
133	Es5	GEt(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
134	Es5	GEt(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)
135	Es5	GEt(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(0.5-3)

[0153]

표 10

조성예	기유	산 포착제	페놀계 산화 방지제	인 함유 마모 방지제
136	Es5	GEs(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
137	Es5	GEs(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
138	Es5	GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
139	Es5	GEt(1-2)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
140	Es5	GEs(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
141	Es5	GEs(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
142	Es5	GEt(0.1-5)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
143	Es5	GEt(1-2)+CDI(0.01-1)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
144	Es5	GEs(0.1-5)+GEt(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
145	Es5	GEs(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
146	Es5	GEs(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
147	Es5	GEs(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
148	Es5	GEt(0.1-5)+CyE(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
149	Es5	GEt(0.1-5)+Ole(0.1-5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)
150	Es5	GEt(0.1-5)+CDI(0.02-0.5)	DBPC(0.1-2)	TAP(1-2)

[0154]

[0155]

냉매는, HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf를 포함하는 혼합 냉매(이하, 이 냉매를 간단히 「혼합 냉매」라고도 함)이다. 혼합 냉매에 있어서의 HFO-1132(E) 분율(HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf의 합계량에 대한 HFO-1132(E)의 비율)은 1질량% 이상이어도 되고, 90질량% 이하여도 되고, 더 저온에서 열을 취출하기 위해, 혼합 냉매를 저비점화 및 고압화할 수 있는 관점에서, 바람직하게는 5질량% 이상, 10질량% 이상, 또는 15질량% 이상이어도 되고, 안정성 향상 및 내연소성의 관점에서, 바람직하게는 80질량% 이하, 60질량% 이하, 50질량% 이하, 40질량% 이하, 30질량% 이하, 또는 25질량% 이하여도 된다.

[0156]

HFO-1132(E) 분율이 상기 범위이면, 고온 고압 조건에서의 작동 유체 조성물에 있어서의 냉매 용해 점도를, HFO-1234yf 단체 냉매를 사용한 경우에 비해, 더 높게 할 수 있고, 냉매 압축기의 내마모성을 더 높일 수 있다. 즉, 본 발명의 다른 일 실시 형태에 있어서, HFO-1132(E)는 HFO-1234yf 및 냉동 기유를 포함하는 작동 유체 조성물에 있어서의 냉매 용해 점도 개량제로서 유용하다고 할 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 일 실시 형태는, HFO-1234yf 및 냉동 기유를 포함하는 작동 유체 조성물에 있어서, 냉매로서 HFO-1132(E)를 혼합하여 사용하는 것에 의한 냉매 용해 점도 향상 방법이라고 할 수도 있다. 이러한 실시 형태에 있어서, 냉매 압축기의 내마모성 및 신뢰성의 향상을 기대할 수 있다. 또한, 냉매 용해 점도를 높게 개선할 수 있으므로, HFO-1234yf를 사용한 냉동기에 사용되는 종래의 냉동 기유의 저점도 그레이드화를 진행시킬 수 있다. 이로써, 더 저온 영역에서의 냉동 기유의 저점도화를 진행시키는 것도 가능해진다.

[0157]

냉매는, HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf만을 포함해도 되고, HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf에 더하여, 기타의 냉매를 더 포함해도 된다. 기타의 냉매로서는, 포화 불화탄화수소(HFC), HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf 이외의 불포화 불화탄화수소(HFO) 등을 들 수 있다.

[0158]

포화 불화탄화수소로서는, 예를 들어 디플루오로메탄(R32), 트리플루오로메탄(R23), 펜타플루오로에탄(R125), 1,1,2,2-테트라플루오로에탄(R134), 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(R134a), 1,1,1-트리플루오로에탄(R143a), 1,1-디플루오로에탄(R152a), 플루오로에탄(R161), 1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로판(R227ea), 1,1,1,2,3,3-헥

사플루오로프로판(R236ea), 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판(R236fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(R245fa), 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄(R365mfc) 등을 들 수 있다. 냉매는, 이들 포화 불화탄화수소의 1종 또는 2종 이상을 포함해도 된다.

- [0159] 일 실시 형태에 있어서, 냉매는, HFO-1132(E), HFO-1234yf 및 디플루오로메탄(R32)을 포함해도 되고, HFO-1132(E), HFO-1234yf 및 디플루오로메탄(R32)만을 포함해도 된다. 이러한 경우, HFO-1132(E)의 함유량은, 냉매 전량 기준으로, 10질량% 이상, 15질량% 이상, 또는 20질량% 이상이어도 되고, 45질량% 이하, 40질량% 이하, 또는 35질량% 이하여도 된다. HFO-1234yf의 함유량은, 냉매 전량 기준으로, 35질량% 이상, 40질량% 이상, 또는 45질량% 이상이어도 되고, 65질량% 이하, 60질량% 이하, 또는 55질량% 이하여도 된다. R32의 함유량은, 냉매 전량 기준으로, 10질량% 이상, 15질량% 이상, 또는 20질량% 이상이어도 되고, 40질량% 이하, 35질량% 이하, 또는 30질량% 이하여도 된다. 이러한 냉매의 구체예로서는, R479A(HFO-1132(E) 28질량%(±2질량%), HFO-1234yf 50.5질량%(±2질량%) 및 R32 21.5질량%(±2질량%))를 포함하는 냉매)를 들 수 있다. 이러한 R32를 포함하는 혼합 냉매의 GWP(AR5)는 500 이하, 300 이하, 200 이하, 또는 160 이하여도 되고, 0 이상, 10 이상, 또는 50 이상이어도 된다.
- [0160] HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf 이외의 불포화 불화탄화수소로서는, 예를 들어 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ye), 3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1243zf), 트리플루오로에틸렌(HFO-1123), 시스-1,2-디플루오로에틸렌(HFO-1132(Z)), 1,1-디플루오로에틸렌(HFO-1132a) 등을 들 수 있다.
- [0161] 냉매의 비점은, 예를 들어 -30℃ 이하여도 되고, 바람직하게는 -35℃ 이하 또는 -40℃ 이하여도 되고, -60℃ 이상, -55℃ 이상, 또는 -50℃ 이상이어도 된다. 본 명세서에 있어서의 냉매의 비점은, 냉매의 액상이 대기압(101.3kPa)이 되는 온도를 의미한다.
- [0162] 냉매의 체적 저항률은, 예를 들어  $1 \times 10^{-6} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상이어도 되고, 바람직하게는  $1 \times 10^{-4} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상,  $1 \times 10^{-3} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상, 또는  $1 \times 10^{-2} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상이다.
- [0163] 냉매의 80℃에 있어서의 포화 증기압은, 예를 들어 3MPa 이상이어도 되고, 바람직하게는 3.5MPa 이상 또는 3.7MPa 이상이어도 되고, 5MPa 이하 또는 4MPa 이하여도 된다. 냉매의 40℃에 있어서의 포화 증기압은, 예를 들어 1.1MPa 이상이어도 되고, 바람직하게는 1.2MPa 이상 또는 1.3MPa 이상이어도 되고, 2.5MPa 이하 또는 2MPa 이하여도 된다.
- [0164] 냉매는 미연소성이어도 된다. 구체적으로는, 냉매는, ASHRAE(The American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers) 34의 연소성 구분에 있어서의 A2 구분 또는 A2L 구분에 포함되는 냉매이면 된다.
- [0165] 냉매는, HFO-1234yf에 HFO-1132(E)를 혼합한 혼합 냉매로 함으로써, 예를 들어 -20℃ 이하, 바람직하게는 -30℃ 이하 또는 -40℃ 이하와 같은, 더 저온 환경 하에서도 열을 취출할 수 있는 난방용 히트 펌프로서도 유용하다. 이 혼합 냉매는, 하기 표 11 및 표 12에 나타내는 바와 같이, -40℃에 있어서도 난방용 히트 펌프에 사용할 수 있는 비점(-40℃ 이하) 및 포화 압력(-40℃에서 정압)을 갖고 있고, GWP(AR4)가 5 내지 7, GWP(AR5)가 1 이하, 후술하는 연소 구분이 2L이 되는 것과 같은, HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf를 포함하는 혼합 냉매가 바람직하다. 또한, 하기 표 중, E.H는, 상기 저온 환경 하에 있어서의 난방 방법이 전기 히터가 되는 것을 의미하고, H.P는 히트 펌프의 적용이 가능한 것을 의미한다.

표 11

냉매 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HFO-1132(E)	0	10	12.1	15	20	25	30	35	40
HFO-1234yf	100	90	87.9	85	80	75	70	65	60
비점 (°C)	-29.5	-38.8	-40	-41.4	-43.3	-44.7	-45.9	-46.9	-47.7
GWP(AR4)	4	5	5	5	5	6	6	6	6
GWP(AR5)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
포화 압력 (20°C) MPa	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-
포화 압력 (40°C) MPa	-	-	-	-	-	-	1.592	-	1.745
포화 압력 (45°C) MPa	1.154	-	-	-	1.607	-	1.795	1.883	1.966
포화 압력 (-10°C) MPa	0.222	-	-	0.35	-	-	0.425	-	0.461
포화 압력 (-40°C) kPaG	-39	-4.4	0.9	7.5	17.2	25.3	32.3	38.4	43.9
ASHRAE 연소 구분	2L	2L	2L	2L	2L	2L	2L	2L	2L
난방 방법	E.H	E.H	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P

[0166]

표 12

냉매 No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
HFO-1132(E)	45	50	53.5	55	60	65	70	72	75	23
HFO-1234yf	55	50	46.5	45	40	35	30	28	25	77
비점 (°C)	-48.4	-49.1	-	-49.6	-50.2	-50.5	-	-51.2	-51.4	-44.6
GWP(AR4)	7	7	7	7	8	8	8	8	9	-
GWP(AR5)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
포화 압력 (20°C) MPa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.94
포화 압력 (40°C) MPa	1.817	-	1.95	1.95	2.012	-	2.128	-	-	-
포화 압력 (45°C) MPa	-	2.123	-	-	-	-	-	-	-	-
포화 압력 (-10°C) MPa	-	0.492	-	-	-	-	-	-	-	-
포화 압력 (-40°C) kPaG	48.8	53.4	-	57.5	61.4	65	-	69.6	71.5	-
ASHRAE 연소 구분	2L	2L	2L	2	2	2	2	2	2	2L
난방 방법	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P	H.P

[0167]

[0168]

이러한 혼합 냉매의 HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf의 합계량에 차지하는 HFO-1132(E)의 비율은, 바람직하게는 12.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 15질량% 이상, 20질량% 이상 또는 25질량% 이상이고, 바람직하게는 53.5질량% 이하, 보다 바람직하게는 50질량% 이하 또는 45질량% 이하이다. 이러한 혼합 냉매에는, HFO-1132(E)의 비율이 25질량% 이하 또는 25질량% 미만의 혼합 냉매, 예를 들어 R-474A(HFO-1132(E) 23질량%(±2질량%) 및 HFO-1234yf 77질량%(±2질량%))뿐만 아니라, HFO-1132(E)의 비율이 25질량% 이상인 혼합 냉매의 양쪽이 포함된다. 특히, HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf의 합계량에 차지하는 HFO-1132(E)의 비율이 25질량% 이상, 25질량% 초과, 30질량% 이상, 32.5질량% 이상, 또는 35질량% 이상으로 함으로써, 혼합 냉매의 비점을 낮추고, 더 저온에서의 열의 취출이 가능해질뿐만 아니라, 작동 유체 조성물에 있어서의 냉매 분율(냉매 용해도)을 저하시키고, 작동 유체 조성물의 점도(냉매 용해 점도(단위 mm/s))를 높게 유지할 수 있어, 냉매 압축기 접동부의 신뢰성을 높일 수 있다. 또한, HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf의 합계량에 차지하는 HFO-1132(E)의 비율을 50질량% 이하, 40질량% 이하, 30질량% 이하, 30질량% 미만, 25질량% 이하, 또는 25질량% 미만으로 함으로써, 더 안정성이 우수한 작동 유체 조성물을 얻을 수 있다.

[0169]

작동 유체 조성물에 있어서의 냉동 기유의 함유량은, 예를 들어 냉매 100질량부에 대하여, 1질량부 이상 또는 2질량부 이상이어도 되고, 500질량부 이하 또는 400질량부 이하여도 된다.

- [0170] 80℃, 2.5MPa에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 분율(냉동 기유 및 냉매의 합계량에 대한 냉매의 비율. 작동 유체 조성물에 있어서의 냉매 용해량이라고도 한다. 본 명세서에 있어서 마찬가지로.)은, 80질량% 이하이고, 바람직하게는 60질량% 이하, 40질량% 이하, 35질량% 이하, 또는 30질량% 이하여도 되고, 10질량% 이상 또는 20질량% 이상이어도 된다.
- [0171] 80℃, 2.5MPa에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 용해 점도는, HFO-1234yf 단체 냉매의 경우에 비해 고점도로 할 수 있고, 예를 들어 1mm<sup>3</sup>/s 이상이어도 되고, 바람직하게는 1.5mm<sup>3</sup>/s 이상, 2mm<sup>3</sup>/s 이상, 또는 2.5mm<sup>3</sup>/s 이상이어도 되고, 4mm<sup>3</sup>/s 이하여도 된다.
- [0172] 80℃, 2MPa에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 분율은, 마찬가지로, 예를 들어 30질량% 이하여도 되고, 바람직하게는 28질량% 이하, 25질량% 이하, 23질량% 이하 또는 20질량% 이하여도 되고, 5질량% 이상 또는 15질량% 이상이어도 된다.
- [0173] 80℃, 2MPa에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 용해 점도는, 마찬가지로, 예를 들어 2.2mm<sup>3</sup>/s 이상이어도 되고, 바람직하게는 2.5mm<sup>3</sup>/s 이상, 3mm<sup>3</sup>/s 이상, 3.5mm<sup>3</sup>/s 이상, 또는 3.7mm<sup>3</sup>/s 이상이어도 되고, 5mm<sup>3</sup>/s 이하여도 된다.
- [0174] 80℃, 1.5MPa에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 분율은, 마찬가지로, 예를 들어 20질량% 이하여도 되고, 바람직하게는 18질량% 이하, 16질량% 이하, 또는 15질량% 이하여도 되고, 5질량% 이상, 8질량% 이상, 또는 10질량% 이상이어도 된다.
- [0175] 80℃, 1.5MPa에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 용해 점도는, 마찬가지로, 예를 들어 3.5mm<sup>3</sup>/s 이상이어도 되고, 바람직하게는 4mm<sup>3</sup>/s 이상, 4.5mm<sup>3</sup>/s 이상, 또는 5mm<sup>3</sup>/s 이상이어도 되고, 10mm<sup>3</sup>/s 이하, 8mm<sup>3</sup>/s 이하, 또는 6mm<sup>3</sup>/s 이하여도 된다.
- [0176] 이 작동 유체 조성물은, 높은 냉매 용해 점도를 갖는 점에서 우수하다. 예를 들어, 이 작동 유체 조성물의 냉매 용해 점도는, HFO-1234yf만을 포함하는 냉매를 사용한 경우에 비해 높다. 80℃, 2MPa에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 용해 점도는, HFO-1234yf만을 포함하는 냉매를 사용한 경우의 동일한 조건에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 용해 점도에 대하여, 1.1배 이상, 1.2배 이상, 1.5배 이상, 또는 1.8배 이상, 3배 이하 또는 2.5배 이하로 될 수 있다.
- [0177] 80℃, 냉매 분율 20질량%에 있어서의 작동 유체 조성물의 냉매 용해 점도는, 예를 들어 5mm<sup>3</sup>/s 이하 또는 4mm<sup>3</sup>/s 이하여도 되고, 바람직하게는 3mm<sup>3</sup>/s 이상 또는 3.3mm<sup>3</sup>/s 이상이어도 된다.
- [0178] 유분율(냉동 기유 및 냉매의 합계량에 대한 냉동 기유의 비율. 본 명세서에 있어서 마찬가지로.) 1 내지 99질량%, 특히 10 내지 30질량%에 있어서의 작동 유체 조성물의 2층 분리 온도는, 예를 들어 -30℃ 이하여도 되고, 바람직하게는 -40℃ 이하, -50℃ 이하, 또는 -60℃ 이하여도 된다.
- [0179] 작동 유체 조성물의 체적 저항률은, 예를 들어  $1 \times 10^{-6} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상이어도 되고, 바람직하게는  $1 \times 10^{-4} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상,  $1 \times 10^{-3} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상, 또는  $1 \times 10^{-2} \text{T}\Omega \cdot \text{m}$  이상이다. 냉동 기유로서, 정제도가 높은 폴리비닐에테르 또는 폴리올에스테르, 특히 폴리올에스테르를 사용함으로써, 더 높은 체적 저항률의 작동 유체 조성물을 얻을 수 있다.
- [0180] 이상 설명한 작동 유체 조성물은, 냉동기의 냉매 순환 시스템 내에 충전되어 있다. 즉, 본 발명의 다른 일 실시 형태는, 냉매 순환 시스템을 구비하는 냉동기이며, 냉매 순환 시스템 내에 상술한 작동 유체 조성물이 충전되어 있는 냉동기이다.
- [0181] 도 1은 냉동기의 일 실시 형태를 나타내는 모식도이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 냉동기(10)는 압축기(냉매 압축기)(1)와, 응축기(가스 쿨러)(2)와, 팽창 기구(3)(모세관, 팽창 밸브 등)와, 증발기(열교환기)(4)가 유로(5)로 순차 접속된 냉매 순환 시스템(6)을 적어도 구비하고 있다. 일 실시 형태에 있어서, 냉매 순환 시스템(6)은 액체상의 냉매가 직접 압축기(1) 내에 유입되는 것을 억제·방지하기 위해, 증발기(4)와 압축기(1) 사이(압축기(1)의 측면)에 어큐플레이터(7)를 더 갖고 있다.
- [0182] 냉매 순환 시스템(6)에 있어서, 먼저, 압축기(1)로부터 유로(5) 내로 토출된 고온(통상 70 내지 120℃)의 냉매가, 응축기(2)에서 고밀도의 유체(초임계 유체 등)가 된다. 계속해서, 냉매는, 팽창 기구(3)가 갖는 좁은 유로를 통과함으로써 액화되고, 또한 증발기(4)에서 기화되어 저온(통상 -40 내지 0℃)이 된다. 냉동기(10)에 의한 냉방은, 냉매가 증발기(4)에 있어서 기화될 때 주위로부터 열을 빼앗는 현상을 이용하고 있다.

- [0183] 압축기(1) 내에 있어서는, 고온(통상 70 내지 120℃) 조건 하에서, 소량의 냉매와 다량의 냉동 기유가 공존한다. 압축기(1)로부터 유로(5)로 토출되는 냉매는, 기체상이고, 소량(통상 1 내지 10체적%)의 냉동 기유를 미스트로서 포함하고 있지만, 이 미스트상의 냉동 기유 중에는 소량의 냉매가 용해되어 있다(도 1 중의 점 a).
- [0184] 응축기(2) 내에 있어서는, 기체상의 냉매가 압축되어 고밀도의 유체가 되고, 비교적 고온(통상 40 내지 80℃) 조건 하에서, 다량의 냉매와 소량의 냉동 기유가 공존한다(도 1 중의 점 b). 또한, 다량의 냉매와 소량의 냉동 기유의 혼합물은, 팽창 기구(3), 증발기(4)로 순차 보내져 급격하게 저온(통상 -40 내지 0℃)이 되고(도 1 중의 점 c, d), 다시 압축기(1)로 복귀된다.
- [0185] 압축기(1) 내가 고압인 경우에는, 액체상의 냉매가 직접 압축기(1) 내에 유입될 가능성이 있고, 이것을 억제·방지하기 위해, 상술한 바와 같이, 증발기(4)와 압축기(1) 사이(압축기(1)의 측면)에 어큐뮬레이터(7)가 배치되어 있다. 침투 상태에 있어서는, 압축기(1) 내에 대량의 액체상의 냉매가 존재하는 경우도 있고, 기동 시에는 냉동 기유 점도가 급격하게 저하되어 윤활 부족이 되는 경우도 있고, 액체상의 냉매가 용해된 경우라도 적절한 점도를 유지할 필요가 있다.
- [0186] 이러한 냉동기(10)로서는, 냉동 장치, 공조 장치 등을 들 수 있다. 냉동 장치로서는, 예를 들어 냉장고, 냉동 냉장 창고, 자동 판매기, 화학 플랜트 등에 있어서의 냉각 장치 등을 들 수 있다. 공조 장치로서는, 예를 들어 자동차용 에어컨 컨디셔너, 주택용 에어컨 컨디셔너, 패키지 에어컨 컨디셔너, 제습기 등을 들 수 있다. 냉동기(10)가 전기 자동차, 하이브리드 자동차 등의 전동 자동차, 특히 엔진의 배열을 이용할 수 없는 전기 자동차용의 에어컨 컨디셔너인 경우도, 상술한 작동 유체 조성물을 사용함으로써, 예를 들어 -20℃ 이하, -30℃ 이하 또는 -40℃ 이하의 극저온 환경 하라도, 전기 히터를 사용하지 않고 히트 펌프로써 열을 취출할 수 있기 때문에, 전동 자동차의 배터리 소모를 억제하여, 항속 거리를 늘리는 것이 가능해진다.
- [0187] **실시예**
- [0188] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0189] (냉동 기유 1)
- [0190] 기유 1(폴리올레스테르(펜타에리트리톨 및 디펜타에리트리톨과, 2-에틸헥산산 및 3,5,5-트리메틸헥산산의 에스테르), 40℃ 동점도: 90.2mm<sup>2</sup>/s, 100℃ 동점도: 9.7mm<sup>2</sup>/s)에, 글리시딜에스테르계 산 포착제(글리시딜네오데카노에이트), 페놀계 산화 방지제(2,6-디-tert.-부틸-p-크레졸) 및 인 함유 마모 방지제(트리크레실포스페이트)를 냉동 기유 전량을 기준으로 하여 합계량으로 2.3질량%, P/E 비율=0.62가 되도록 배합한 냉동 기유 1을 준비했다.
- [0191] (냉동 기유 2)
- [0192] 상기 냉동 기유 1에 있어서의 글리시딜에스테르계 산 포착제(글리시딜네오데카노에이트)의 배합량을 1.5배로 변경한 냉동 기유 2(P/E 비율=0.41)를 준비했다.
- [0193] (냉동 기유 3)
- [0194] 상기 냉동 기유 1에 있어서의 글리시딜에스테르계 산 포착제(글리시딜네오데카노에이트)의 배합량을 2배로 변경한 냉동 기유 3(P/E 비율=0.31)을 준비했다.
- [0195] (냉동 기유 4)
- [0196] 냉동 기유 3에 있어서의 기유 1을 기유 2(폴리비닐에테르(에틸비닐에테르와 이소부틸비닐에테르의 공중합체, 에틸비닐에테르/이소부틸비닐에테르=83/17(몰비)), 40℃ 동점도: 33.7mm<sup>2</sup>/s, 100℃ 동점도: 5.3mm<sup>2</sup>/s)로 변경하고, 산 포착제의 종류를 글리시딜에테르계 산 포착제(2-에틸헥실글리시딜에테르)로 변경한 냉동 기유 4(P/E 비율=0.31)(산 포착제, 산화 방지제 및 인 함유 마모 방지제의 배합량은 냉동 기유 3과 동일함)를 준비했다.
- [0197] (냉동 기유 5)
- [0198] 기유 3(폴리아킬렌글리콜(폴리프로필렌글리콜디메틸에테르), 40℃ 동점도: 40.1mm<sup>2</sup>/s, 100℃ 동점도: 9.3mm<sup>2</sup>/s)에, 에폭시계 산 포착제( $\alpha$ -올레핀옥시드), 페놀계 산화 방지제(2,6-디-tert.-부틸-p-크레졸) 및 인 함유 마모 방지제(트리크레실포스페이트)를, 냉동 기유 전량을 기준으로 하여 합계량으로 5.4질량%, P/E 비율=0.12가 되도록 배합한 냉동 기유 5를 준비했다.

- [0199] (냉동 기유 6 내지 8)
- [0200] 냉동 기유 1 내지 3의 각각에 있어서의 기유 1 대신에, 기유 4(폴리올에스테르(펜타에리트리톨과, 2-에틸헥산산 및 3,5,5-트리메틸헥산산의 에스테르), 40℃ 동점도: 68.5mm<sup>2</sup>/s, 100℃ 동점도: 8.3mm<sup>2</sup>/s)를 사용한 것 이외는, 냉동 기유 1 내지 3의 각각과 마찬가지로 하여 냉동 기유 6 내지 8을 준비했다.
- [0201] (혼합 냉매)
- [0202] HFO-1234yf(비점: -29.5℃, GWP(AR5): <1)에, 트랜스-1,2-디플루오로에틸렌(HFO-1132(E))(비점: -52.5℃, GWP(AR5): <1)를 혼합한 혼합 냉매(이 혼합 냉매의 제데이터는 표 11 및 표 12에 나타낸 바와 같음) 냉매 중, ASHRAE 연소 구분이 2L이 될 수 있는 냉매로서, 이하의 혼합 냉매 1 및 혼합 냉매 2를 준비했다.
- [0203] 혼합 냉매 1: HFO-1132(E) 35질량% 및 HFO-1234yf 65질량%를 포함하는 혼합 냉매
- [0204] 혼합 냉매 2: HFO-1132(E) 23질량% 및 HFO-1234yf 77질량%를 포함하는 혼합 냉매
- [0205] 또한, HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf의 혼합 냉매에 있어서의 HFO-1132(E) 분율(HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf의 합계량에 대한 HFO-1132(E)의 비율. 본 명세서에 있어서 마찬가지로.)과, 당해 혼합 냉매의 비점과의 관계를 도 2에 나타낸다.
- [0206] 또한, HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf에 디플루오로메탄(R32)을 추가로 혼합한 하기 혼합 냉매 3도 준비했다.
- [0207] 혼합 냉매 3: HFO-1132(E) 28질량%, HFO-1234yf 50.5질량% 및 R32 21.5질량%를 포함하는 혼합 냉매(HFO-1132(E) 및 HFO-1234yf의 합계량에 차지하는 HFO-1132(E)의 비율: 35.7질량%)
- [0208] 추가로, 혼합 냉매 1 및 혼합 냉매 2를 약 7:3의 비율로 혼합한 하기 혼합 냉매 4도 준비했다.
- [0209] 혼합 냉매 4: HFO-1132(E) 31.5질량% 및 HFO-1234yf 68.5질량%를 포함하는 혼합 냉매
- [0210] [압력-온도-용해도 특성 및 냉매 용해 점도의 평가]
- [0211] 이하의 수순으로, 혼합 냉매 1 내지 3 또는 HFO-1234yf 단체와, 냉동 기유 1을 포함하는 작동 유체 조성물에 있어서의 압력-온도-용해도 특성과, 냉매 용해 점도를 평가했다.
- [0212] 먼저, 진동식 점도계를 넣은 400ml의 내압 용기에 냉동 기유 1을 넣고, 용기 내를 진공 탈기한 후, 상기 혼합 냉매 1 또는 2를 넣고 작동 유체 조성물을 조제했다. 계속해서, 온도 30 내지 80℃, 절대 압력 0.5 내지 약 4 MPa의 범위 내에서, 작동 유체 조성물의 온도 및 내압 용기 내의 압력을 변화시키고, 각 온도 및 각 압력에서의 작동 유체 조성물의 체적 및 절대 점도를 측정했다. 얻어진 측정값에 더하여, 냉매 가스 밀도, 충전한 냉동 기유 및 냉매의 양, 작동 유체 조성물의 질량 등을 사용하여, 작동 유체 조성물에 있어서의 냉매 분율(냉매 용해량)(질량%) 및 동점도(냉매 용해 점도)(mm<sup>2</sup>/s)를 산출했다. 얻어진 결과로부터, 30℃ 내지 80℃의 10℃마다의 냉매 분율(냉매 용해도)-압력 선도와, 냉매 분율(냉매 용해도) 0 내지 40질량%의 10질량%마다의 온도-점도(냉매 용해 점도) 선도를 제작했다.
- [0213] 상기한 각 평가 결과로부터, 주요한 온도 및 압력에 있어서의 냉매 분율 및 냉매 용해 점도를 발출하여, 하기 표 13에 나타낸다. 냉매로서 HFO-1234yf 단체를 사용한 비교예 1-1과의 비교에 있어서, 동일한 온도·압력 조건에서는, 혼합 냉매 1 내지 3을 각각 사용한 실시예 1-1 내지 1-3에서는, 냉매 분율(냉매 용해량)이 작고, 또한 냉매 용해 점도도 높은 경향이 있었다. 특히, 비교예 1-1에서는, 80℃에 있어서, 압력이 2.2MPa를 초과하면 급격하게 냉매 분율(냉매 용해량)이 증가하고, 냉매 용해 점도가 1mm<sup>2</sup>/s를 하회하는 경향이 있지만, HFO-1132(E)를 혼합하고, 80℃, 2.5MPa에 있어서의 냉매 분율을 80질량% 이하로 함으로써, 냉매 용해 점도를 1mm<sup>2</sup>/s 이상으로 할 수 있고, 고온 고압 하에 있어서의 신뢰성도 높일 수 있다고 생각된다. 이것은, HFO-1234yf 및 HFO-1132(E)를 포함하는 혼합 냉매에 있어서, HFO-1132(E)의 혼합 비율이 25질량% 미만인 혼합 냉매 2뿐만 아니라, 당해 혼합 비율이 25질량% 이상인 혼합 냉매 1 및 R32를 추가로 혼합한 혼합 냉매 3에 있어서도 확인되었다.

표 13

냉동 기유 1	온도 (°C)	80				
	압력 (MPa)	1.5	2.0	2.2	2.3	2.5
실시에 1-1 (혼합 냉매 1)	냉매 분율 (질량%)	14	20	21	23.5	26
	냉매 용해 점도 (mm <sup>2</sup> /s)	5.8	3.8	3.2	3.0	2.8
실시에 1-2 (혼합 냉매 2)	냉매 분율 (질량%)	14	21	24	27	30
	냉매 용해 점도 (mm <sup>2</sup> /s)	5.5	3.6	3.1	2.8	2.3
실시에 1-3 (혼합 냉매 3)	냉매 분율 (질량%)	12	15	17	18	19
	냉매 용해 점도 (mm <sup>2</sup> /s)	6.8	4.5	3.9	3.6	3.4
비교예 1-1 (HFO-1234yf 단체)	냉매 분율 (질량%)	22	32	40	47	95
	냉매 용해 점도 (mm <sup>2</sup> /s)	3.6	2.0	1.4	< 1.0	< 1.0

[0214]

[0215]

또한, 상기한 각 평가 결과로부터, 온도 80°C에서, 냉매 분율 10 내지 40질량%에 있어서의 냉매 용해 점도를 발출하여, 하기 표 14에 나타낸다. 혼합 냉매 1을 사용한 실시에 1-1에서는, HFO-1234yf 단체를 사용한 비교예 1-1과의 비교에 있어서, 동일한 냉매 분율에서는 동등 레벨의 냉매 용해 점도가 유지되어 있었다. 또한, 마찬가지로, 0°C에 있어서의 냉매 용해 점도를 비교한바, 동일한 냉매 분율에서는, 혼합 냉매 1을 사용한 경우의 쪽이, HFO-1234yf 단체를 사용한 경우에 비해, 더 저점도가 되는 경향이 있고, 저온 유동성이 우수한 경향이 있었다.

표 14

냉동 기유 1	온도 (°C)	80			
	냉매 분율(질량%)	10	20	30	40
실시에 1-1 (혼합 냉매 1)	압력 (MPa)	1.1	2.0	2.8	3.3
	냉매 용해 점도 (mm <sup>2</sup> /s)	8.0	3.8	2.1	1.2
실시에 1-2 (혼합 냉매 2)	압력 (MPa)	1.2	1.9	2.5	2.9
	냉매 용해 점도 (mm <sup>2</sup> /s)	7.2	3.8	2.3	1.5
실시에 1-3 (혼합 냉매 3)	압력 (MPa)	1.3	2.6	3.5	4.2
	냉매 용해 점도 (mm <sup>2</sup> /s)	6.9	3.1	1.6	0.9
비교예 1-1 (HFO-1234yf 단체)	압력 (MPa)	0.7	1.4	1.9	2.2
	냉매 용해 점도 (mm <sup>2</sup> /s)	7.5	4.1	2.3	1.3

[0216]

[0217]

냉동 기유 2 및 냉동 기유 3을 사용한 작동 유체 조성물에 대해서도, 각 온도 및 각 압력에 있어서, 냉동 기유 1을 사용한 경우와 동등한 냉매 분율 및 냉매 용해 점도를 나타냈다. 냉동 기유 4를 사용한 작동 유체 조성물에 대해서는, 80°C, 2.5MPa에 있어서의 냉매 분율은 60질량% 이하가 되고, 냉매로서 HFO-1234yf 단체를 사용한 경우에 비해, 동일한 온도·압력 조건에서는, 냉매 분율(냉매 용해량)이 작고, 또한 냉매 용해 점도도 높은 경향이 될 수 있다.

[0218]

또한, 실시에 1-2에 있어서의 냉동 기유 1 대신에 냉동 기유 6을 사용한 작동 유체 조성물(실시에 1-4) 및 비교예 1-1에 있어서의 냉동 기유 1 대신에 냉동 기유 6을 사용한 작동 유체 조성물(비교예 1-2)에 대하여, 상기와 마찬가지로 압력-온도-용해도 특성 및 냉매 용해 점도의 평가를 행하였다. 결과를 표 15에 나타낸다. 냉동 기유 7 및 8을 사용한 유체 조성물에 대해서는, 실시에 1-4와 동등한 수치가 될 수 있다.

표 15

냉동 기유 6	온도 (°C)	80					
	압력 (MPa)	1.0	1.5	1.9	2.0	2.5	2.9
실시에 1-4 (혼합 냉매 2)	냉매 분율 (질량%)	10	15	20	22	30	40
	냉매 용해 점도 (mm <sup>2</sup> /s)	6.0	4.5	3.3	3.0	2.0	1.3
비교예 1-2 (HFO-1234yf 단체)	냉매 분율 (질량%)	14.5	22	28	30.5	66	*
	냉매 용해 점도 (mm <sup>2</sup> /s)	5.1	3.2	2.3	2.0	0.4	*

[0219]

[0220]

\* 포화 증기압을 초과하기 때문에 측정값 없음

[0221]

또한, 실시에 1-1에 있어서의 혼합 냉매 1 대신에 혼합 냉매 4를 사용한 작동 유체 조성물(실시에 1-5)에서는, 그 압력-온도-용해도 특성 및 냉매 용해 점도의 값은, 실시에 1-1 및 1-2의 유체 조성물 사이의 특성 및 값이

될 수 있다.

[0222] 표 13 내지 15의 결과에 대하여, 압력(MPa)-냉매 용해 점도(mm<sup>2</sup>/s)의 관계를 플롯하면, 혼합 냉매 1 내지 3을 사용한 실시예 1-1 내지 1-4에서는, HFO-1234yf 단체를 사용한 비교예 1-1 또는 비교예 1-2보다도, 압력에 대한 냉매 용해 점도가 높은 경향을 확인할 수 있다(도시하지 않음).

[0223] [안정성의 평가 1]

[0224] JIS K2211-09(오토클레이브 테스트)에 준거하여, 안정성의 평가 1을 실시했다. 구체적으로는, 시료(냉동 기유 1 및 냉동 기유 5의 각각에 있어서의 수분량을 10질량ppm 미만으로 조정한 것) 30g을 오토클레이브에 칭량하고, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 선, 모두 외경 1.6mm×길이 50mm)와, 혼합 냉매 1 내지 3의 어느 것 30g을 봉입한 후, 175℃에서 336시간 가열했다. 가열 후의 시료 산가(JIS C2101)를 측정했다. 또한, 가열 후의 시료 중의 극성 화합물을 물에 추출한 후에, 수중의 불소 이온량을 JIS K0102에 준거하여 이온 크로마토그램법으로 측정했다. 결과를 표 16에 나타낸다.

표 16

		실시예 2-1	비교예 2-1	
냉동 기유 No.		1	5	
안정성의 평가 1	혼합 냉매 1	산가 (mgKOH/g)	0.01	2.3
		불소 이온량 (ppm)	<2	100
	혼합 냉매 2	산가 (mgKOH/g)	<0.01	2.2
		불소 이온량 (ppm)	<2	90
	혼합 냉매 3	산가 (mgKOH/g)	0.03	-
		불소 이온량 (ppm)	<2	-

[0225]

[0226] [안정성의 평가 2]

[0227] 시료로서, 냉동 기유 1 내지 3 및 5의 각각에 있어서의 수분량을 1000질량ppm으로 조정한 것을 사용한 것 이외는, 안정성의 평가 1과 마찬가지로 하여, 가열 후의 시료의 산가 및 불소 이온량을 측정했다. 결과를 표 17에 나타낸다.

표 17

			실시에 3-1	실시에 3-2	실시에 3-3	비교예 3-1
냉동 기유 No.			1	2	3	5
안정성의 평가 2	혼합 냉매 1	산가 (mgKOH/g)	0.22	0.01	<0.01	1.9
		불소 이온량 (ppm)	2	<2	<2	76
	혼합 냉매 2	산가 (mgKOH/g)	0.02	<0.01	<0.01	2.3
		불소 이온량 (ppm)	<2	<2	<2	98
	혼합 냉매 3	산가 (mgKOH/g)	-	-	0.01	-
		불소 이온량 (ppm)	-	-	<2	-

[0228]

[0229] [안정성의 평가 3]

[0230] 시료로서, 냉동 기유 1, 3, 4 및 5의 각각에 있어서의 수분량을 500질량ppm으로 조정한 것을 사용하고, 또한 혼합 냉매 1 내지 3 중의 공기량이 1000질량ppm이 되도록 조정한 것 이외는, 안정성의 평가 1과 마찬가지로 하여, 가열 후의 시료의 산가 및 불소 이온량을 측정했다. 결과를 표 18에 나타낸다.

표 18

			실시예 4-1	실시예 4-2	실시예 4-3	비교예 4-1
냉동 기유 No.			1	3	4	5
안정성의 평가 3	혼합 냉매 1	산가 (mgKOH/g)	0.92	0.04	0.64	3.8
		불소 이온량 (ppm)	24	15	40	380
	혼합 냉매 2	산가 (mgKOH/g)	0.8	0.05	-	-
		불소 이온량 (ppm)	23	6	-	-
	혼합 냉매 3	산가 (mgKOH/g)	0.44	0.2	-	-
		불소 이온량 (ppm)	13	13	-	-

[0231]

[0232] [2층 분리 온도의 평가]

[0233] JIS K2211: 2009 「냉동 기유」의 「냉매와의 상용성 시험 방법」에 준거하여, 이하의 수순으로 2층 분리 온도를 평가했다.

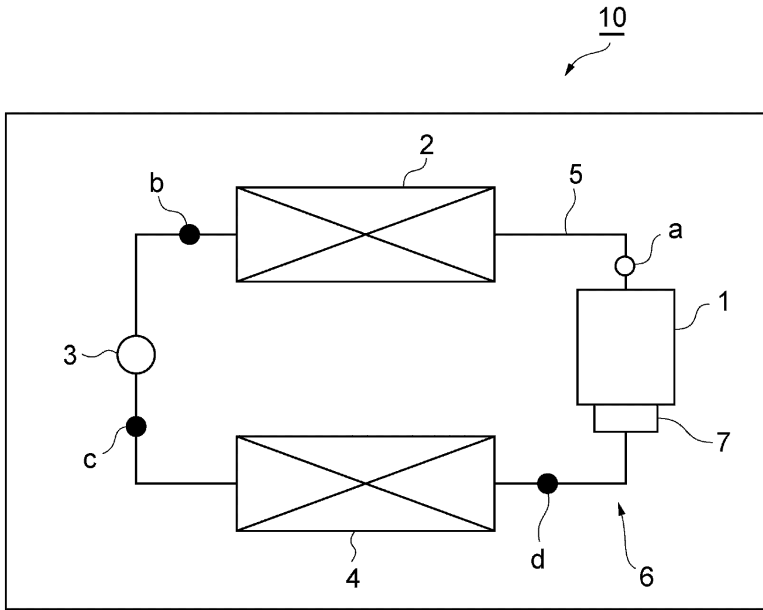
[0234] 내압 유리 용기에 냉동 기유 1 내지 8의 어느 것을 넣고, 진공 탈기한 후에, 상기한 혼합 냉매 1 내지 4의 어느 것을, 유분율 1 내지 99질량%의 범위(전형적으로는 임계 용해 온도가 얻어지는 10 내지 30질량%)가 되도록 봉입하고, 작동 유체 조성물을 조제했다. 이 작동 유체 조성물을 20℃부터 점차 냉각해 가고, 작동 유체 조성물이 상분리 또는 백탁되는 온도를 2층 분리 온도로서 평가했다. 그 결과, 유분율 10 내지 30질량%에 있어서의 작동 유체 조성물의 2층 분리 온도는, 냉동 기유 1 내지 4 및 6 내지 8과 혼합 냉매 1 내지 3의 어느 조합에 있어서도 -60℃ 이하였다. 또한, 냉동 기유 5와 혼합 냉매 2를 사용한 경우, 유분율 10 내지 30질량%에 있어서의 작동 유체 조성물의 2층 분리 온도는 -46 내지 -42℃였다.

**부호의 설명**

- [0235]
- 1: 압축기
  - 2: 응축기
  - 3: 팽창 기구
  - 4: 증발기
  - 5: 유로
  - 6: 냉매 순환 시스템
  - 7: 어큐뮬레이터
  - 10: 냉동기

도면

도면1



도면2

