



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 00 564 T2** 2004.02.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 211 302 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 00 564.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 127 763.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.11.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.06.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.08.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.02.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C10M 169/04**

**C10M 171/00, C10M 171/02, C10M 171/04,
C10M 111/04, C10M 107/32, C10M 107/34,
C09K 5/04**

(30) Unionspriorität:

2000354629 21.11.2000 JP

(73) Patentinhaber:

Nippon Mitsubishi Oil Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Ohsumi, Tomomasa, Tokyo 105-8412, JP;
Takigawa, Katsuya, Tokyo 105-8412, JP**

(54) Bezeichnung: **Ölzusammensetzung für Kältemaschine mit Kohlendioxid als Kältemittel**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Fluidzusammensetzung für Kältemaschinen.

[0002] Das in letzter Zeit aufgetretene Problem der Zerstörung der Ozonschicht legte Beschränkungen auf bezüglich der Verwendung von CFCs (Chlorfluorkohlenstoffe) und HCFCs (Chlorfluorkohlenwasserstoffe), die bisher als Kältemittel für Kältemaschinen verwendet worden sind, und HFCs (Fluorkohlenwasserstoffe) werden als Kältemittel anstelle dieser unter Beschränkung stehenden Verbindungen verwendet. Diese HFC-Kältemittel sind jedoch immer noch mit Problemen eines hohen globalen Erwärmungspotentials und anderen verbunden. Daher ist die Verwendung von natürlichen Kältemitteln, wie Kohlendioxid, Ammoniak, Kohlenwasserstoffe und Ähnliche, als Ersatzkältemittel für solche Kältemittel auf Basis von Fluorkohlenstoff untersucht worden.

[0003] Unter diesen ist Kohlendioxid (CO₂) hinsichtlich der Sicherheit überlegen, da es für die Umwelt sicher ist, und obwohl es nicht zu den bevorzugten Kältemitteln gehört, ist es bisher als Kältemittel für Kühlschränke und Andere verwendet worden, und daher wird in letzter Zeit Forschung betrieben, um es als Kältemittel für Automobilklimaanlagen, Raumklimaanlagen oder Wärmepumpen für die Heißwasserlieferung anzuwenden, die offene Kompressoren oder hermetisch abgeschlossene elektrische Kompressoren beinhalten.

[0004] Nebenbei bemerkt, ist eine Kühl- bzw. Luftklimatisierungsausrüstung normalerweise mit einem Umlaufsystem für das Kältemittel versehen, bestehend aus einem Kältemittelkompressor, einem Kühler, einer Ausdehnungseinrichtung, einem Verdampfer usw., und in diesem Kältemittelumlaufsystem zirkuliert das Kältemaschinenöl, welches ein Schmieröl für den Kältemittelkompressor ist, zusammen mit dem Kältemittel in Zyklen. Demgemäß muss das Kältemaschinenöl verschiedene Eigenschaftserfordernisse erfüllen, einschließlich Mischbarkeit mit dem Kältemittel, Fluidität bei niedrigen Temperaturen, Stabilität usw., zusätzlich zu der Schmierwirkung. Diese Eigenschaften von Kältemaschinenöl werden jedoch leicht von Typen von Kältemitteln beeinträchtigt, und die Eigenschaften waren nicht zufriedenstellend hinsichtlich der Schmierwirkung und der Stabilität, wenn die Kältemaschinenöle für bisher gewöhnlich verwendete Kältemittel auf Basis von Fluorkohlenstoff zusammen mit dem CO₂-Kältemittel verwendet wurden.

[0005] Es sind daher Entwicklungen gemacht worden, um neue Kältemaschinenöle zu entwickeln, die zur Verwendung zusammen mit dem CO₂-Kältemittel geeignet sind, und es sind Kältemaschinenöle vorgeschlagen worden, die eine Vielzahl von Grundölen verwenden. So weist z. B. das Polyalkylenglycol (PAG), wie in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. H10-46169 oder JP-A-10 046 169 eine relativ hohe Mischbarkeit mit dem CO₂-Kältemittel auf und ist auch hinsichtlich der Fluidität bei niedrigen Temperaturen und der hydrolytischen Stabilität überlegen und hat somit Beachtung als ein Grundmaterial in Kältemaschinenölen für das CO₂-Kältemittel gefunden.

[0006] EP-A-0 377 122, EP-A-0 461 262, EP-A-1 028 156 und EP-A-0 428 757 beschreiben Schmieröle für einen Kühlschrank, welche Polyoxyalkylenderivate umfassen.

[0007] EP-A-0 992 572, DE-A-19 719 132 und DE-U-29 914 502 beschreiben Kühlschrankmaschinenöle auf Esterbasis oder Etherbasis zur Verwendung mit einem Kohlendioxid enthaltenden Kältemittel.

[0008] Nebenbei bemerkt, zirkuliert innerhalb der Kühlausrüstung eine Mischung (Fluidzusammensetzung) des Kältemittels und des Kältemaschinenöls, wobei sich sein Mischungsverhältnis in dem Kühlumlaufsystem ändert, und es ist sehr schwierig, die Zusammensetzung der Fluidzusammensetzung (das Mischungsverhältnis des Kältemittels und des Kältemaschinenöls) in einem bestimmten Teil des Kühlumlaufsystems zu regeln. Um eine ausreichende Zurückführung des Öls ohne Stockung des Kältemaschinenöls in dem Kühlumlaufsystem sicher zu stellen, ist es demgemäß wichtig, dass das Kältemaschinenöl eine Mischbarkeit mit dem Kältemittel in einem weiten Zusammensetzungsbereich aufweist, und es ist erwünscht, dass das Kältemaschinenöl einen weiten mischbaren Bereich haben sollte, insbesondere in einem Niedrigtemperaturteil, wie dem Ausgangsteil des Verdampfers.

[0009] Das Kältemaschinenöl auf Basis des vorstehend genannten herkömmlichen PAG zeigte jedoch eine Mischbarkeit bei niedrigen Zusammensetzungsverhältnissen des CO₂-Kühlmittels, aber der mischbare Bereich war sehr eng. Daher war es für die praktische Verwendung nicht immer zufriedenstellend. Somit ist ein Verfahren zur Herabsetzung der Viskosität von PAG erwünscht, um eine zufriedenstellende Mischbarkeit des Kältemittels von solchem Kältemaschinenöl zu erreichen, aber in diesem Fall wird die Schmierfähigkeit und Stabilität unzureichend, so dass ein Teufelskreis entsteht.

[0010] Die vorliegende Erfindung ist im Hinblick auf die Probleme des vorstehend genannten Standes der Technik fertig gestellt worden, und eine Aufgabe der Erfindung ist es, eine Fluidzusammensetzung bereit zu stellen, umfassend ein Kältemaschinenöl und ein Kohlendioxid-Kältemittel, welches eine zufriedenstellend hohe Fluidität bei niedrigen Temperaturen, Schmierfähigkeit und Stabilität zeigt, wobei das Öl einen zufriedenstellend breiten mischbaren Bereich mit dem Kohlendioxid-Kältemittel hat.

[0011] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben intensive Untersuchungen durchgeführt, um die vorstehende Aufgabe zu lösen und haben die vorliegende Erfindung auf der Basis der Feststellung fertig gestellt, dass die vorstehenden Probleme durch die Verwendung eines Kältemaschinenöls, das Polyalkylenglycol mit

einer speziellen Struktur enthält und einer speziellen Bedingung für die kinematische Viskosität bei 100°C genügt, gelöst werden.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt eine Fluidzusammensetzung für Kältemaschinen bereit, wobei die Zusammensetzung ein Kältemaschinenöl, umfassend ein Polyalkylenglycol, das durch die folgende allgemeine Formel (1) wiedergegeben wird:



wobei R^1 einen Rest bedeutet, der durch Entfernen von m Hydroxylgruppen aus einer organischen Verbindung mit drei bis zehn Hydroxylgruppen erhalten wird, R^2 Wasserstoff, eine Alkylengruppe mit einem bis fünf Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe mit einem bis fünf Kohlenstoffatomen bedeutet, R^3 eine Alkylengruppe mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen bedeutet, m eine ganze Zahl von drei bis zehn bedeutet, und n eine solche ganze Zahl bedeutet, dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel des durch die Formel (1) wiedergegebenen Polyalkylenglycols 500 bis 3000 beträgt, worin die kinematische Viskosität des Polyalkylenglycols bei 100°C 5–20 mm²/s beträgt, und Kohlendioxid als Kältemittel umfasst.

[0013] Die bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nachstehend im Einzelnen beschrieben.

[0014] Das gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Kältemaschinenöl für das CO₂-Kältemittel umfasst Polyalkylenglycol, wiedergegeben durch die folgende allgemeine Formel (1):



[0015] In dieser Formel bedeutet R^1 den Rest, der erhalten wird durch Entfernen von m Hydroxylgruppen aus der organischen Verbindung mit drei bis zehn Hydroxylgruppen (worin m eine ganze Zahl von 3 bis 10 ist). Die Verbindung mit drei bis zehn Hydroxylgruppen, die in der vorliegenden Erfindung genannt ist, umfasst solche Polyole, wie mehrwertige Alkohole, mehrwertige Phenole und Saccharide mit drei bis zehn Hydroxylgruppen.

[0016] Spezielle Beispiele der Polyole umfassen dreiwertige Alkohole, wie Glycerin, 2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol, 1,2,3-Butantriol, 1,2,3-Pentantriol, 2-Methyl-1,2,3-propantriol, 2-Methyl-2,3,4-butantriol, 2-Ethyl-1,2,3-butantriol, 2,3,4-Pentantriol, 2,3,4-Hexantriol, 4-Propyl-3,4,5-heptantriol, 2,4-Dimethyl-2,3,4-pentantriol, 1,2,4-Butantriol, 1,2,4-Pentantriol, Trimethylolethan und Trimethylolpropan, vierwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Erythrit, 1,2,3,4-Pentantetrol, 2,3,4,5-Hexantetrol, 1,2,4,5-Pentantetrol, 1,3,4,5-Hexantetrol, Diglycerin und Sorbitan, fünfwertige Alkohole, wie Adonit, Arabit, Xylit und Triglycerin, sechswertige Alkohole, wie Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Idit, Inosit, Dulcit, Talose und Alloose, achtwertige Alkohole, wie Sucrose, Polyglycerine und Dehydratationskondensate davon. Unter ihnen sind solche mit 3 bis 8 Hydroxylgruppen bevorzugt, bevorzugter sind solche mit 3 bis 6 Hydroxylgruppen und noch bevorzugter sind solche mit 3 oder 4 Hydroxylgruppen.

[0017] In der vorstehenden allgemeinen Formel (1) ist m eine ganze Zahl von 3 bis 10, wie vorstehend genannt, vorzugsweise eine ganze Zahl von 3 bis 8, weiter vorzugsweise eine ganze Zahl von 3 bis 6 und noch weiter vorzugsweise von 3 oder 4. Falls m außerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, ist das Molekulargewicht des resultierenden Polyalkylenglycols zu groß, so dass sich eine zu hohe Viskosität ergibt, wodurch der mischbare Bereich eng wird, insbesondere im Niedertemperaturbereich, und die Mischbarkeit mit dem CO₂-Kältemittel wird unzureichend.

[0018] Das durch die vorstehend genannte allgemeine Formel (1) wiedergegebene Polyalkylenglycol kann entweder eines von denen, worin durch $-(OR^3)_n-OR^2$ wiedergegebene Gruppen sämtliche Hydroxylgruppen der vorhergehenden organischen Verbindung ersetzen (was hierin nachstehend als "vollständig veretherte Verbindung" bezeichnet wird) oder von denen sein, worin $-(OR^3)_n-OR^2$ einige der Hydroxylgruppen ersetzt und die anderen Hydroxylgruppen zurückbleiben (was hierin nachstehend als "teilweise veretherte Verbindungen" bezeichnet wird), solange die vorstehend genannte Bedingung für m erfüllt ist. Es ist jedoch bevorzugt, jede der vollständig veretherten Verbindungen zu verwenden, da das Kältemaschinenöl bessere Fluidität bei niedrigen Temperaturen, Schmierfähigkeit und Stabilität zeigen kann, wobei es einen breiteren mischbaren Bereich mit dem CO₂-Kältemittel hat.

[0019] In der vorstehenden allgemeinen Formel (1) bedeutet R^2 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit einem bis fünf Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe mit einem bis fünf Kohlenstoffatomen. Die Alkylgruppe oder die Acylgruppe als R^2 kann hier entweder geradkettig oder verzweigt sein; speziell kann sie ausgewählt sein aus einer Methylgruppe, einer Ethylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Propylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Butylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Pentylgruppe, einer Acetylgruppe, einer Ethanoylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Propanoylgruppe, einer ge-

radkettigen oder verzweigt-kettigen Butanoylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigt-kettigen Pentanoylgruppe usw. Unter diesen ist R^2 im Hinblick auf die Mischbarkeit mit dem CO_2 -Kältemittel und dem breiteren mischbaren Bereich, insbesondere im Niedertemperaturbereich, weiter vorzugsweise entweder Wasserstoff, die Methylgruppe, die Ethylgruppe, die geradkettige oder verzweigt-kettige Propylgruppe, die geradkettige oder verzweigt-kettige Butylgruppe, die Acetylgruppe, die Ethanoylgruppe, die geradkettige oder verzweigt-kettige Propanoylgruppe und die geradkettige oder verzweigt-kettige Butanoylgruppe; noch weiter vorzugsweise ist R^2 die Methylgruppe, die Ethylgruppe, die Acetylgruppe und die Ethanoylgruppe; und am bevorzugtesten ist R^2 Wasserstoff, die Methylgruppe und die Acetylgruppe. Wenn die Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe oder der Acylgruppe 5 übersteigt, wird der mischbare Bereich eng, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und somit wird die Mischbarkeit mit dem CO_2 -Kältemittel unzureichend.

[0020] Ferner bedeutet in der vorstehenden allgemeinen Formel (1) R^3 eine Alkylengruppe mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele dieser Alkylengruppe umfassen eine Ethylengruppe ($-CH_2CH_2-$), eine Propylengruppe ($-CH(CH_3)CH_2-$), eine Trimethylengruppe ($-CH_2CH_2CH_2-$), eine Butylengruppe ($-CH(CH_2CH_3)CH_2-$), eine Tetramethylengruppe ($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$) usw. Unter diesen Alkylengruppen sind die Ethylengruppe, die Propylengruppe, die Butylengruppe und die Tetramethylengruppe bevorzugter.

[0021] Weiterhin zeigt in der vorstehenden allgemeinen Formel (1) n eine wiederkehrende Zahl (Polymerisationsgrad) der durch OR^3 wiedergegebenen Oxyalkylengruppe an. Das durch die vorstehende allgemeine Formel (1) wiedergegebene Polyalkylenglycol bedeutet hier normalerweise eine Substanz, erhalten als eine Mischung von mehreren Verbindungen mit verschiedenen Zahlen von n . In der vorliegenden Erfindung ist das Molekulargewicht-Zahlenmittel des Polyalkylenglycols 500 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000 und weiter vorzugsweise 600 bis 1500, und n ist eine solche ganze Zahl, dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel des Polyalkylenglycols die vorstehende Bedingung erfüllt. Wenn das Molekulargewicht-Zahlenmittel des Polyalkylenglycols kleiner ist als die vorstehende untere Grenze, neigt die Schmierfähigkeit bei gleichzeitigem Vorliegen des Kohlendioxid-Kältemittels dazu, unzureichend zu werden. Wenn andererseits das Molekulargewicht-Zahlenmittel die vorstehende obere Grenze übersteigt, wird der mischbare Bereich enger, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, so dass die Mischbarkeit mit dem CO_2 -Kältemittel unzureichend wird. Ferner liegt das Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n) des vorstehend genannten Polyalkylenglycols vorzugsweise in einem Bereich von 1,00 bis 1,20. Falls M_w/M_n 1,20 übersteigt, neigt die Mischbarkeit mit dem CO_2 -Kältemittel dazu, unzureichend zu werden.

[0022] Darüber hinaus beträgt in dem durch die vorstehende allgemeine Formel (1) wiedergegebenen Polyalkylenglycol das Verhältnis der Ethylengruppe zu der durch R^3 wiedergegebenen Alkylengruppe vorzugsweise nicht mehr als 80 mol%, weiter vorzugsweise nicht mehr als 60 mol%, noch weiter vorzugsweise nicht mehr als 50 mol% und insbesondere vorzugsweise nicht mehr als 40 mol%. Wenn das Verhältnis der Ethylengruppe zu der durch R^3 wiedergegebenen Alkylengruppe 80 mol% übersteigt, wird das Kältemaschinenöl bei gewöhnlicher Temperatur fest oder sein Fließpunkt neigt dazu, hoch zu werden.

[0023] Die kinematische Viskosität des durch die vorstehende allgemeine Formel (1) wiedergegebenen Polyalkylenglycols bei 100°C muss 5 bis 20 mm^2/s betragen, sie beträgt vorzugsweise 6 bis 18 mm^2/s , weiter vorzugsweise 7 bis 16 mm^2/s und noch weiter vorzugsweise 8 bis 15 mm^2/s . Wenn die kinematische Viskosität bei 100°C weniger als 5 mm^2/s beträgt, wird die Schmierfähigkeit bei gleichzeitigem Vorliegen des CO_2 -Kältemittels unzureichend. Wenn sie andererseits 20 mm^2/s übersteigt, wird der mischbare Bereich eng, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und die Mischbarkeit mit dem CO_2 -Kältemittel wird unzureichend. Die kinematische Viskosität des Polyalkylenglycols bei 40°C, die keiner besonderen Beschränkung unterliegt, solange die kinematische Viskosität bei 100°C die vorstehende Bedingung erfüllt, beträgt vorzugsweise 10 bis 200 mm^2/s und weiter vorzugsweise 20 bis 150 mm^2/s . Wenn die kinematische Viskosität kleiner ist als 10 mm^2/s , neigt die Schmierfähigkeit und die hermetische Abdichtbarkeit des Kompressors zur Abnahme. Wenn sie 200 mm^2/s übersteigt, wird der mischbare Bereich eng, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und die Mischbarkeit mit dem CO_2 -Kältemittel neigt dazu, unzureichend zu werden.

[0024] Der Fließpunkt des durch die vorstehende allgemeine Formel (1) wiedergegebenen Polyalkylenglycols beträgt vorzugsweise nicht mehr als $-10^\circ C$ und weiter vorzugsweise $-20^\circ C$ bis $-50^\circ C$. Wenn das Polyalkylenglycol einen Fließpunkt über $-10^\circ C$ hat, neigt das Kältemaschinenöl dazu, bei niedrigen Temperaturen in dem Kälteumlaufsystem leicht verfestigt zu werden.

[0025] Das gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Polyalkylenglycol kann nach herkömmlicherweise bekannten Verfahren synthetisiert werden (vgl. "Alkylene Oxide polymers", Mitsuta Shibata et al., veröffentlicht am 20. November 1990, Kaibundo), und das durch die vorstehende allgemeine Formel (1) wiedergegebene Polyalkylenglycol kann durch Additionspolymerisation von einem oder mehreren Alkylenoxiden zu mehrwertigem Alkohol mit drei bis zehn Hydroxylgruppen [$R^1-(OH)_m$; R^1 und m haben die gleiche Bedeutung wie R^1 und m , definiert in der vorstehenden allgemeinen Formel (1)] erhalten werden, gefolgt von Veretherung oder Veresterung der endständigen Hydroxylgruppe, falls notwendig. Wenn zwei oder mehrere verschiedene Arten von Alkylenoxiden in dem Herstellungsverfahren des Polyalkylenglycols verwendet werden, kann das resultierende Polyalkylenglycol entweder ein statistisches Copolymer oder ein Blockcopolymer sein; das Blockcopolymer ist

bevorzugt dahingehend, dass es zu einer besseren Oxidationsstabilität neigt; andererseits ist das statistische Copolymer bevorzugt dahingehend, dass es zu einer besseren Fluidität bei niedrigen Temperaturen neigt.

[0026] Bei der Herstellung des durch die vorstehende allgemeine Formel (1) wiedergegebenen Polyalkylenglycols kann eine ungesättigte Gruppe, wie eine Allylgruppe, durch eine Nebenreaktion von Propylenoxid während des Herstellungsverfahrens in Molekülen gebildet werden. Wenn die ungesättigte Gruppe in den Polyalkylenglycolmolekülen gebildet wird, treten leicht die Phänomene der Verschlechterung der thermischen Stabilität von Polyalkylenglycol selbst, des Entstehens von Polymeren unter Bildung von Schlamm und der Erniedrigung der Antioxydationsfähigkeit (oxidationsverhindernde Eigenschaft) auf, wobei Peroxide gebildet werden. Wenn Peroxide gebildet werden, zersetzen sie sich insbesondere unter Bildung von Verbindungen mit einer Carbonylgruppe, und die Verbindungen mit der Carbonylgruppe reagieren weiter mit dem CO₂-Kältemittel unter Bildung von Säureamiden, welche leicht zum Auftreten von Verstopfungen in Kapillaren führen.

[0027] Demgemäß ist in dem gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyalkylenglycol der Grad der Unsättigung, der aus der ungesättigten Gruppe und Ähnlichem stammt, vorzugsweise niedrig; speziell beträgt er vorzugsweise nicht mehr als 0,04 mÄquiv./g, weiter vorzugsweise nicht mehr als 0,03 mÄquiv./g und am bevorzugtesten nicht mehr als 0,02 mÄquiv./g. Der Peroxidwert beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10,0 mÄquiv./kg, weiter vorzugsweise nicht mehr als 5,0 mÄquiv./kg und am bevorzugtesten 1,0 mÄquiv./kg. Weiter beträgt der Carbonylwert vorzugsweise nicht mehr als 100 ppm, bezogen auf das Gewicht, weiter vorzugsweise nicht mehr als 50 ppm, bezogen auf das Gewicht, und am bevorzugtesten nicht mehr als 20 ppm, bezogen auf das Gewicht.

[0028] Der in der vorliegenden Erfindung genannte Grad der Unsättigung, der Peroxidwert und der Carbonylwert sind Werte, die gemessen wurden gemäß Standard Methods for the Analysis of Oil, Fats and Derivatives set by Japan Oil Chemists' Society. Diese werden nämlich wie folgt bestimmt: der Grad der Unsättigung in der vorliegenden Erfindung wird in einer solchen Weise bestimmt, dass eine Probe mit Wijs-Lösung (ICI-Essigsäurelösung) ungesetzt wird, die Lösung in einer dunklen Stelle gehalten wird, danach überschüssiges ICI zu Iod reduziert wird, das Iod mit Natriumthiosulfat titriert wird, um den Iodwert zu berechnen, dieser Iodwert in ein Vinyläquivalent umgewandelt wird, und dieser Wert des Vinyläquivalents (mÄquiv./g) als Grad der Unsättigung bezeichnet wird;

der in der vorliegenden Erfindung genannte Peroxidwert wird in einer solchen Weise bestimmt, dass Kaliumiodid zu einer Probe zugesetzt wird, das erzeugte freie Iod mit Natriumthiosulfat titriert wird, dieses freie Iod in Milliäquivalent pro kg der Probe umgewandelt wird, und dieser reduzierte Wert (mÄquiv./kg) als Peroxidwert bezeichnet wird;

der in der vorliegenden Erfindung genannte Carbonylwert wird in einer solchen Weise bestimmt, dass eine Probe mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt wird, wodurch gefärbte Chinoidionen gebildet werden, die Absorption dieser Probe bei 480 nm gemessen wird, die Absorption in die Carbonylmenge auf der Grundlage einer vorher unter Verwendung von Zimtaldehyd als Bezugsmaterial bestimmten Kalibrierungskurve umgewandelt wird, und der reduzierte Wert (ppm, bezogen auf das Gewicht) als Carbonylwert bezeichnet wird.

[0029] Um das Polyalkylenglycol mit niedrigem Grad der Unsättigung, Peroxidwert und Carbonylwert zu erhalten, beträgt in der vorliegenden Erfindung die Reaktionstemperatur während der Reaktion von Propylenoxid vorzugsweise nicht mehr als 120°C (weiter vorzugsweise nicht mehr als 110°C). Wenn ein Alkalikatalysator während der Herstellung verwendet wird, kann der Grad der Unsättigung durch die Verwendung eines anorganischen Adsorbens, z. B. Aktivkohle, aktivierter Ton, Bentonit, Dolomit, Aluminosilicat oder Ähnliches, verringert werden, um den Alkalikatalysator zu entfernen. Es ist auch möglich, den Anstieg des Peroxidwerts oder des Carbonylwerts zu verhindern, indem der Kontakt mit Sauerstoff minimiert oder indem ein Antioxydans während der Herstellung des Polyalkylenglycols oder während seiner Verwendung zugesetzt wird.

[0030] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Kältemaschinenöl für das CO₂-Kältemittel enthält das Polyalkylenglycol mit der vorstehend genannten Struktur, und es weist ausgezeichnete Eigenschaften derart auf, dass die Fluidität bei niedrigen Temperaturen, die Schmierfähigkeit und die Stabilität ausreichend hoch sind, und dass der mit dem CO₂-Kältemittel mischbare Bereich ausreichend breit ist, selbst bei der einzelnen Verwendung des Polyalkylenglycols. Andere nachstehend genannte Grundöle und Additive können darin eingearbeitet werden, falls dies erwünscht ist. Der Gehalt des in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyalkylenglycols in dem Kältemaschinenöl für das CO₂-Kältemittel unterliegt keinen speziellen Beschränkungen, solange das Öl seine vorstehend genannten ausgezeichneten Eigenschaften nicht verliert. Der Gehalt beträgt vorzugsweise nicht weniger als 50 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Kältemaschinenöls, bevorzugter nicht weniger als 70 Masseprozent, noch bevorzugter nicht weniger als 80 Masseprozent und insbesondere bevorzugt nicht weniger als 90 Masseprozent. Wenn der Gehalt des durch die vorstehende allgemeine Formel (1) wiedergegebenen Polyalkylenglycols kleiner ist als 50 Masseprozent, neigt jede Eigenschaft unter den verschiedenen Eigenschaften, einschließlich der Schmierfähigkeit, der Mischbarkeit mit Kältemittel, der thermischen und chemischen Stabilität usw. des Kältemaschinenöls dazu, ungenügend zu werden.

[0031] In dem in der vorliegenden Erfindung verwendeten Kältemaschinenöl für das CO₂-Kältemittelumfassen spezielle Beispiele von Grundölen, die mit dem vorstehend genannten Polyalkylenglycol verwendet wer-

den können, Grundöle auf Kohlenwasserstoffbasis, wie Mineralöle, Olefinpolymere, Naphthalinverbindungen, Alkylbenzol und Ähnliche, Sauerstoff enthaltende synthetische Öle, wie Ester, Ketone, Polyphenylether, Silicone, Polysiloxane, Perfluorether, Polyvinylether und Polyglycole mit Ausnahme des gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyalkylenglycols usw. Die Sauerstoff enthaltenden synthetischen Öle, die unter den vorstehenden Verbindungen bevorzugt verwendet werden, sind die Polyvinylether und/oder Polyglycole mit Ausnahme des gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyalkylenglycols.

[0032] Wie vorstehend beschrieben, enthält das in der vorliegenden Erfindung verwendete Kältemaschinenöl für das CO₂-Kältemittel das vorstehend genannte Polyalkylenglycol und das Öl auf Basis von Kohlenwasserstoff und/oder das Sauerstoff enthaltende synthetische Öl, wie es erforderlich sein kann, und diese Öle werden hauptsächlich als Grundöle verwendet. Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Kältemaschinenöl für das CO₂-Kältemittel kann in geeigneter Weise ohne Zugabe irgendeines Additivs verwendet werden, es kann aber auch unter Zugabe von verschiedenen nachstehend beschriebenen Additiven verwendet werden, wie es erforderlich sein kann.

[0033] Zur weiteren Erhöhung der Abriebbeständigkeit und des Arbeitswiderstands des in der Erfindung verwendeten Kältemaschinenöls kann es wenigstens einen Typ von Phosphorverbindungen enthalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäureestern, sauren Phosphorsäureestern, Aminsäuren von sauren Phosphorsäureestern, chlorierten Phosphorsäureestern, Phosphorigsäureestern und Phosphorothioaten. Diese Phosphorverbindungen sind Ester von Phosphorsäure, von phosphoriger Säure oder von Phosphorothionsäure mit Alkanolen oder Polyetheralkoholen oder Derivate davon.

[0034] Als spezielle Beispiele der Phosphorsäureester können genannt werden Tributylphosphat, Tripentylphosphat, Trihexylphosphat, Triheptylphosphat, Trioctylphosphat, Trinonylphosphat, Tridecylphosphat, Triundecylphosphat, Tridodecylphosphat, Tritridecylphosphat, Tritetradecylphosphat, Tripentadecylphosphat, Trihexadecylphosphat, Triheptadecylphosphat, Trioctadecylphosphat, Trioctylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Triäthylphenylphosphat, Kresyldiphenylphosphat und Xylenyldiphenylphosphat;

als spezielle Beispiele von sauren Phosphorsäureestern können genannt werden saures Monobutylphosphat, saures Monopentylphosphat, saures Monohexylphosphat, saures Monoheptylphosphat, saures Monooctylphosphat, saures Monononylphosphat, saures Monodecylphosphat, saures Monoundecylphosphat, saures Monododecylphosphat, saures, Monotridecylphosphat, saures Monotetradecylphosphat, saures Monopentadecylphosphat, saures Monohexadecylphosphat, saures Monoheptadecylphosphat, saures Monooctadecylphosphat, saures Monooleylphosphat, saures Dibutylphosphat, saures Dipentylphosphat, saures Dihexylphosphat, saures Diheptylphosphat, saures Dioctylphosphat, saures Dinonylphosphat, saures Didecylphosphat, saures Diundecylphosphat, saures Didodecylphosphat, saures Ditricecylphosphat, saures Ditetradecylphosphat, saures Dipentadecylphosphat, saures Dihexadecylphosphat, saures Diheptadecylphosphat, saures Dioctadecylphosphat und saures Diolelphosphat;

als spezielle Beispiele der Aminsäuren von Phosphorsäureestern können genannt werden Salze der vorstehenden sauren Phosphorsäureester mit Aminen, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Dipentylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Tripentylamin, Trihexylamin, Triheptylamin und Trioctylamin;

als spezielle Beispiele der chlorierten Phosphorsäureester können genannt werden Trisdichlorpropylphosphat, Trischlorethylphosphat, Trischlorphenylphosphat und Polyoxyalkylenbis[di(chloralkyl)]phosphat;

als spezielle Beispiele der Phosphorigsäureester können genannt werden Dibutylphosphit, Dipentylphosphit, Dihexylphosphit, Diheptylphosphit, Dioctylphosphit, Dinonylphosphit, Didecylphosphit, Diundecylphosphit, Didodecylphosphit, Diolelphosphit, Diphenylphosphit, Dikresylphosphit, Tributylphosphit, Tripentylphosphit, Trihexylphosphit, Triheptylphosphit, Trioctylphosphit, Trinonylphosphit, Tridecylphosphit, Triundecylphosphit, Tridodecylphosphit, Triolelphosphit, Triphenylphosphit und Trikresylphosphit; und

als spezielle Beispiele der Phosphorothioate können genannt werden Tributylphosphorothioat, Tripentylphosphorothioat, Trihexylphosphorothioat, Triheptylphosphorothioat, Trioctylphosphorothioat, Trinonylphosphorothioat, Tridecylphosphorothioat, Triundecylphosphorothioat, Tridodecylphosphorothioat, Tritridecylphosphorothioat, Tritetradecylphosphorothioat, Tripentadecylphosphorothioat, Trihexadecylphosphorothioat, Triheptadecylphosphorothioat, Trioctadecylphosphorothioat, Trioctylphosphorothioat, Triphenylphosphorothioat, Trikresylphosphorothioat, Triäthylphenylphosphorothioat, Kresyldiphenylphosphorothioat, Xylenyldiphenylphosphorothioat, Tris(n-propylphenyl)phosphorothioat, Tris(isopropylphenyl)phosphorothioat, Tris(n-butylphenyl)phosphorothioat, Tris(isobutylphenyl)phosphorothioat, Tris(s-butylphenyl)phosphorothioat und Tris-butylphenyl)phosphorothioat.

[0035] Wenn diese Phosphorverbindungen zu dem in der Erfindung verwendeten Kältemaschinenöl zugesetzt werden, unterliegen sie keinen besonderen Beschränkungen bezüglich ihres Gehalts, aber es ist normalerweise wünschenswert, die Phosphorverbindungen in einer solchen Menge zuzusetzen, dass ihr Gehalt 0,01 bis 10,0 Masseprozent und bevorzugter 0,02 bis 5,0 Masseprozent beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge des Kältemaschinenöls (d. h. bezogen auf die Gesamtmenge des Grundöls und sämtlicher eingearbeiteter Ad-

ditive).

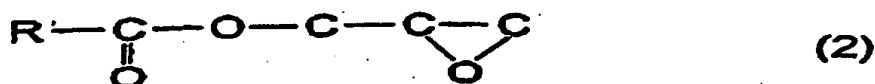
[0036] Zur weiteren Verbesserung der Wärmestabilität und der hydrolytischen Stabilität des in der Erfindung verwendeten Kältemaschinenöls enthält das Öl zusätzlich vorzugsweise wenigstens eine Epoxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (1) Phenylglycidyletherepoxyverbindungen,
- (2) Alkylglycidyletherepoxyverbindungen,
- (3) Glycidylesterepoxyverbindungen,
- (4) Allyloxiranverbindungen,
- (5) Alkyloxiranverbindungen,
- (6) alicyclischen Epoxyverbindungen,
- (7) epoxidierten Fettsäuremonoestern und
- (8) epoxidierten pflanzlichen Ölen.

[0037] Spezielle Beispiele von (1) Phenylglycidyletherepoxyverbindungen umfassen Phenylglycidylether und Alkylphenylglycidylether. Die Alkylphenylglycidylether können hier 1–3 Alkylgruppen mit 1–13 Kohlenstoffatomen haben, unter denen bevorzugte Beispiele solche mit einer Alkylgruppe mit 4–10 Kohlenstoffatomen umfassen, wie n-Butylphenylglycidylether, i-Butylphenylglycidylether, sec-Butylphenylglycidylether, tert-Butylphenylglycidylether, Pentylphenylglycidylether, Hexylphenylglycidylether, Heptylphenylglycidylether, Octylphenylglycidylether, Nonylphenylglycidylether und Decylphenylglycidylether.

[0038] Spezielle Beispiele von (2) Alkylglycidyletherepoxyverbindungen umfassen Decylglycidylether, Undecylglycidylether, Dodecylglycidylether, Tridecylglycidylether, Tetradecylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Neopentylglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Pentaerythritetraglycidylether, 1,6-Hexandiolglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Polyalkylenglycolmonoglycidylether und Polyalkylenglycoldiglycidylether.

[0039] Spezielle Beispiele von (3) Glycidylesterepoxyverbindungen umfassen Verbindungen, die durch die folgende allgemeine Formel (2) wiedergegeben werden:



worin R eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.

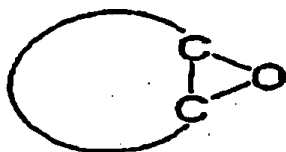
[0040] In der obigen Formel (2) bedeutet R eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, und als solche Kohlenwasserstoffgruppen können Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkylcycloalkylgruppen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkylarylgruppen mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen und Arylalkylgruppen mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen genannt werden. Unter diesen sind Alkylgruppen mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen und Alkylphenylgruppen mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

[0041] Spezielle bevorzugte Beispiele unter den Glycidylesterepoxyverbindungen umfassen Glycidyl-2,2-dimethyloctanoat, Glycidylbenzoat, Glycidyl-tert-butylbenzoat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Ähnliche.

[0042] Spezielle Beispiele von (4) Allyloxiranverbindungen umfassen 1,2-Epoxytolyl und Alkyl-1,2-epoxytolyl.

[0043] Spezielle Beispiele von (5) Alkyloxiranverbindungen umfassen 1,2-Epoxybutan, 1,2-Epoxypentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxynonan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, 1,2-Epoxytridecan, 1,2-Epoxytetradecan, 1,2-Epoxypentadecan, 1,2-Epoxyhexadecan, 1,2-Epoxyheptadecan, 1,1,2-Epoxyoctadecan, 2-Epoxyonadecan und 1,2-Epoxyeicosan.

[0044] Als (6) alicyclische Epoxyverbindungen können Verbindungen genannt werden, worin Kohlenstoffatome, welche die Epoxygruppe aufbauen, indirekter Teil des Alicyclus sind, wie Verbindungen, die durch die folgende allgemeine Formel (3) wiedergegeben werden:



[0045] Spezielle Beispiele der alicyclischen Epoxyverbindungen umfassen 1,2-Epoxycyclohexan, 1,2-Epoxycyclopentan, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat, Exo-2,3-epoxynorbornan, Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat, 2-(7-Oxabicyc-

- lo[4.1.0]hept-3-yl)spiro(1,3-dioxan-5,3'-[7]oxabicyclo[4.1.0]heptan, 4-(1'-Methylepoxyethyl)-1,2-epoxy-2-methylcyclohexan und 4-Epoxyethyl-1,2-epoxycyclohexan.
- [0046] Spezielle Beispiele von (7) epoxidierten Fettsäuremonoestern umfassen Ester von epoxidierten Fettsäuren mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen und Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Phenolen oder Alkylphenolen. Besonders bevorzugt zur Verwendung sind Butyl-, Hexyl-, Benzyl-, Cyclohexyl-, Methoxyethyl-, Octyl-, Phenyl- und Butylphenylester von Epoxystearinsäure.
- [0047] Spezielle Beispiele von (8) epoxidierten pflanzlichen Ölen umfassen Epoxyverbindungen von pflanzlichen Ölen, wie Sojabohnenöl, Leinsamenöl und Baumwollsaamenöl.
- [0048] Unter diesen Epoxyverbindungen sind Phenylglycidyletherepoxyverbindungen, Glycidylesterepoxyverbindungen, alicyclische Epoxyverbindungen und epoxidierte Fettsäuremonoester für weiter verbesserte Wärmestabilität und hydrolytische Stabilität bevorzugt, wobei Glycidylesterepoxyverbindungen und alicyclische Epoxyverbindungen noch bevorzugter sind.
- [0049] Wenn diese Epoxyverbindungen in das in der Erfindung verwendete Kältemaschinenöl für CO₂-Kältemittel eingearbeitet werden, bestehen keine besonderen Beschränkungen bezüglich ihres Zugabegehalts, sondern die Epoxyverbindung wird gewöhnlich auf einen Gehalt von 0,1 bis 5,0 Masseprozent oder mehr, vorzugsweise 0,2 bis 2,0 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Kältemaschinenöls (die Gesamtmenge des Grundöls und sämtlicher eingearbeiteter Additive) zugesetzt.
- [0050] Zwei oder mehrere verschiedene Typen der vorstehenden Phosphorverbindungen und Epoxyverbindungen können natürlich in Kombination verwendet werden.
- [0051] Um die Leistung weiter zu verbessern, können in das in der Erfindung verwendete Kältemaschinenöl für das CO₂-Kältemittel bisher bekannte Additive für Kältemaschinenöle, wie erforderlich, eingearbeitet werden, z. B. Antioxidanzien vom Phenoltyp, wie Di-tert-butyl-p-kresol und Bisphenol A, Antioxidanzien vom Aminotyp, wie Phenyl- α -naphthylamin und N,N-Di(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, Verschleißbeständigkeitsmittel, wie Zinkdithiophosphat, Mittel für extrem hohen Druck, wie chloriertes Paraffin und Schwefelverbindungen, Öligkeitsverbesserer, wie Fettsäuren, Antischaummittel, wie Silicontypen, Metallinaktivatoren, wie Benzotriazol, den Viskositätsindex verbessernde Mittel, Fließpunktniedriger, Detergens-Dispersionsmittel und Ähnliche, entweder allein oder in Kombination von mehr als einem Typ. Die Gesamtmenge der Additive unterliegt keiner besonderen Beschränkung, aber ihr Gehalt beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 Masseprozent und weiter vorzugsweise nicht mehr als 5 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Kältemaschinenöls (d.h. die Gesamtmenge des Grundöls und sämtlicher eingearbeiteter Additive).
- [0052] Es bestehen keine speziellen Beschränkungen bezüglich der kinematischen Viskosität des in der vorliegenden Erfindung verwendeten Kältemaschinenöls für das CO₂-Kältemittel, aber die kinematische Viskosität des Kältemaschinenöls bei 40°C beträgt vorzugsweise 10 bis 200 mm²/s oder mehr, vorzugsweise 20 bis 150 mm²/s. Wenn die kinematische Viskosität bei 40°C kleiner ist als 10 mm²/s, neigt die Schmierfähigkeit und die hermetische Abdichtbarkeit des Kompressors zur Abnahme. Wenn die kinematische Viskosität bei 40°C 200 mm²/s übersteigt, wird der mischbare Bereich eng, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und die Mischbarkeit mit dem Kohlendioxid-Kältemittel neigt dazu, unzureichend zu werden. Andererseits beträgt die kinematische Viskosität des in der Erfindung verwendeten Kältemaschinenöls für das CO₂-Kältemittel bei 100°C vorzugsweise 5 bis 20 mm²/s. und weiter vorzugsweise 6 bis 18 mm²/s. Wenn die kinematische Viskosität bei 100°C kleiner ist als 5 mm²/s, neigen die Schmierfähigkeit und die hermetische Abdichtbarkeit des Kompressors zur Verschlechterung. Wenn die kinematische Viskosität bei 100°C 20 mm²/s übersteigt, wird der mischbare Bereich eng, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und die Mischbarkeit mit dem Kohlendioxid-Kältemittel neigt dazu, unzureichend zu werden.
- [0053] In dem Kältemittelumlaufsystem muss der Gehalt von in das System eingemischten Wassers so niedrig wie möglich gehalten werden, und in dieser Hinsicht beträgt der Feuchtigkeitsgehalt des in der vorliegenden Erfindung verwendeten Kältemaschinenöls vorzugsweise nicht mehr als 500 ppm, weiter vorzugsweise nicht mehr als 200 ppm und noch weiter vorzugsweise nicht mehr als 100 ppm, Da das Polyalkylenglycol eine relativ hohe Hygroskopizität hat, ist es im Allgemeinen bevorzugt, den Feuchtigkeitsgehalt beim Einführen des in der Erfindung verwendeten Kältemaschinenöls für das CO₂-Kältemittel in das Kältemittelumlaufsystem genau zu beachten.
- [0054] Das gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Kältemaschinenöl für das CO₂-Kältemittel, welches die vorstehende Struktur hat, wird als eine Fluidzusammensetzung einer Mischung mit dem CO₂-Kältemittel in den Kältemaschinen für das CO₂-Kältemittel verwendet. Die Fluidzusammensetzung für Kältemaschinen der vorliegenden Erfindung enthält nämlich das vorstehende, gemäß der Erfindung verwendete Kältemaschinenöl für das CO₂-Kältemittel und das CO₂-Kältemittel. Es bestehen keine speziellen Beschränkungen bezüglich des Mischungsverhältnisses des Kältemaschinenöls und des Kältemittels in der Fluidzusammensetzung für Kältemaschinen der vorliegenden Erfindung, das Mischungsverhältnis des Kältemaschinenöls zu 100 Gewichtsteilen des Kältemittels beträgt aber vorzugsweise 1 bis 500 Gewichtsteile und weiter vorzugsweise 2 bis 400 Gewichtsteile.
- [0055] Die Fluidzusammensetzung für die Kältemaschinen der vorliegenden Erfindung enthält das CO₂-Käl-

temittel, wie vorstehend beschrieben, kann aber weiter ein anderes Kältemittel, z. B. Fluorkohlenwasserstoff (HFC), Kohlenwasserstoff, Ammoniak usw., enthalten.

[0056] Als Fluorkohlenwasserstoff-Kältemittel können diejenigen genannt werden, die 1 bis 3 und vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthalten. Spezielle Beispiele umfassen Difluormethan (HFC-32), Trifluormethan (HFC-23), Pentafluorethan (HFC-125), 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134), 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a), 1,1,1-Trifluorethan (HFC-143a), 1,1-Difluorethan (HFC-152a) und Mischungen von zwei oder mehreren Arten davon. Das Kältemittel wird optional entsprechend der beabsichtigten Verwendung und der erforderlichen Leistung ausgewählt, und als bevorzugte Beispiele können genannt werden HFC-32 allein, HFC-23 allein, HFC-134a allein, HFC-125 allein, eine Mischung von HFC-134a/HFC-32 = 60–80 Masseprozent/40–20 Masseprozent, eine Mischung von HFC-32/HFC-125 = 40–70 Masseprozent/60–30 Masseprozent, eine Mischung von HFC-125/HFC-143a = 40–60 Masseprozent/60–40 Masseprozent, eine Mischung von HFC-134a/HFC-32/HFC-125 = 60 Masseprozent/30 Masseprozent/10 Masseprozent, eine Mischung von HFC-134a/HFC-32/HFC-125 = 40–70 Masseprozent/15–35 Masseprozent/5–40 Masseprozent und eine Mischung von HFC-125/HFC-134a/HFC-143a = 35–55 Masseprozent/1–15 Masseprozent/40–60 Masseprozent. Spezifischere Beispiele umfassen eine Mischung von HFC-134a/HFC-32 = 70/30 Masseprozent, eine Mischung von HFC-32/HFC-125 = 60/40 Masseprozent, eine Mischung von HFC-32/HFC-125 = 50/50 Masseprozent (R410A), eine Mischung von HFC-32/HFC-125 = 45/55 Masseprozent (R410B), eine Mischung von HFC-125/HFC-143a = 50/50 Masseprozent (R507C), eine Mischung von HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 30/10/60 Masseprozent, eine Mischung von HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 23/25/52 Masseprozent (R407), eine Mischung von HFC-32/HFC-125/HFC-134a = 25/15/60 Masseprozent (R407E) und eine Mischung von HFC-125/HFC-134a/HFC-143a = 44/4/52 Masseprozent (R404A).

[0057] Die Kohlenwasserstoff-Kältemittel sind vorzugsweise Gase bei 25°C unter 1 atm. Speziellumfassen sie Alkane, Cycloalkane und Alkene mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon. Spezielle Beispiele solcher Kohlenwasserstoff-Kältemittel umfassen Methan, Ethylen, Ethan, Propylen, Propan, Cyclopropan, Butan, Isobutan, Cyclobutan, Methylcyclopropan und Mischungen von zwei oder mehreren dieser Verbindungen. Propan, Butan, Isobutan und Mischungen von wenigstens zwei Arten sind unter diesen bevorzugt.

[0058] Es bestehen keine speziellen Beschränkungen bezüglich des Mischungsverhältnisses von Kohlendioxid und Fluorkohlenwasserstoff und/oder Kohlenwasserstoff, die Gesamtmenge von Fluorkohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoff zu 100 Gewichtsteilen Kohlendioxid beträgt aber vorzugsweise 1 bis 200 Gewichtsteile und weiter vorzugsweise 10 bis 100 Gewichtsteile.

[0059] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Kältemaschinenöl erfüllt sämtliche Leistungserfordernisse der Schmierfähigkeit, der Mischbarkeit mit dem Kältemittel, der Fluidität bei niedriger Temperatur, der Stabilität usw. in einem guten Gleichgewicht und kann in geeigneter Weise in Kältemaschinen oder Wärmepumpen mit sich hin- und herbewegenden oder rotierenden, offenen oder hermetisch verschlossenen Kompressoren verwendet werden. Die vorstehenden Kältemaschinen umfassen spezieller Automobilklimaanlagen, Entfeuchter, Gefrierapparate, Gefrier- und Kühlhäuser, Verkaufsautomaten, Schaukästen, Kühlapparate in chemischen Anlagen, Klimaanlagen für Wohnbereiche, Wärmepumpen für die Lieferung von heißem Wasser usw.

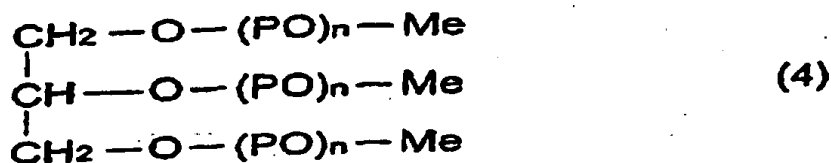
Beispiele

[0060] Die vorliegende Erfindung wird spezieller auf der Grundlage von Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben.

Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

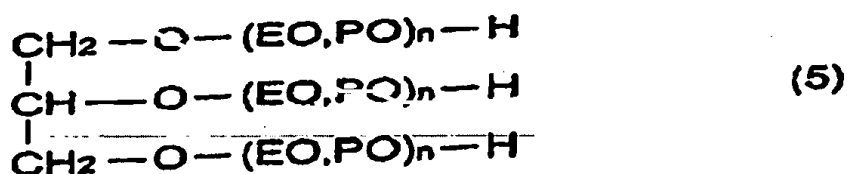
[0061] In den Beispielen 1 bis 6 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 4 wurden Probeöle unter Verwendung von Grundölen 1 bis 10 hergestellt, welche die durch die folgenden Formeln (4) bis (13) wiedergegebenen Strukturen haben. Die kinematischen Viskositäten, die Fließpunkte und die Gesamtsäurewerte der erhaltenen Probeöle sind in der Tabelle 1 gezeigt. In den folgenden Formeln (4) bis (13) bedeutet EO eine Oxyethylengruppe, PO eine Oxypropylengruppe, Me eine Methylgruppe und Ac eine Acetylgruppe. Ferner bedeutet -(EO, PO)- eine Polyoxyalkylengruppe, hergestellt durch statistische Copolymerisation von Ethylenoxid mit Propylenoxid.

Grundöl 1:



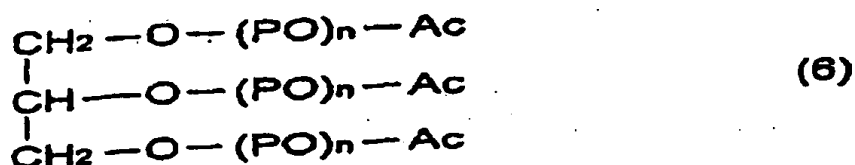
[0062] [Molekulargewicht-Zahlenmittel: 1000, Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n): 1,1, Anteil von Oxyethylengruppen unter sämtlichen Oxyalkylen-
gruppen: 0 mol%]

Grundöl 2:



[0063] [Molekulargewicht-Zahlenmittel: 1400, Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n): 1,1, Anteil von Oxyethylengruppen unter sämtlichen Oxyalkylen-
gruppen: 40 mol%]

Grundöl 3:



[0064] [Molekulargewicht-Zahlenmittel: 1000, Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n): 1,1, Anteil von Oxyethylengruppen unter sämtlichen Oxyalkylen-
gruppen: 0 mol%]

Grundöl 4:

[0065]



[0066] [Molekulargewicht-Zahlenmittel: 1000, Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n): 1,1, Anteil von Oxyethylengruppen unter sämtlichen Oxyalkylen-
gruppen: 0 mol%]

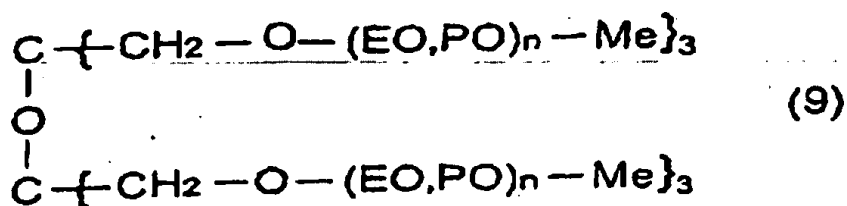
Grundöl 5:

[0067]



[0068] [Molekulargewicht-Zahlenmittel: 1000, Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n): 1,1, Anteil von Oxyethylengruppen unter sämtlichen Oxyalkylen-
gruppen: 40 mol%]

Grundöl 6:



[0069] [Molekulargewicht-Zahlenmittel: 1200, Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n): 1,1, Anteil von Oxyethylengruppen unter sämtlichen Oxyalkylen-
gruppen: 0 mol%]

[0070] Grundöl 7:



[0071] [Molekulargewicht-Zahlenmittel: 1200, Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n): 1,1, Anteil von Oxyethylengruppen unter sämtlichen Oxyalkylen-
gruppen: 0 mol%]

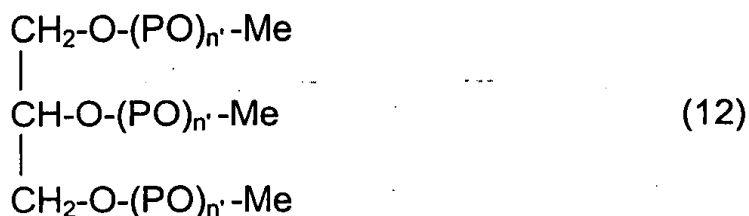
Grundöl 8:

[0072]



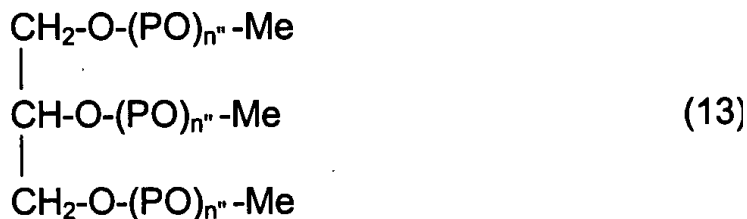
[0073] [Molekulargewicht-Zahlenmittel: 1200, Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n): 1,1, Anteil von Oxyethylengruppen unter sämtlichen Oxyalkylen-
gruppen: 0 mol%]

Grundöl 9:



[0074] [Molekulargewicht-Zahlenmittel: 400, Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n): 1,1, Anteil von Oxyethylengruppen unter sämtlichen Oxyalkylen-
gruppen: 0 mol%]

Grundöl 10:



[0075] [Molekulargewicht-Zahlenmittel: 2000, Verhältnis (M_w/M_n) des Molekulargewicht-Gewichtsmittels (M_w) zu dem Molekulargewicht-Zahlenmittel (M_n): 1,1, Anteil von Oxyethylengruppen unter sämtlichen Oxyalkylen-
gruppen: 0 mol%]

[0076] Die folgenden Prüfungen wurden dann unter Verwendung von jedem der Probeöle, der Beispiele 1–6 und der Vergleichsbeispiele 1–4 durchgeführt.

(Kältemittel-Mischbarkeitsprüfung)

[0077] Gemäß dem "Kältemittel-Mischbarkeitsprüfverfahren" von JIS-K-2211 "Kältemaschinenöle" wurde das CO₂-Kältemittel mit jedem Probeöl so vermischt, dass das Probeöl in den in Tabelle 1 angegebenen Mischraten in Mischungen des Probeöls und des CO₂-Kältemittels vermischt wurde, und so dass die Gesamtmenge jeder Mischung 3 g betrug, und jede Mischung wurde geprüft, um zu bestimmen, ob das Kältemittel und das Probeöl bei -30°C mischbar waren oder eine Trennung eintrat. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

(Stabilitätsprüfung unter Kältemittelatmosphäre)

[0078] Ein Autoklav wurde mit 50 g jedes Probeöls, 10 g des Kohlendioxid-Kältemittels und einem Katalysator (Eisendrähte, Aluminiumdrähte und Kupferdrähte von 1,6 mm Ø × 50 mm, jeweils drei Stück) beaufschlagt und verschlossen, danach auf 175°C erhitzt und dann zwei Wochen stehen gelassen. Danach wurde das Kohlendioxid aus dem Probeöl entfernt, das Aussehen des Probeöls und das Aussehen des Katalysators wurden festgestellt, und der Gesamtsäurewert des Probeöls wurde gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

(Schmierfähigkeitsprüfung)

[0079] Gemäß ASTM D 3233 wurde, während das CO₂-Kühlmittel mit einer Fließgeschwindigkeit von 10 l/h in 60 g jedes Probeöls eingeführt wurde, ein Einlaufbetrieb unter der Last von 250 lb unter Temperaturbedingungen des Probeöls von 50°C fünf Minuten durchgeführt, und danach wurde die brennende Last gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

TABELLE 1

Grundöl	kinematische Viskosität [mm ² /s]	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
		Grundöl 1	Grundöl 2	Grundöl 3	Grundöl 4	Grundöl 5	Grundöl 6	Grundöl 7	Grundöl 8	Grundöl 9	Grundöl 10
	40°C	52,1	85,2	53,5	55,8	46,9	39,4	52,5	48,5	16,2	131,5
	100°C	10,0	15,0	10,2	10,5	9,8	8,6	10,0	10,0	4,0	22,0
Fließpunkt [°C]		<-45	<-45	<-45	<-45	<-45	<-45	<-45	<-45	<-45	<-45
Gesamtsäurewert [mg KOH/g]		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mischbarkeit	10 Gew.-%	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	trennen sich
	15 Gew.-%	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	trennen sich	trennen sich	mischbar	trennen sich
	20 Gew.-%	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	trennen sich	trennen sich	mischbar	trennen sich
	30 Gew.-%	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	trennen sich	trennen sich	mischbar	trennen sich
	50 Gew.-%	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	trennen sich
Stabilität	60 Gew.-%	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar	mischbar
	Aussehen des Öls	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung
	Aussehen des Katalysators	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung	keine Änderung
	Gesamtsäurewert [mg KOH/g]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	brennende Last [lb]	850	900	800	850	950	800	900	950	600	950
Schmierfähigkeit											

[0080] Wie aus den in der Tabelle 1 gezeigten Ergebnissen ersichtlich ist, wurde bestätigt, dass die Probeöle der Beispiele 1 bis 6, wenn sie zusammen mit dem CO₂-Kältemittel verwendet wurden, ausgezeichnet in sämtlichen Eigenschaften der Schmierfähigkeit der Fluidität bei niedriger Temperatur und der Stabilität in einem gu-

ten Gleichgewicht waren und einen zufriedenstellend breiten mischbaren Bereich bei niedriger Temperatur (-30°C) hatten.

[0081] Im Gegensatz dazu waren die Probeöle der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 unter Verwendung von Polyalkylenglycolverbindungen mit Ausnahme der gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyalkylenglycole, wenn sie zusammen mit dem CO_2 -Kältemittel verwendet wurden, unbefriedigend hinsichtlich der Mischbarkeit mit dem Kältemittel und der Schmierfähigkeit.

[0082] Wie vorstehend beschrieben, stellt die vorliegende Erfindung eine Fluidzusammensetzung bereit, enthaltend das Kältemaschinenöl für das Kohlendioxid-Kältemittel, das eine zufriedenstellend hohe Fluidität bei niedrigen Temperaturen, Schmierfähigkeit und Stabilität aufweist und einen zufriedenstellend weiten mischbaren Bereich mit dem CO_2 -Kältemittel hat.

Patentansprüche

1. Fluidzusammensetzung für Kältemaschinen, wobei die Zusammensetzung (i) ein Kältemaschinenöl, das ein Polyalkylenglycol umfasst, das durch die folgende allgemeine Formel (1) wiedergegeben wird:



wobei R^1 einen Rest bedeutet, der durch Entfernen von m Hydroxylgruppen von einer organischen Verbindung mit drei bis zehn Hydroxylgruppen erhalten wird, R^2 Wasserstoff, eine Alkylengruppe mit einem bis fünf Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe mit einem bis fünf Kohlenstoffatomen bedeutet, R^3 eine Alkylengruppe mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen bedeutet, m eine ganze Zahl von drei bis zehn bedeutet und n eine solche ganze Zahl bedeutet, dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel des durch die Formel (1) wiedergegebenen Polyalkylenglycols 500 bis 3000 beträgt, wobei die kinematische Viskosität des Polyalkylenglycols bei 100°C 5–20 mm^2/s beträgt, und (ii) Kohlendioxid als Kältemittel umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen