



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103733003 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201280039535. 9

(22) 申请日 2012. 06. 18

(30) 优先权数据

2011-217497 2011. 09. 30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/065516 2012. 06. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/046822 JA 2013. 04. 04

(73) 专利权人 日立空调・家用电器株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 太田亮 井关崇 荒木邦成

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 吴宗颐

(51) Int. Cl.

F25B 1/00(2006. 01)

C09K 5/04(2006. 01)

C10M 105/18(2006. 01)

C10M 105/32(2006. 01)

C10M 129/74(2006. 01)

C10N 20/00(2006. 01)

C10N 20/02(2006. 01)

C10N 30/00(2006. 01)

C10N 30/06(2006. 01)

C10N 40/30(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1074452 C , 2001. 11. 07,

EP 1253184 A1 , 2002. 10. 30,

JP H1129786 A , 1999. 02. 02,

WO 9606839 A1 , 1996. 03. 07,

WO 9836040 A1 , 1998. 08. 20,

审查员 李冬

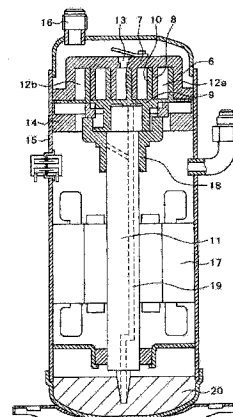
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

制冷空调用压缩机和制冷空调装置

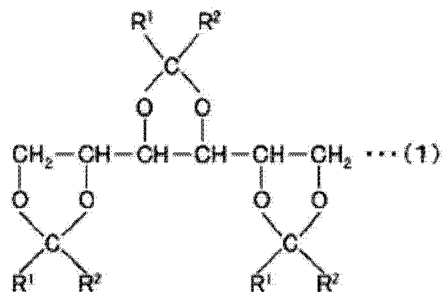
(57) 摘要

本发明提供提高使用二氟甲烷(HFC32)作为制冷剂的制冷空调用压缩机的耐磨性,提高长期可靠性,同时实现使用该压缩机的制冷空调设备的高效化。本发明提供一种制冷空调用压缩机,其具备具有滑动部的制冷剂压缩部,封入有作为制冷剂的二氟甲烷以及冷冻机油,其中,所述冷冻机油在40℃的运动粘度为40~100mm²/s,所述冷冻机油为环状缩酮化合物或环状缩醛化合物,制冷剂 and 冷冻机油的低温侧临界溶解温度为-10℃以下。

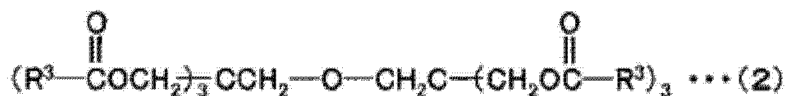


1. 制冷空调用压缩机, 具备具有滑动部的制冷剂压缩部, 封入有作为制冷剂的二氟甲烷以及冷冻机油, 其特征在于,

所述冷冻机油含有: 由下述化学式 (1) 表示的 40°C 的运动粘度为 $40 \sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ 的化合物构成的基础油、以及由下述化学式 (2) 表示的附加多元醇酯油, 所述附加多元醇酯油的组成为 $1 \sim 10$ 重量%,



式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^2$ 表示氢或碳数 $1 \sim 3$ 的烷基,



式中, R^3 表示碳数 $7 \sim 9$ 的烷基。

2. 权利要求 1 所述的制冷空调用压缩机, 其特征在于, 所述冷冻机油为环状缩酮化合物或环状缩醛化合物。

3. 权利要求 1 或 2 所述的制冷空调用压缩机, 其特征在于, 所述制冷剂和冷冻机油的低温侧临界溶解温度为 -10°C 以下。

4. 制冷空调装置, 其特征在于, 使用权利要求 $1 \sim 3$ 任一项所述的制冷空调用压缩机。

制冷空调用压缩机和制冷空调装置

技术领域

[0001] 本发明涉及采用热泵循环的制冷空调用压缩机和制冷空调装置。

背景技术

[0002] 在制冷空调设备领域,为了保护地球环境,正在积极研究破坏臭氧层物质的制冷剂或保温材料中一直使用的 CFC (氯氟烃) 或 HCFC (氢氯氟烃) 的替代、以及作为全球变暖对策的高效化、和制冷剂中一直使用的 HFC (氢氟烷) 的替代。

[0003] 作为破坏臭氧层的物质的 CFC 或 HCFC 的替代,以不破坏臭氧层、毒性和可燃性低、以及能够确保效率为着眼点,进行制冷剂和保温材料的选择以及设备开发。其结果,在电冰箱的保温材料中,作为发泡剂,按照 HCFC141b、环戊烷的顺序代替 CFC11,目前正在向与真空保温材料的并用过渡。

[0004] 作为制冷剂,在电冰箱和汽车空调中,按照 HFC134a[GWP (全球变暖潜能值) = 1430] 的顺序代替 CFC12,在室内空调机和组合式空调机中,用 R410A[HFC32/HFC125(50/50 重量%) 混合物;GWP = 2088] 代替 HCFC22。

[0005] 但是,1997 年在日本京都召开的气候变动框架条约第 3 次缔约国会议(COP3)中,将 HFC 排放量作为温室效果气体(换算为 CO₂) 进行限制,因此,推动了 HFC 的削减。

[0006] 因此,在家用电冰箱中,制冷剂的封入量少,判断能够在制造上使用可燃性制冷剂,用可燃性 R600a(异丁烷;GWP = 3)代替 HFC134a。另外,由于舆论的高涨,目前,还正在着眼于汽车空调用 HFC134a 以及室内空调机和组合式空调机用 R410A。另外,在商用电冰箱中,制冷剂的封入量多,从封入可燃性制冷剂时的风险出发,目前依然使用的是 HFC134a。

[0007] 现实中,2001 年施行的家电回收法(特定家用电器再商品化法)和 2003 年施行的汽车回收法(关于废弃汽车的再资源化等的法律)使设备的回收变成义务,回收并处理作为制冷剂使用的 HFC 等,因此,减少了 HFC 等直接排放到大气中的排放量。但是,EU (欧盟)在 2006 年指令(Directive,2006/40/EC)中,从 2011 年 1 月上市起,禁止汽车空调用制冷剂使用 GWP > 150 的制冷剂。受此影响,汽车空调行业做出了各种反应,担心室内空调机中也早晚限制使用 R410A。根据上述 EU 指令,2011 年还有可能做出将固定型空调列入限制范围内的调整,正在加速进行代替制冷剂的研究。

[0008] 作为这样的替代型制冷剂,从具有与 HFC134a 同等的热物理性,低 GWP、低毒性、低可燃性等理由考虑,候补的有 2,3,3,3-四氟丙烯(HF01234yf (氢氟烯烃)(GWP = 4)、1,3,3,3-四氟丙烯(HF01234ze)(GWP = 10)或二氟甲烷(HFC32)的单独的制冷剂、或者它们的混合的制冷剂。作为与 2,3,3,3-四氟丙烯混合的制冷剂,主要为二氟甲烷(HFC32)。

[0009] 另外,根据低可燃性所允许的 GWP,也可以考虑混合 HFC134a 和 HFC125。

[0010] 作为其它制冷剂,可举出丙烷、丙烯等碳氢化合物、和氟乙烷(HFC161)、二氟乙烷(HFC152a)等低 GWP 的氢氟烷。这些候补的制冷剂中,考虑到可燃性、制冷制热能力、非共沸制冷剂温度梯度引起的设备效率下降、易操作性、制冷剂成本、以及基于所述制冷剂物性的设备的变更(开发)等,最优选二氟甲烷(HFC32),当务之急是开发使用该制冷剂的室内空调

机、组合式空调机。

[0011] 作为二氟甲烷制冷剂用冷冻机油,专利文献 1 和专利文献 2 公开了对二氟甲烷显示出相溶性的多元醇酯油。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献 1 :日本特开 2010-235960 号公报

[0015] 专利文献 2 :日本特开 2002-129178 号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的课题

[0017] 在组合式空调机和多联式空调机中,构成循环的配管长,每台空调的制冷剂的封入量多,因此,难以使用高可燃性的制冷剂。另外,由于配管长,因此,需要使用与制冷剂的相溶性良好的冷冻机油。

[0018] 另外,冷冻机油用于密闭型电动压缩机,发挥对其滑动部进行润滑、密封、冷却等的作用。制冷空调用冷冻机油的最重要的特性是与制冷剂的相溶性,若配置于室外机的压缩机内发生液态制冷剂和冷冻机油的两层分离,则分离的液态制冷剂向各滑动部供给,可能引起润滑不良。另外,在压缩机运转中,由于机械作用,冷冻机油变成雾状,向循环侧排出,当相溶性差时,冷冻机油滞留在循环的低温部,向压缩机的回油量减少。特别是,在组合式空调机和多联式空调机中,构成循环的配管长,因此需要使用与制冷剂的相溶性良好的冷冻机油。

[0019] 在专利文献 1、2 中,作为冷冻机油,提出了对二氟甲烷显示出相溶性的多元醇酯油,但是为了确保制冷空调用压缩机的长期可靠性和回油特性,与二氟甲烷的相溶性依然不够充分,要求使用相溶性更好的冷冻机油。

[0020] 这样,由于现有的冷冻机油与二氟甲烷的相溶性不充分,可能引起润滑不良,特别是不适用于构成循环的配管长的组合式空调机和多联式空调机。

[0021] 本发明的目的在于,提高使用二氟甲烷(HFC32)作为制冷剂的制冷空调用压缩机的耐磨性,提高长期可靠性,同时实现使用该压缩机的制冷空调设备的高效化。

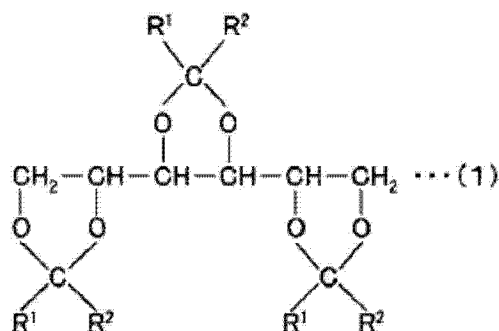
[0022] 解决课题的手段

[0023] 本发明是一种制冷空调用压缩机,其具备具有滑动部的制冷剂压缩部,封入有作为制冷剂的二氟甲烷以及冷冻机油,其特征在于,

[0024] 所述冷冻机油含有 40℃ 的运动粘度为 40 ~ 100mm²/s (秒) 的、由下述化学式(1)表示的化合物(式中, R¹ ~ R² 表示氢或碳数 1 ~ 3 的烷基)作为基础油。

[0025] [化 1]

[0026]

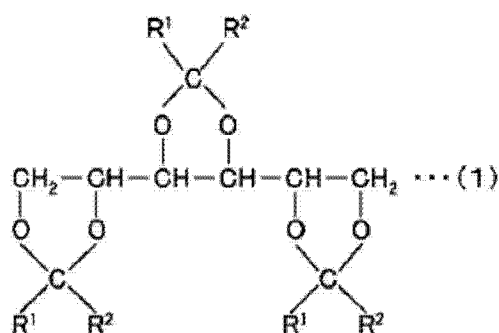


[0027] 本发明是一种制冷空调用压缩机,其具备具有滑动部的制冷剂压缩部,封入有作为制冷剂的二氟甲烷以及冷冻机油,其特征在于,

[0028] 所述冷冻机油含有:由下述化学式(1)表示的 40℃的运动粘度为 40 ~ 100mm²/s 的化合物(式中,R¹~ R²表示氢或碳数 1 ~ 3 的烷基)构成的基础油、以及由下述化学式(2)表示的附加多元醇酯油(式中,R³表示碳数 7 ~ 9 的烷基),所述附加多元醇酯油(即,所添加的多元醇酯油)的组成为 1 ~ 10 重量%。

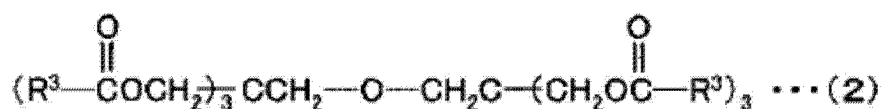
[0029] [化 2]

[0030]



[0031] [化 3]

[0032]



[0033] 另外,在如上所述的制冷空调用压缩机中,其特征在于,所述制冷剂和冷冻机油的低温侧临界溶解温度为-10℃以下。

[0034] 本发明是一种制冷空调用压缩机,其具备具有滑动部的制冷剂压缩部,封入有作为制冷剂的二氟甲烷以及冷冻机油,其特征在于,所述冷冻机油在 40℃的运动粘度为 40 ~ 100mm²/s,所述冷冻机油为环状缩酮化合物或环状缩醛化合物,制冷剂和冷冻机油的低温侧临界溶解温度为-10℃以下。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明,能够得到确保使用二氟甲烷作为制冷剂的制冷空调用压缩机的长期可靠性和回油特性、而且考虑了环境的制冷空调装置。

附图说明

[0037] 图 1 是表示室内空调机的构成的概略图。

[0038] 图 2 是表示室内空调机用涡旋式密闭型压缩机的剖面图。

具体实施方式

[0039] 下面,说明本发明一实施方式的制冷空调用压缩机和使用该制冷空调用压缩机的制冷空调装置。

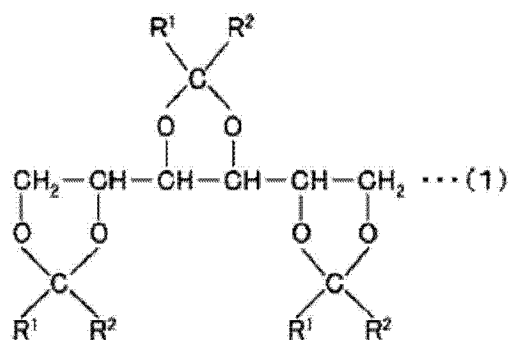
[0040] 上述制冷空调用压缩机具备具有滑动部的制冷剂压缩部,封入有作为制冷剂的二氟甲烷以及冷冻机油。在此,冷冻机油在 40℃ 的运动粘度为 $40 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$, 制冷剂和冷冻机油的低温侧临界溶解温度为 -10℃ 以下。予以说明,在空调机用制冷机循环的蒸发器中,要求制冷温度为 -10℃ 以下。

[0041] 在上述制冷空调用压缩机中,冷冻机油为环状缩酮化合物或环状缩醛化合物。

[0042] 在上述制冷空调用压缩机中,冷冻机油含有选自下述化学式(1)表示的化合物(式中, $R^1 \sim R^2$ 表示氢或碳数 1 ~ 3 的烷基)的至少一种作为基础油。

[0043] [化 4]

[0044]



[0045] 上述制冷空调装置使用上述制冷空调用压缩机。上述制冷空调用压缩机为内置有发动机的涡旋式或旋转式密闭型压缩机,冷冻机油在 40℃ 的运动粘度为 $40 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下。

[0046] 下面,使用实施例进行详细说明。

[0047] 实施例公开了使用二氟甲烷的压缩机和使用该压缩机的制冷空调装置。

[0048] 实施例的制冷剂为二氟甲烷,冷冻机油为环状缩酮化合物或环状缩醛化合物,它们通过多元醇与酮或醛的缩合反应得到。作为原料的多元醇和酮或醛优选由作为反应产物得到的运动粘度、闪点、沸点、纯度、与制冷剂的相溶性、电绝缘性等决定。多元醇优选为 4 ~ 8 元,碳数为 4 ~ 10 左右即可。具体可举出赤藓糖醇、双甘油、阿拉伯糖、核糖、山梨糖醇、甘露糖醇、半乳糖醇、艾杜糖醇、塔罗糖醇、蒜糖醇、4,7-二氧杂癸烷-1,2,9,10-四醇、5-甲基-4,7-二氧杂癸烷-1,2,9,10-四醇、4,7,10-三氧杂十三烷-1,2,12,13-四醇、1,6-二甲氧基己烷-2,3,4,5-四醇、3,4-二乙氧基己烷-1,2,5,6-四醇等多元醇、或季戊四醇、双三羟甲基乙烷、双三羟甲基丙烷、二季戊四醇、三季戊四醇、2,9-二乙基-2,9-二羟甲基-4,7-二氧杂癸烷-1,10-二醇、2,12-二乙基-2,12-二羟甲基-5,8-二甲基-4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二醇等受阻醇,优选饱和脂族醇。

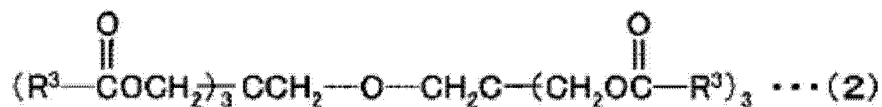
[0049] 酮或醛的碳数为 2 ~ 6 即可,具体可举出:丙酮、甲乙酮、甲基丙基酮、甲基异丙基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、2-甲基丁醛等。

[0050] 然后,附加多元醇酯油为下述化学式(2)表示的化合物(式中, R^3 表示碳数 7 ~ 9

的烷基),优选通过使多元醇与一元脂肪酸的缩合反应得到的热稳定性良好的受阻型。

[0051] [化 5]

[0052]



[0053] 作为原料的多元醇优选二季戊四醇。二季戊四醇中,作为杂质,含有大量季戊四醇或三季戊四醇。

[0054] 另外,作为原料的一元脂肪酸有 2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸等,它们可以单独使用或混合两种以上使用。

[0055] 作为附加多元醇酯油,可以为复合型的多元醇酯油(复合酯油),它是由多元醇、二元脂肪酸和一元脂肪酸键合而成的酯化合物。

[0056] 在此,作为原料的多元醇优选例如新戊二醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇。另外,作为原料的一元脂肪酸有正戊酸、正己酸、正庚酸、正辛酸、2-甲基丁酸、2-甲基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基己酸、异辛酸、3,5,5-三甲基己酸等,它们可以单独使用或混合两种以上使用。另外,作为原料的二元脂肪酸有丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸等,它们可以单独使用或混合两种以上使用。

[0057] 用于实施例的空调装置和制冷机的冷冻机油的粘度等级因压缩机的种类而异,在涡旋式压缩机中,优选 40℃ 的运动粘度为 40 ~ 100mm²/s 的范围。另外,在旋转式压缩机中,优选 40℃ 的运动粘度为 40 ~ 70mm²/s 的范围。予以说明,当 40℃ 的粘度为 40mm²/s 以下时,油膜形成性和密封性变差,当粘度大于 100mm²/s 时,由粘性阻力、摩擦阻力等引起的机械损失增大,压缩机阻力降低。因此,只要是 40℃ 的运动粘度在 40 ~ 100mm²/s 范围内的冷冻机油,就能够满足上述各条件。

[0058] 电绝缘的耐热级别由电绝缘的耐热级别和耐热性评价 JEC-6147(电气学会电气规格调查标准规格)规定,制冷空调机用压缩机所采用的绝缘材料也根据上述规格的耐热种类选择。但是,在制冷空调设备用有机绝缘材料的情况下,由于在制冷剂气氛这样的特殊环境中使用,因此需要考虑抑制除了由温度以外还由压力引起的变形和变性,另外,由于还要接触制冷剂或冷冻机油这样的极性化合物,因此,还必须考虑耐溶剂性、耐提取性、热/化学/机械稳定性、耐制冷剂性[龟裂(向膜赋予应力后,浸渍于制冷剂时产生的微细的蛇腹状裂纹)、浮泡(被膜吸收的制冷剂因温度上升而引起的气泡)]等。

[0059] 特别是 HFC32 的绝热指数小,因此,排出的制冷剂温度高。因此,需要使用高耐热级别(E 型,120℃ 以上)的绝缘材料。

[0060] 压缩机内最多使用的绝缘材料为 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)。作为用途,与绕组发动机的铁芯的线圈绝缘使用膜材料,线圈的捆绑线、发动机引线的包覆材料使用纤维状 PET。作为其它绝缘膜,可举出:PPS(聚苯硫醚)、PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)、PEEK(聚醚醚酮)、PI(聚酰亚胺)、PA(聚酰胺)等。另外,线圈的主绝缘包覆材料使用 THEIC 改性聚酯、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚酯酰胺酰亚胺等,优选使用实施聚酯酰亚胺-酰胺酰亚胺的双层涂覆的双重包覆铜线。

[0061] 在本发明中,还可以向上述冷冻机油中添加润滑性改进剂(还含有磷酸三甲苯酯等极压添加剂)、抗氧化剂、酸捕捉剂、消泡剂、金属钝化剂等。特别是由于多元醇酯油在水

分共存下因水解而发生劣化,因此必须配合抗氧化剂和酸捕捉剂。

[0062] 作为抗氧化剂,优选酚醛类 DBPC (2,6-二叔丁基对甲酚)。

[0063] 作为酸捕捉剂,一般使用作为具有环氧环的化合物的脂族环氧系化合物或碳二亚胺系化合物。特别是由于碳二亚胺系化合物与脂肪酸的反应性极高,捕捉从脂肪酸中解离的氢离子,因此,抑制多元醇酯油的水解反应的效果非常大。作为碳二亚胺系化合物,可举出二(2,6-异丙基苯基)碳二亚胺。酸捕捉剂的配合量相对于冷冻机油计优选为 0.05 ~ 1.0 重量%。另外,由于环状缩酮化合物或环状缩醛化合物的耐磨性差,因此,作为润滑性改进剂,优选配合以磷酸三甲苯酯为代表的磷酸三酯等。

[0064] (实施例 1 和比较例 1 ~ 8)

[0065] (与制冷剂的相溶性评价)

[0066] 制冷空调用压缩机中封入的制冷剂和冷冻机油的相溶性如上所述,从制冷循环到向压缩机的回油(确保压缩机内部的油量)或热交换效率的维持等确保压缩机可靠性的方面,是重要特性之一。

[0067] 二氟甲烷与冷冻机油的相溶性评价按照 JIS K 2211 进行测定。

[0068] 将混合任意量的油(冷冻机油)和制冷剂制成的混合物封入到耐压玻璃容器,观察改变温度的状态下的内容物。若内容物白浊,则判定为两层分离,若透明,则判定为溶解。

[0069] 一般来说,若上述混合物的温度足够高,则不会发生两层分离,而是溶解,但是,若逐渐降低该混合物的温度,则发生两层分离。在此进行的相溶性评价中,将混合物的温度从 20℃ 渐渐降低来进行测定。因此,未要求溶解的温度(溶解温度)为 20℃ 以上时的数据。在 20℃ 以上溶解的油不适合作为用于制冷空调用压缩机用的油。

[0070] 在相溶性评价中,以制冷剂中混合的油的浓度(油浓度)为横轴,以溶解温度为纵轴,制作曲线图。该曲线图一般表示为分离成两层的温度的油浓度依赖性,为具有最大值的曲线。将该最大值定义为低温侧临界溶解温度。

[0071] 使用的冷冻机油如下所述。在此,40℃ 的粘度是指 40℃ 下的冷冻机油的运动粘度。

[0072] (A)由 1mol 山梨糖醇和 3mol 甲乙酮得到的环状缩酮化合物:40℃ 的粘度 63.1mm²/s

[0073] (B)受阻型多元醇酯油(H-POE)(季戊四醇系的 2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸的混合脂肪酸酯油):40℃ 的粘度 64.9mm²/s

[0074] (C)受阻型多元醇酯油(H-POE)(三羟甲基丙烷系的 3,5,5-三甲基己酸的脂肪酸酯油):40℃ 的粘度 51.6mm²/s

[0075] (D)聚乙烯醚油(PVE)(烷氧基乙烯基聚合物,烷氧基为乙氧基和异丁氧基的共聚物醚油):40℃ 的粘度 64.9mm²/s

[0076] (E)聚乙烯醚油(PVE)(烷氧基乙烯基聚合物,烷氧基为乙氧基的醚油):40℃ 的粘度 67.8mm²/s

[0077] (F)环烷系矿物油:40℃ 的粘度 54.1mm²/s

[0078] (G)受阻型多元醇酯油(H-POE)(新戊二醇系的 2-乙基己酸的脂肪酸酯油):40℃ 的粘度 7.5mm²/s

[0079] 表 1 表示作为制冷剂的二氟甲烷(HFC32)与冷冻机油的相溶性评价结果。在本表中,在使用现有的制冷剂 R410A 的制冷空调装置中主要使用的冷冻机油的相溶性评价结果

如比较例 7 和 8 所示。

[0080] [表 1]

[0081]

		制冷剂	冷冻机油成分	运动粘度 (mm ² /s) 40℃	低温侧临界溶解温度
实施例	1	HFC32	A	63.1	-27℃
比较例	1	HFC32	B	64.9	20℃以上
	2	HFC32	C	51.6	20℃以上
	3	HFC32	D	64.9	20℃以上
	4	HFC32	E	67.8	4℃
	5	HFC32	F	54.1	20℃以上
	6	HFC32	G	7.5	-28℃
	7	R410A	B	64.9	9℃
	8	R410A	D	64.9	-47℃以上

[0082] 由本表可知,作为制冷剂的 HFC32 与冷冻机油的相溶性程度(即低温侧临界溶解温度)根据冷冻机油的种类存在很大差异。通过本表能够选择与 HFC32 相溶的冷冻机油。

[0083] 在实施例 1 所示的制冷剂与冷冻机油的组合中,低温侧临界溶解温度为 -10℃ 以下。

[0084] 使用冷冻机油(B)、(D),评价与 HFC32 的相溶性,结果如比较例 1 和 3 所示,当低温侧临界溶解温度为 +20℃ 以上时,相溶性变差。

[0085] 此外,如比较例 2 所示,即使改变多元醇酯油的运动粘度也不能改善相溶性。

[0086] 如比较例 6 所示,也有与 HFC32 的相溶性良好的油,但是运动粘度为 40mm²/s 以下,难以应用于空调装置。

[0087] 进而,比较例 5 表示不同种类的油的相溶性的评价结果,低温侧临界溶解温度为 +20℃ 以上,因此,相溶性差,难以使用。

[0088] 与此相比,在实施例 1 中,与 HFC32 的相溶性良好,且低温侧临界溶解温度为 -10℃ 以下,因此,可应用于制冷空调装置。

[0089] (实施例 2 ~ 6)

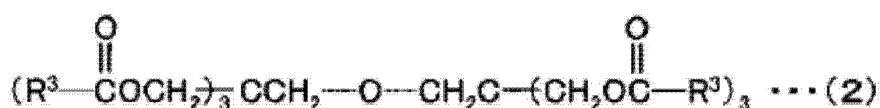
[0090] (对铁系材料的吸附性评价)

[0091] 在得到作为冷冻机油的重要特性的相溶性的实施例 1 的化合物中,

[0092] 为了得到润滑性,通过相对于上述化合物配合 1 ~ 10 重量 % 的下述化学式(2)表示的附加多元醇酯油(式中,R³表示碳数 7 ~ 9 的烷基)来大幅提高制冷空调用压缩机和装置的可靠性。

[0093] [化 6]

[0094]



[0095] 附加多元醇酯油优选通过多元醇与一元脂肪酸的缩合反应得到的热稳定性良好

的受阻型。

[0096] 作为原料的多元醇优选二季戊四醇。二季戊四醇中,作为杂质,含有大量季戊四醇或三季戊四醇。

[0097] 另外,作为原料的一元脂肪酸有 2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸等,它们可以单独使用或混合两种以上使用。

[0098] 作为附加多元醇酯油,可以为复合型多元醇酯油(复合酯油),它是由多元醇、二元脂肪酸和一元脂肪酸键合而成的酯化合物。

[0099] 在此,作为原料的多元醇优选例如新戊二醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇。另外,作为原料的一元脂肪酸有正戊酸、正己酸、正庚酸、正辛酸、2-甲基丁酸、2-甲基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基己酸、异辛酸、3,5,5-三甲基己酸等,它们可以单独使用或混合两种以上使用。另外,作为原料的二元脂肪酸有丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸等,它们可以单独使用或混合两种以上使用。

[0100] 优选作为冷冻机油主剂的环状缩酮化合物或环状缩醛化合物的 40℃ 的运动粘度为 $40\text{mm}^2/\text{s} \sim 100\text{mm}^2/\text{s}$,附加多元醇酯油的 40℃ 的运动粘度为 $180\text{mm}^2/\text{s}$ 以上。

[0101] 上述制冷空调用压缩机包括由铁系材料形成的滑动部,滑动部的接触面压力为 10MPa 以上。

[0102] 在上述制冷空调用压缩机中,所附加多元醇酯油对铁系材料的吸附能力比冷冻机油主剂高 10 倍以上,当冷冻机油主剂的润滑性差时,压缩机滑动部的油膜强度降低,导致发生磨损,制冷空调装置的可靠性也下降。因此,冷冻机油成分对滑动部的吸附性是重要参数。滑动部中由铁系材料构成的部位多,其表面形成氧化铁。本说明书中的冷冻机油对铁系材料的吸附能力基本上是指冷冻机油对氧化铁的吸附能力。

[0103] 基于该观点,在本实施例中,使用平均粒径 $1\mu\text{m}$ 的 Fe_3O_4 (四氧化三铁)的粉末(比表面积 $1.57\text{m}^2/\text{g}$)评价冷冻机油的吸附能力。

[0104] 通过核磁共振分析(NMR)定量测定溶剂中稀释的冷冻机油成分的吸附前后的浓度,计算氧化铁粉末吸附的量。溶剂使用己烷,调节各冷冻机油成分为 0.3mol-ppm。提取 3g 氧化铁粉末放入 20ml 螺纹管后,加入 10g 冷冻机油成分的溶液,在超声波洗涤器中分散 30 分钟,对放置 48 小时后的上清液进行 ^1H -NMR 分析。

[0105] 在此, mol-ppm 是指以摩尔为基准的 ppm (百万分率)。即,是指以溶液(溶剂和溶质的混合物)的摩尔数为分母、以溶质的摩尔数为分子而计算出的百万分率。

[0106] 作为供试化合物,使用(A)、(B)、(D)、(F)和(H)受阻型多元醇酯油(POE)(二季戊四醇系的 2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸的混合脂肪酸酯油)(40℃ 的粘度 $217\text{mm}^2/\text{s}$)实施上述吸附性的评价。作为其评价结果,测定化合物对氧化铁粉末的吸附量,结果如表 2 所示。

[0107] [表 2]

[0108]

		冷冻机油成分	运动粘度 (mm ² /s) 40℃	氧化铁粉末量 (g)	初始浓度 (mol-ppm)	吸附后浓度 (mol-ppm)	吸附量 (mol/m ²)
实施 例	2	A	63.1	3.0	0.30	0.285	1.62E-08
	3	B	64.8	3.0	0.30	0.260	4.31E-08
	4	D	64.9	3.0	0.30	0.280	2.16E-08
	5	F	54.1	3.0	0.30	0.290	1.08E-08
	6	H	217	3.0	0.30	0.110	2.05E-07

[0109] 由此可知,各化合物对氧化铁粉末的吸附量(吸附能力)不同,极性化合物更容易吸附铁系材料。在极性化合物中,分子结构中具有大量酯基的化合物(H)的吸附量多。即,(H)对铁系材料(氧化铁)的吸附能力比其它冷冻机油成分(A)、(B)、(D)、(F)高4.0倍以上。特别是比本发明的环状缩酮化合物(A)高10倍以上。由此认为,冷冻机油成分(A)通过添加(H)而容易在压缩机滑动部上形成润滑膜。

[0110] 认为这是因为如下理由。

[0111] 酯基中含有的羰基(C=O)的氧存在带负电的倾向。与此相比,氧化铁表面一般发生水合而形成羟基。因此,氧化铁表面的羟基中存在的氢与酯基的氧之间产生由库仑力产生的引力,容易进行吸附。

[0112] 根据该结果,使用(H)作为本发明的附加多元醇酯油。

[0113] (实施例7~10和比较例9~11)

[0114] (润滑性评价)

[0115] 评价通过实施例来确认吸附性的冷冻机油的润滑性。使用壳式四球摩擦磨损试验机,评价冷冻机油的润滑性。将1/2英寸SUJ2钢球作为试验片,在载荷:280N、温度:120℃、转速:1200/min、时间:10min的条件下进行试验,然后测定固定试验片的磨损痕径(3个值平均)和摩擦系数。作为冷冻机油主剂,使用(A),向其中配合(H)附加多元醇酯油,对其进行评价。另外,评价(A)中配合有TCP(磷酸三甲苯酯)的冷冻机油。作为比较例9~11,评价单独的(A)、向(A)中配合小于1.0重量%的(H)的冷冻机油、和向(A)中配合大于10重量%的(H)的冷冻机油。

[0116] 评价各冷冻机油的润滑性的结果如表3所示。

[0117] [表3]

[0118]

		冷冻机油成分		运动粘度 (mm ² /s) 40℃	磨损痕径 (mm)	摩擦系数
		主剂	添加剂			
实施 例	7	A	H (1wt%)	63.9	0.49	0.24
	8	A	H (5wt%)	67.3	0.42	0.22
	9	A	H (10wt%)	71.7	0.41	0.21
	10	A	TCP (0.5wt%)	63.1	0.35	0.29
比较 例	9	A	无	63.1	0.65	0.35
	10	A	H (0.5wt%)	63.5	0.63	0.33
	11	A	H (20wt%)	81.33	0.38	0.19

[0119] 如比较例 9 所示,在用(A)单独进行试验的情况下,磨损痕径大,摩擦系数高。与此相比,实施例 7 ~ 9 所示的配合有 1 ~ 10 重量 % 的(H)附加多元醇酯油的冷冻机油与单独的(A)相比,抑制了磨损痕径和摩擦系数,得到了润滑性改善效果。这是因为:附加多元醇酯油对铁系材料的吸附能力大于冷冻机油主剂,因此,摩擦面的表面能量降低,得到了降低耐磨性和摩擦系数的效果。

[0120] 另外,如实施例 10 所示,在(A)中配合有作为普通润滑性改进剂的 TCP 的情况下,可得到大幅抑制磨损痕径和摩擦系数,且提高润滑性的效果。在附加多元醇酯油中,如比较例 10 所示可知,当配合量少时,得不到充分的润滑性改善效果。另外,如比较例 11 所示,当配合量多时,可得到润滑性改善效果,但是产生运动粘度增大、且相溶性降低的问题,因此,优选配合量为 10 重量 % 以下。

[0121] (实施例 11、12 和比较例 12 ~ 16)

[0122] (空调实机评价)

[0123] 图 1 表示本实施例中使用的制冷制热两用型室内空调机的概略图。

[0124] 室内空调机 50 由室内机 51 和室外机 52 构成。室内机 51 中内置有室内热交换器 5。另外,室外机 52 中内置有压缩机 100、四通阀 2、室外热交换器 3 和膨胀装置 4(膨胀部)。压缩机 100 具备具有滑动部的制冷剂压缩部。

[0125] 在对室内制冷的情况下,在压缩机 100 中被绝热压缩的高温高压的制冷剂气体经过排出管和四通阀 2 后在室外热交换器 3 (作为冷凝装置使用)中被冷却,变成高压的液态制冷剂。该制冷剂通过膨胀装置 4 (例如,毛细管或温度式膨胀阀等)膨胀,变成只含少量气体的低温低压液体,到达室内热交换器 5 (作为蒸发装置使用),从室内空气获得热量以低温气体状态再次经过四通阀 2 到达压缩机 1。在对室内制热的情况下,通过四通阀 2 改变制冷剂的流动方向为反方向,实现反作用。作为压缩机 100,使用涡旋式压缩机。

[0126] 图 2 表示上述涡旋式压缩机的概略结构。

[0127] 压缩机 100 包括:具有垂直设置于端板 7 上的涡卷状卷体 8 的固定涡旋部件 6、具有与该固定涡旋部件 6 基本上相同形状的卷体 10 的旋转涡旋部件 9、支承旋转涡旋部件 9 的框架 14、使旋转涡旋部件 9 旋转运动的曲轴 11、电动机 17、和内置上述部分的压力容器 15。涡卷状卷体 8 与卷体 10 相对啮合,形成压缩机构部。

[0128] 当旋转涡旋部件 9 通过曲轴 11 旋转运动时,在固定涡旋部件 6 与旋转涡旋部件 9 之间形成的压缩室 12 (12a、12b 等)中,位于最外侧的压缩室 12 随着旋转运动体积逐渐缩

小,同时向固定涡旋部件 6 和旋转涡旋部件 9 的中心部移动。当压缩室 12 到达固定涡旋部件 6 和旋转涡旋部件 9 的中心部附近时,压缩室 12 与排出口 13 连通,压缩室 12 内部的压缩气体从排出管 16 排出到压缩机 100 外部。

[0129] 在压缩机 100 中,曲轴 11 以恒定速度或根据由未图示的换流器控制的电压的旋转速度旋转,进行压缩动作。另外,电动机 17 下方设有储油部 20,储油部 20 的油通过压力差经过设置于曲轴 11 的油孔 19,以供旋转涡旋部件 9 和曲轴 11 的滑动部、滑动轴承 18 等的润滑。

[0130] 在实施例 11、12 和比较例 12 ~ 16 中,使用图 1 所示的室内空调机,将室内机设置于恒温室(室温 35℃、湿度 75%)中,运转 2160 小时,进行实机试验。发动机的铁芯与线圈的绝缘使用耐热 PET 膜(B 型,130℃),线圈的主绝缘使用实施有聚酯酰亚胺-酰胺酰亚胺的双层涂覆的双重包覆铜线。

[0131] 在室内空调机的评价中,着眼于涡旋式压缩机的磨损状态,测量由实机试验前后的框架~轴之间的磨损引起的间隙增加量。显示出框架~轴之间的间隙增加量越大,磨损量越大,一般来说,振动和噪音随着间隙增加量增加而变大。

[0132] 作为制冷剂,使用二氟甲烷(HFC32)。二氟甲烷的优点在于,现有的 R410A 机的制冷空调循环几乎可以直接使用。在制冷空调循环中,制冷剂与冷冻机油的相溶性是用于确保向压缩机的回油量的重要特性,与制冷剂相同,冷冻机油也必须循环。当相溶性差时,从压缩机中通过机械构件排出的冷冻机油不进行循环,特别是在低温部分离的油发生滞留,导致压缩机中的油量减少,妨碍滑动部的润滑。因此,优选在循环中的运转条件的温度范围内制冷剂和冷冻机油正在溶解。

[0133] 在本实施例中,提出了与二氟甲烷具有相溶性,且确认了润滑性改善效果的实施例 8 和实施例 10 的冷冻机油。作为比较例,评价了与二氟甲烷的相溶性差的(B)和(D)。另外,对于使用作为现有制冷剂的 R410A 的(B)和(D)还进行了比较评价。

[0134] 本试验中优选的压缩机的状态为:由试验后的框架~轴之间的磨损引起的间隙增加量(滑动轴承的间隙增加量)为 10 μm 以下;以及确保了压缩机的油残留量。

[0135] 表 4 表示实施例 11、12 和比较例 12 ~ 16 的结果。

[0136] [表 4]

[0137]

		制冷剂	冷冻机油成分		运动粘度 (mm ² /s) 40℃	油残留量	滑动轴承的间隙增加量(μm)
			主剂	添加剂			
实施例	11	HFC32	A	H (5wt%)	67.3	确保	3
	12	HFC32	A	TCP (0.5wt%)	63.1	确保	7
比较例	12	HFC32	A	无	63.1	确保	12
	13	HFC32	B	无	64.9	减少	13
	14	HFC32	D	无	64.9	减少	25
	15	R410A	B	无	64.9	确保	3
	16	R410A	D	无	64.9	确保	7

[0138] 在本表中,如比较例 15 和 16 所示,在现有的 R410A 机中,压缩机的框架~轴之间的间隙增加量小,且充分确保了压缩机内的冷冻机油的油残留量。但是,如比较例 12 和 13 所示,在与二氟甲烷的相溶性差的组合下实施的情况,压缩机的冷冻机油残留量减少,不能确保充分的油膜,因此,框架~轴之间的间隙增加量变大。即使与二氟甲烷的相溶性良好但在如比较例 14 所示得不到充分的润滑性的情况下,即使确保了压缩机的冷冻机油残留量,也得不到所需的油膜厚度,因此,框架~轴之间的间隙增加量变大。

[0139] 与此相比,实施例 11、12 所示的制冷空调装置能够大幅减少框架~轴之间的间隙增加量,且能够确保压缩机的冷冻机油的残留量,因此,制冷空调装置的可靠性得以高。

[0140] 由以上实施例的结果可知,本发明的制冷空调装置既能够抑制压缩机的磨损,又能够充分确保长期绝缘的可靠性。

[0141] 此外确认,在旋转式压缩机、双转子压缩机、两级压缩旋转式压缩机、以及辊和叶片一体化的摆动式压缩机中也能够得到相同的效果。

[0142] 产业实用性

[0143] 本发明可适用于制冷空调用压缩机和制冷空调装置。

[0144] 符号说明

[0145] 100:压缩机;2:四通阀;3:室外热交换器;4:膨胀装置;5:室内热交换器;6:固定涡旋部件;7:端板;8:涡卷状卷体;9:旋转涡旋部件;10:卷体;11:曲轴;12、12a、12b:压缩室;13:排出口;14:框架;15:压力容器;16:排出管;17:电动机;18:滑动轴承;19:油孔;20:储油部;50:室内空调机;51:室内机;52:室外机。

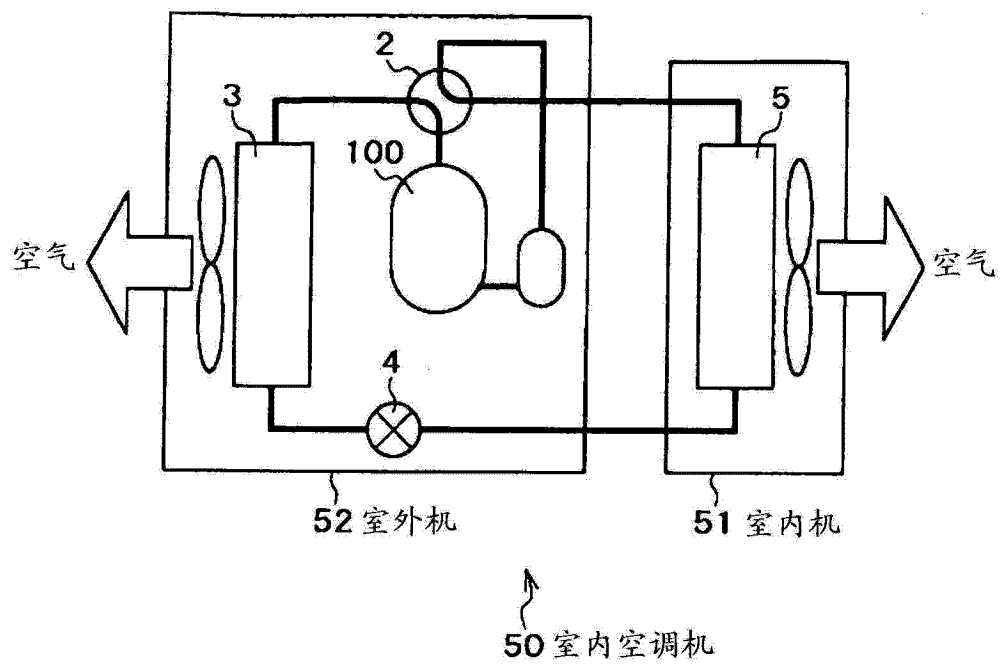


图 1

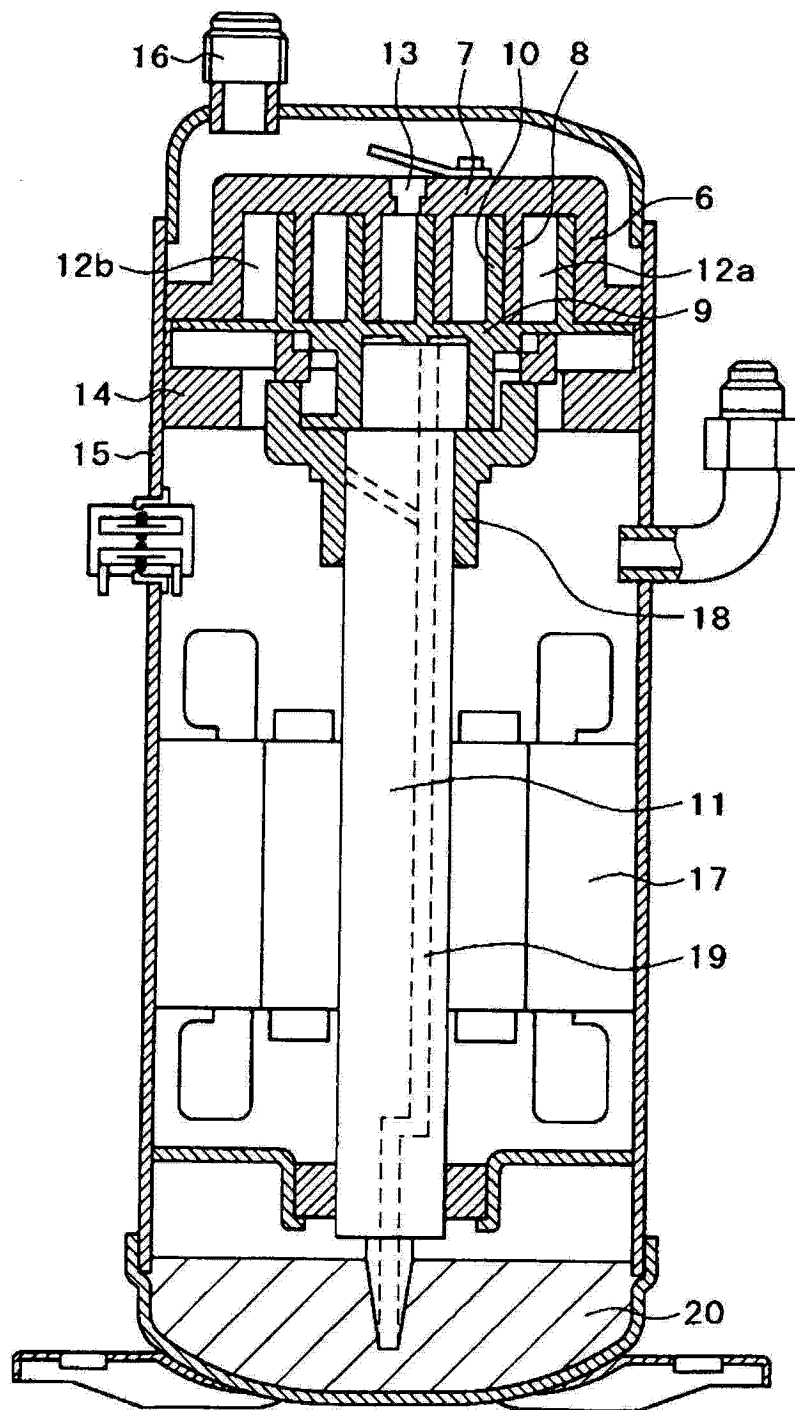


图 2