

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0123716 (43) 공개일자 2017년11월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C10M 169/04</i> (2006.01) <i>C09K 5/04</i> (2006.01) <i>C10M 105/32</i> (2006.01) <i>C10M 105/38</i> (2006.01) <i>C10M 129/18</i> (2006.01) <i>C10M 129/66</i> (2006.01) <i>C10M 133/22</i> (2006.01) <i>F25B 1/00</i> (2006.01)		(71) 출원인 제이엑스티지 에네루기 가부시키키가이샤 일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1 초메 1 반 2 고
(52) CPC특허분류 <i>C10M 169/04</i> (2013.01) <i>C09K 5/045</i> (2013.01)		(72) 발명자 다카하시 히토시 일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6 반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내
(21) 출원번호 10-2017-7031106(분할)		사와다 켄 일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6 반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내 (뒷면에 계속)
(22) 출원일자(국제) 2014년09월30일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 장훈
(62) 원출원 특허 10-2016-7008600 원출원일자(국제) 2014년09월30일 심사청구일자 2016년04월26일		
(85) 번역문제출일자 2017년10월27일		
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/076074		
(87) 국제공개번호 WO 2015/050120 국제공개일자 2015년04월09일		
(30) 우선권주장 JP-P-2013-207308 2013년10월02일 일본(JP)		

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **냉동기유 조성물, 냉동기**

(57) 요약

본 발명은 에스테르계 기유와, 에폭시 화합물과, 카보디이미드 화합물을 함유하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 있어서, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C10M 105/32 (2013.01)

C10M 105/38 (2013.01)

C10M 129/18 (2013.01)

C10M 129/66 (2013.01)

C10M 133/22 (2013.01)

F25B 1/00 (2013.01)

C09K 2205/126 (2013.01)

(72) 발명자

다다 아키라

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6반
3고 제이엑스 넷코넷세키에너지주식회사 내

곤노 소우이치로우

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6반
3고 제이엑스 넷코넷세키에너지주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

에스테르계 기유와, 에폭시 화합물과, 카보디이미드 화합물을 함유하고,

폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 있어서, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 에스테르계 기유가, 펜타에리트리톨과 1가 지방산과의 에스테르 및/또는 디펜타에리트리톨과 1가 지방산과의 에스테르를 포함하는, 냉동기유 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에스테르계 기유가, 펜타에리트리톨과 2종 이상의 1가 지방산의 혼합물과의 에스테르 및/또는 디펜타에리트리톨과 2종 이상의 1가 지방산의 혼합물과의 에스테르를 포함하는, 냉동기유 조성물.

청구항 4

에스테르계 기유와, 에폭시 화합물과, 카보디이미드 화합물을 함유하는 조성물의 냉동기유 조성물에 대한 응용으로서,

상기 냉동기유 조성물은, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 있어서, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매와 함께 사용되는, 응용.

청구항 5

에스테르계 기유와, 에폭시 화합물과, 카보디이미드 화합물을 함유하는 냉동기유 조성물의 제조를 위한 응용으로서,

상기 냉동기유 조성물은, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 있어서, 플루오로프로펜을 함유하는 냉매와 함께 사용되는, 응용.

청구항 6

압축기와, 응축기와, 팽창 기구와, 증발기를 갖는 냉매 순환 시스템을 구비하고,

상기 냉매 순환 시스템은 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 갖고,

상기 냉매 순환 시스템에는 에스테르계 기유, 에폭시 화합물 및 카보디이미드 화합물을 함유하는 냉동기유 조성물과, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매가 충전되어 있는, 냉동기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 냉동기유 조성물, 냉동기용 작동 유체 조성물, 에스테르계 기유와 에폭시 화합물과 카보디이미드 화합물을 함유하는 조성물의 냉동기유 또는 냉동기용 작동 유체 조성물에 대한 응용, 냉동기유 조성물 또는 냉동기용 작동 유체 조성물의 제조를 위한 응용 및 냉동기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 냉장고, 공조 장치 등의 냉동기에서는 냉매와 함께, 압축 습동부에 있어서의 마찰, 마모, 소결을 방지하기 위한 냉동기유가 사용되고 있다. 이러한 냉동기유에 요구되는 특성으로서는 냉매에 대한 적합성, 냉동기 내의 부재

에 대한 적합성을 들 수 있다.

- [0003] 즉, 냉동기유에는 냉매 존재하에서의 윤활성, 열·화학적 안정성, 냉매 상용성에 더하여, 냉동기 내의 부재에 접촉했을 때에, 당해 부재를 열화시키지 않는 것 등이 요구된다. 그 때문에, 냉동기 내의 부재의 재질에 따라, 그에 적합한 냉동기유를 사용하는 것이 제안되고 있다. 예를 들면, 하기의 특허문헌 1에는, 나일론 등의 폴리 아미드 수지의 열화를 억제하기 위한 냉동기유가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 특개2012-131994호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 그런데, 냉동기는 물리적 또는 화학적 성질이 다른 다양한 종류의 부재를 구비하고 있고, 이들 부재에 대한 적합성을 하나의 냉동기유에 의해 달성하는 것은 곤란하다.
- [0006] 특히, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재에 대한 적합성과, 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재에 대한 적합성을 동시에 달성하는 것은 매우 곤란하고, 종래의 냉동기유를 사용한 경우에는 이들 부재의 양쪽 열화를 충분히 억제할 수 없다. 또한, 이러한 열화의 정도는 냉매의 종류에 따라서도 다르고, 상기 부재의 열화는 플루오로프로펜 냉매의 사용하에서 현저해지는 경향이 있다.
- [0007] 본 발명은 상기의 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 플루오로프로펜 냉매의 사용하, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재 중 어느 것에 대해서도 적합한 냉동기유 조성물 및 냉동기용 작동 유체 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 에스테르계 기유와, 에폭시 화합물과, 카보디이미드 화합물을 함유하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 있어서, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매와 함께 사용되는, 냉동기유 조성물을 제공한다.
- [0009] 에스테르계 기유가, 펜타에리트리톨과 1가 지방산과의 에스테르 및/또는 디펜타에리트리톨과 1가 지방산과의 에스테르를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0010] 에스테르계 기유가, 펜타에리트리톨과 2종 이상의 1가 지방산의 혼합물과의 에스테르 및/또는 디펜타에리트리톨과 2종 이상의 1가 지방산의 혼합물과의 에스테르를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 냉동기유 조성물과, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매를 함유하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 사용되는, 냉동기용 작동 유체 조성물을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 에스테르계 기유와, 에폭시 화합물과, 카보디이미드 화합물을 함유하는 조성물의 냉동기유 조성물 또는 냉동기용 작동 유체 조성물에 대한 응용으로서, 냉동기유 조성물은 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 있어서, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매와 함께 사용되고, 냉동기용 작동 유체 조성물은 냉동기유 조성물과, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매를 함유하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 사용되는, 응용이라고도 할 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명은 에스테르계 기유와, 에폭시 화합물과, 카보디이미드 화합물을 함유하는 조성물의 냉동기유 조성물 또는 냉동기용 작동 유체 조성물의 제조를 위한 응용으로서, 냉동기유 조성물은 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 있어서, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매와 함께 사용되고, 냉동기용 작동 유체 조성물은 냉동기유 조성물과, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매를 함유하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴

부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 사용되는, 응용이라고도 할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명은 압축기와, 응축기와, 팽창 기구와, 증발기를 갖는 냉매 순환 시스템을 구비하고, 냉매 순환 시스템은 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 갖고, 냉매 순환 시스템에는 에스테르계 기유와, 에폭시 화합물 및 카보디이미드 화합물을 함유하는 냉동기유 조성물과, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매가 충전되어 있는, 냉동기를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의하면, 플루오로프로펜 냉매의 사용하, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재 중 어느 것에 대해서도 적합한 냉동기유 조성물 및 냉동기용 작동 유체 조성물을 제공 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 냉동기의 구성의 일례를 도시한 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에 본 발명의 적합한 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0018] 본 실시형태에 따른 냉동기유 조성물은 에스테르계 기유와, 에폭시 화합물과, 카보디이미드 화합물을 함유하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 있어서, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매와 함께 사용되는 것이다.

[0019] 또한, 본 실시형태에 따른 냉동기용 작동 유체 조성물은 에스테르계 기유, 에폭시 화합물, 및 카보디이미드 화합물을 포함하는 냉동기유 조성물과, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매를 함유하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 사용되는 것이다. 또한, 본 실시형태에 따른 냉동기용 작동 유체 조성물에는, 본 실시형태에 따른 냉동기유 조성물과, 플루오로프로펜을 포함하는 냉매를 함유하는 형태가 포함된다.

[0020] 본 실시형태에 따른 냉동기유에 함유되는 에스테르계 기유로서는, 다가 알코올(폴리올)과 모노카복실산(1가 지방산)과의 에스테르화 반응에 의해 수득되는 폴리올에스테르, 다가 알코올과 모노카복실산 및 다가 카복실산과의 킵플렉스에스테르, 다가 알코올 및 1가 알코올과 다가 카복실산과의 킵플렉스에스테르, 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하다.

[0021] 상기의 다가 알코올로서는 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등의 네오펜틸폴리올이 바람직하다. 상기의 모노카복실산으로서의 탄소수 4 내지 10의 모노카복실산인 것이 바람직하고, 구체적으로는, n-부탄산, n-펜탄산, n-헥산산, n-헵탄산, n-옥탄산, n-노난산, n-데칸산, i-부탄산, i-펜탄산, i-헥산산, i-헵탄산, 2-에틸헵탄산, 2-메틸헥산산, i-옥탄산, 2-에틸헥산산, i-노난산, 3,5,5-트리메틸헥산산, i-데칸산 등을 들 수 있다. 상기의 다가 카복실산으로서의 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜린산, 수베린산, 아젤라인산 등의 디카복실산이 바람직하다. 상기의 에스테르를 구성하는 알코올 및 카복실산으로서, 알코올 및 카복실산 각각에 대하여 1종씩 사용하여도 좋고, 알코올 및 카복실산 중 어느 한쪽 또는 양쪽에 대하여 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0022] 에스테르계 기유로서는 구체적으로는, 예를 들면 이하의 에스테르 및 이하의 에스테르 혼합물이 바람직하게 사용된다.

[0023] 펜타에리트리톨과, 2-메틸프로판산/3,5,5-트리메틸헥산산의 혼합산(몰비로 1/9 내지 9/1)과의 에스테르.

[0024] 네오펜틸글리콜과, 2-에틸헥산산/3,5,5-트리메틸헥산산의 혼합산(몰비로 1/9 내지 9/1)과의 에스테르.

[0025] 디펜타에리트리톨과, 2-에틸헥산산/3,5,5-트리메틸헥산산의 혼합산(몰비로 1/9 내지 9/1)과의 에스테르.

[0026] 트리메틸올프로판에 아디프산을 반응시킨 에스테르 중간체에, 2-에틸헥산산을 추가로 반응시키고, 잔존한 미반응물을 증류로 제거하여 수득한 에스테르(몰비로, 트리메틸올프로판이 5 내지 40몰%, 아디프산이 20 내지 60몰%, 2-에틸헥산산이 20 내지 60몰%).

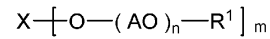
[0027] 펜타에리트리톨과, n-펜탄산/n-헵탄산/3,5,5-트리메틸헥산산의 혼합산(몰비로, n-펜탄산이 20 내지 60몰%, n-헵

탄산이 20 내지 60몰%, 3,5,5-트리메틸헥산산이 5 내지 40몰%)과의 에스테르.

[0028] 본 실시형태에 따른 냉동기유 조성물은 에스테르계 기유 이외의 기유를 함유하고 있어도 좋다. 당해 기유로서는 공지된 광유 또는 합성유를 사용할 수 있고, 에테르계 기유를 사용하는 것이 바람직하다.

[0029] 에테르계 기유로서는 각종 사용할 수 있지만, 대표적인 것으로서는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리에테르 화합물을 들 수 있다.

화학식 1



[0030]

[0031] 상기 화학식 1에서, X는 모노올 또는 폴리올로부터 수산기를 제외한 형태의 탄화수소기, A는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, m은 X의 가수, n은 2 이상의 정수를 나타낸다.

[0032] 화학식 1 중, (AO)_n은 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기 및 옥시부틸렌기의 1종 또는 2종 이상이 전체로서 n개 연결한 것을 나타내고 있고, (AO)_n 중의 각 옥시알킬렌기는 원하는 순서로 배열할 수 있다.

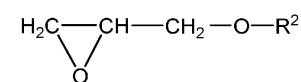
[0033] 본 실시형태에 있어서, 기유의 함유 비율은 냉동기유 조성물 전량 기준으로, 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 40질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 에스테르계 기유의 함유 비율은 기유 전량 기준으로, 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 40질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0034] 본 실시형태에 따른 냉동기유 조성물은 상기의 기유에 더하여, 에폭시 화합물과 카보디이미드 화합물을 함유한다.

[0035] 에폭시 화합물로서는 특별히 제한되지 않지만, 글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물, 옥시란 화합물, 알킬옥시란 화합물, 지환식 에폭시 화합물, 에폭시화 지방산 모노에스테르, 에폭시화 식물유 등을 들 수 있다.

[0036] 글리시딜에테르형 에폭시 화합물로서는, 예를 들면 하기 화학식 2로 표시되는 아릴글리시딜에테르형 에폭시 화합물 또는 알킬글리시딜에테르형 에폭시 화합물을 사용할 수 있다.

화학식 2



[0037]

[0038] 상기 화학식 2에서, R²는 아릴기 또는 탄소수 5 내지 18의 알킬기를 나타낸다.

[0039] 화학식 2로 표시되는 글리시딜에테르형 에폭시 화합물로서는 n-부틸페닐글리시딜에테르, i-부틸페닐글리시딜에테르, 2급-부틸페닐글리시딜에테르, 3급-부틸페닐글리시딜에테르, 펜틸페닐글리시딜에테르, 헥실페닐글리시딜에테르, 헵틸페닐글리시딜에테르, 옥틸페닐글리시딜에테르, 노닐페닐글리시딜에테르, 데실페닐글리시딜에테르, 테실글리시딜에테르, 운데실글리시딜에테르, 도데실글리시딜에테르, 트리데실글리시딜에테르, 테트라데실글리시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르가 바람직하다.

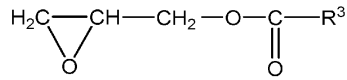
[0040] R²로 표시되는 알킬기의 탄소수가 5 이상이면, 에폭시 화합물의 안정성이 확보되고, 수분, 지방산, 산화 열화물과 반응하기 전에 분해하거나, 에폭시 화합물끼리 중합하는 자기 중합을 일으키거나 하는 것을 억제할 수 있고, 목적의 기능을 쉽게 얻을 수 있게 된다. 한편, R²로 표시되는 알킬기의 탄소수가 18 이하이면, 냉매, 특히 하이드로플루오로카본 냉매와의 용해성이 양호하게 유지되고, 냉동 장치 내에서 석출하여 냉각 불량 등의 불량을 발생시키기 어렵게 할 수 있다.

[0041] 또한, 글리시딜에테르형 에폭시 화합물로서, 화학식 2로 표시되는 에폭시 화합물 이외에, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨테트라글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시

딜에테르, 소르비톨폴리글리시딜에테르, 폴리알킬렌글리콜모노글리시딜에테르, 폴리알킬렌글리콜디글리시딜에테르 등을 사용할 수도 있다.

[0042] 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물로서는, 예를 들면 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 사용할 수 있다.

화학식 3



[0043]

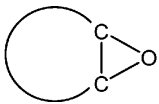
[0044] 상기 화학식 3에서, R^3 은 아릴기, 탄소수 5 내지 18의 알킬기 또는 알케닐기를 나타낸다.

[0045] 화학식 3으로 표시되는 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물로서는, 글리시딜벤조에이트, 글리시딜네오테카노에이트, 글리시딜-2,2-디메틸옥타노에이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트가 바람직하다.

[0046] R^3 으로 표시되는 알킬기의 탄소수가 5 이상이면, 에폭시 화합물의 안정성이 확보되고, 수분, 지방산, 산화 열화물과 반응하기 전에 분해하거나, 에폭시 화합물끼리 중합하는 자기 중합을 일으키거나 하는 것을 억제할 수 있고, 목적의 기능을 쉽게 얻을 수 있게 된다. 한편, R^3 으로 표시되는 알킬기 또는 알케닐기의 탄소수가 18 이하이면, 냉매, 특히 하이드로플루오로카본 냉매와의 용해성이 양호하게 유지되고, 냉동기 내에서 석출하여 냉각 불량 등의 불량을 발생시키기 어렵게 할 수 있다.

[0047] 지환식 에폭시 화합물이란, 하기 화학식 4로 표시되는, 에폭시기를 구성하는 탄소 원자가 직접 지환식환을 구성하고 있는 부분 구조를 갖는 화합물이다.

화학식 4



[0048]

[0049] 지환식 에폭시 화합물로서는, 예를 들면, 1,2-에폭시사이클로hex산, 1,2-에폭시사이클로헥텐, 3',4'-에폭시사이클로hex실메틸-3,4-에폭시사이클로hex산카복실레이트, 비스(3,4-에폭시사이클로hex실메틸)아디페이트, 엑소-2,3-에폭시노르보르난, 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로hex실메틸)아디페이트, 2-(7-옥사비사이클로[4.1.0]헵트-3-일)-스피로(1,3-디옥산-5,3'-[7]옥사비사이클로[4.1.0]헵탄, 4-(1'-메틸에폭시에틸)-1,2-에폭시-2-메틸사이클로hex산, 4-에폭시에틸-1,2-에폭시사이클로hex산이 바람직하다.

[0050] 아릴옥시란 화합물로서는, 1,2-에폭시스티렌, 알킬-1,2-에폭시스티렌 등을 예시할 수 있다.

[0051] 알킬옥시란 화합물로서는, 1,2-에폭시부탄, 1,2-에폭시펜탄, 1,2-에폭시hex산, 1,2-에폭시헵탄, 1,2-에폭시옥탄, 1,2-에폭시노난, 1,2-에폭시데칸, 1,2-에폭시운데칸, 1,2-에폭시도데칸, 1,2-에폭시트리데칸, 1,2-에폭시테트라데칸, 1,2-에폭시펜타데칸, 1,2-에폭시hex사데칸, 1,2-에폭시헵타데칸, 1,1,2-에폭시옥타데칸, 2-에폭시노나데칸, 1,2-에폭시이코산 등을 예시할 수 있다.

[0052] 에폭시화 지방산 모노에스테르로서는, 에폭시화된 탄소수 12 내지 20의 지방산과, 탄소수 1 내지 8의 알코올 또는 페놀 또는 알킬페놀과의 에스테르 등을 예시할 수 있다. 에폭시화 지방산 모노에스테르로서는, 에폭시스테아르산의 부틸, hex실, 벤질, 사이클로hex실, 메톡시에틸, 옥틸, 페닐 및 부틸페닐에스테르가 바람직하게 사용된다.

[0053] 에폭시화 식물유로서는, 대두유, 아마인유, 면실유 등의 식물유의 에폭시 화합물 등을 예시할 수 있다.

[0054] 에폭시 화합물의 함유 비율은 냉동기유 조성물 전량 기준으로, 바람직하게는 0.1질량% 이상 4.5질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상 3.5질량% 이하, 더 바람직하게는 1.0질량% 이상 2.5질량% 이하이다. 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 냉동기유 조성물의 산가의 상승을 억제할 수 있다. 함유 비율이 상기 상한값 이하

면, 냉동기유 조성물을 플루오로프로펜 냉매와 함께 사용한 경우에도, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재의 열화를 억제할 수 있다.

- [0055] 카보다이미드 화합물로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 디알킬카보다이미드, 디페닐카보다이미드, 비스(알킬페닐)카보다이미드를 사용할 수 있다.
- [0056] 디알킬카보다이미드로서는, 디이소프로필카보다이미드, 디사이클로헥실 카보다이미드 등을 들 수 있다.
- [0057] 비스(알킬페닐)카보다이미드로서는, 디톨릴카보다이미드, 비스(이소프로필페닐)카보다이미드, 비스(디이소프로필페닐)카보다이미드, 비스(트리이소프로필페닐)카보다이미드, 비스(부틸페닐)카보다이미드, 비스(디부틸페닐)카보다이미드, 비스(노닐페닐)카보다이미드 등을 들 수 있다.
- [0058] 카보다이미드 화합물의 함유 비율은 냉동기유 조성물 전량 기준으로, 바람직하게는 0.01질량% 이상 1질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상 0.5질량% 이하이다. 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 냉동기유 조성물의 안정성이 보다 향상된다. 함유 비율이 상기 상한값 이하이면, 장기간 사용에 있어서의 첨가제 유래의 슬러지의 발생을 억제할 수 있다.
- [0059] 냉동기유 조성물의 40℃에 있어서의 동점도는 바람직하게는 3 내지 1000mm²/s, 보다 바람직하게는 4 내지 500mm²/s, 더 바람직하게는 5 내지 400mm²/s로 할 수 있다. 냉동기유 조성물의 100℃에 있어서의 동점도는, 바람직하게는 1 내지 100mm²/s, 보다 바람직하게는 2 내지 50mm²/s로 할 수 있다. 본 발명에 있어서의 동점도는 JIS K2283:2000에 준거하여 측정된 동점도를 의미한다.
- [0060] 냉동기유 조성물의 유동점은 바람직하게는 -10℃ 이하, 보다 바람직하게는 -20℃ 이하로 할 수 있다. 본 발명에 있어서의 유동점은 JIS K2269-1987에 준거하여 측정된 유동점을 의미한다.
- [0061] 냉동기유 조성물의 체적 저항율은 바람직하게는 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 이상, 보다 바람직하게는 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 이상, 더 바람직하게는 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot m$ 이상으로 할 수 있다. 특히, 밀폐형의 냉동기유에 사용할 경우에는 높은 전기 절연성이면 바람직하다. 본 발명에 있어서의 체적 저항율은 JIS C2101:1999에 준거하여 측정된 25℃에서의 체적 저항율을 의미한다.
- [0062] 냉동기유 조성물의 수분 함유량은 냉동기유 조성물 전량 기준으로, 바람직하게는 200ppm 이하, 보다 바람직하게는 100ppm 이하, 더 바람직하게는 50ppm 이하로 할 수 있다. 특히 밀폐형의 냉동기유에 사용할 경우에는, 냉동기유 조성물의 열·화학적 안정성이나 전기 절연성에 대한 영향의 관점에서, 수분 함유량이 적은 것이 바람직하다.
- [0063] 냉동기유 조성물의 산가는 바람직하게는 10.0mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 1.0mgKOH/g 이하, 더 바람직하게는 0.1mgKOH/g 이하로 할 수 있다. 냉동기유 조성물의 수산기가는 바람직하게는 50.0mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 30.0mgKOH/g 이하, 더 바람직하게는 10.0mgKOH/g 이하로 할 수 있다. 냉동기유의 산가 및 수산기가가 상기의 범위 내이면, 냉동기 또는 배관에 사용되고 있는 금속의 부식 방지, 및 냉동기유 조성물에 함유되는 에스테르의 분해 방지의 관점에서 바람직하다. 본 발명에 있어서의 산가는 JIS K2501:2003에 준거하여 측정된 산가를 의미한다. 본 발명에 있어서의 수산기가는 JIS K0070-1992에 준거하여 측정된 수산기가를 의미한다.
- [0064] 냉동기유 조성물의 회분은 냉동기유 조성물의 열·화학적 안정성을 높여 슬러지 등의 발생을 억제하는 관점에서, 바람직하게는 100ppm 이하, 보다 바람직하게는 50ppm 이하로 할 수 있다. 본 발명에 있어서의 회분은 JIS K2272:1998에 준거하여 측정된 회분을 의미한다.
- [0065] 본 실시형태에 있어서는 종합 성능을 부여하기 위해서, 냉동기유 조성물의 특성을 손상하지 않는 범위에서 이하와 같은 첨가제, 또는 그 밖의 공지된 첨가제를 냉동기유 조성물에 적절히 첨가하는 것이 가능하다.
- [0066] 마모 방지제: 유헥계, 인계, 티오인산아연계 등.
- [0067] 산화 방지제: 페놀계, 아민계, 인계 등.
- [0068] 금속 불활성화제: 벤조트리아졸(유도체), 티아디아졸, 디티오카바메이트 등.
- [0069] 유성제: 고급 지방산류, 알코올, 아민 등.
- [0070] 소포제: 실리콘유 등.

- [0071] 본 실시형태에 따른 냉동기유 조성물은 플루오로프로펜을 포함하는 냉매와 함께 사용되고, 또한, 본 실시형태에 따른 냉동기유 작동 유체 조성물은 플루오로프로펜을 포함하는 냉매를 함유한다.
- [0072] 플루오로프로펜 냉매로서는 불소수가 3 내지 5의 플루오로프로펜이 바람직하고, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ye), 및 3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1243zf) 중 어느 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것이 바람직하다. 냉매 물성의 관점에서는, HFO-1225ye, HFO-1234ze 및 HFO-1234yf로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.
- [0073] 본 실시형태에 따른 냉동기유 조성물과 함께 사용하는 냉매는 플루오로프로펜 이외의 냉매를 함유하고 있어도 좋다. 플루오로프로펜 이외의 냉매로서는 포화 하이드로플루오로카본 냉매, 퍼플루오로에테르류 등의 함불소에 테르계 냉매, 비스(트리플루오로메틸)설퍼아이드 냉매, 3불화 요오드화메탄 냉매, 디메틸에테르, 이산화탄소, 암모니아 및 탄화수소 등의 자연계 냉매가 예시된다.
- [0074] 본 실시형태에 따른 냉동기유 조성물 및 냉동기유 작동 유체 조성물은, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재를 구비하는 냉동기에 적합하게 사용된다. 이러한 냉동기의 구체적인 예로서는, 레시프로식 또는 로터리식의 압축기를 갖는 에어컨, 공기조절기, 제습기, 냉장고, 냉동고, 냉동 냉장고, 자동판매기, 쇼케이스, 화학플랜트 등의 냉동기를 들 수 있다.
- [0075] 이하에 상술한 냉동기에 대하여 더 상세하게 설명한다. 도 1은 냉동기 구성의 일례를 도시한 개략도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 냉동기(10)는 적어도 압축기(1)와, 응축기(2)와, 팽창 기구(4)와, 증발기(5)가 유로(6)에서 순차 접속된 냉매 순환 시스템을 구비하고 있다. 냉매 순환 시스템은 건조기(3)를 더 구비하고 있어도 좋다. 또한, 냉매 순환 시스템은 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재이다.
- [0076] 압축기(1) 내에서는 고온(통상 70 내지 120℃) 조건하, 소량의 냉매와 다량의 냉동기유 조성물이 공존한다. 압축기(1)에서 유로(6)로 토출되는 냉매는 기체상이며, 소량(통상 1 내지 10%)의 냉동기유 조성물을 미스트로서 포함하고 있지만, 이 미스트상의 냉동기유 조성물 중에는 소량의 냉매가 용해되고 있다(도 1 중의 점 a). 다음에, 응축기(2) 내에서는 기체상의 냉매가 압축되어 고밀도의 유체가 되고, 비교적 고온(통상 50 내지 70℃ 전후) 조건하에서 다량의 냉매와 소량의 냉동기유가 공존한다(도 1 중의 점 b). 또한, 다량의 냉매와 소량의 냉동기유의 혼합물은 건조기(3), 팽창 기구(4), 증발기(5)에 순차 보내져서 급격하게 저온(통상 -40 내지 0℃)이 되고(도 1 중의 점 c, d), 다시 압축기(1)로 되돌아간다.
- [0077] 압축기(1)로서는 외부에 원동기를 갖는 개방형 압축기, 및 내부에 모터를 내장하는 밀폐형 압축기 중 어느 것이라도 사용할 수 있다.
- [0078] 개방형 압축기로서는 피스톤·크랭크식, 피스톤·경사판식 등의 왕복 운동식, 회전 피스톤식, 로터리 베인식, 스크롤식, 스크류식 등의 회전식 등을 들 수 있다. 외부 원동기로서는 엔진, 모터 등을 들 수 있지만, 특히 카에어콘의 경우에는 외부 원동기로서 주행용 엔진을 사용하는 것이 일반적이다.
- [0079] 밀폐형 압축기로서는 냉동기유 조성물을 저장하는 밀폐 용기 내에 회전자 및 고정자로 이루어지는 모터와, 회전자에 결합하여 부착된 회전축과, 이 회전축을 개재하여 모터에 연결된 압축기부를 수납하고, 압축기부에서 토출된 고압 냉매 가스가 밀폐 용기 내에 체류하는 고압 용기 방식의 압축기나, 냉동기유 조성물을 저장하는 밀폐 용기 내에 회전자 및 고정자로 이루어지는 모터와, 회전자에 결합하여 부착된 회전축과, 이 회전축을 개재하여 모터에 연결된 압축기부를 수납하고, 압축기부에서 토출된 고압 냉매 가스가 밀폐 용기 외로 직접 배출되는 저압 용기 방식의 압축기 등이 예시된다.
- [0080] 건조기(3)에는, 예를 들면 규산, 알루미늄산 알칼리 금속 복합염으로 이루어지는 합성 제올라이트 등의 건조제가 충전되어 있다.
- [0081] 냉동기(10)의 냉매 순환 시스템에서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 포함하는 부재 및/또는 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무를 포함하는 부재는, 예를 들면, 압축기(1) 내의 절연부나, 압축기(1)에서의 냉매 및 냉동기유 조성물의 누설을 방지하기 위한 씰재에 사용되고 있다.
- [0082] **실시예**
- [0083] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 설명하지만, 본 발명은 실시예에 한정되는 것은 아니다.

- [0084] 실시예 1 내지 16, 비교예 1 내지 10 및 참고예 1 내지 2에서는, 하기의 기유, 첨가제를 사용하여, 표 1 내지 5에 기재한 조성의 냉동기유 조성물을 조제하고, 수득된 각 냉동기유 조성물에 대하여 하기의 재료 적합성 시험을 실시하였다. 그 결과를 표 1 내지 5에 기재하였다.
- [0085] (기유)
- [0086] 기유 1: (a1) 펜타에리트리톨과, 2-메틸프로판산/3,5,5-트리메틸hex산의 혼합산(몰비로 1/1)과의 에스테르, 및, (b1) 네오펜틸글리콜과, 2-에틸hex산/3,5,5-트리메틸hex산의 혼합산(몰비로 1/1)과의 에스테르를, (a1) 50질량% (b1) 50질량%의 비율로 혼합한 에스테르 기유
- [0087] 기유 2: (a2) 펜타에리트리톨과, 2-에틸hex산/3,5,5-트리메틸hex산의 혼합산(몰비로 1/1)과의 에스테르 및 (b2) 디펜타에리트리톨과, 2-에틸hex산/3,5,5-트리메틸hex산의 혼합산(몰비로 1/1)과의 에스테르를, (a2) 75질량% (b2) 25질량%의 비율로 혼합한 에스테르 기유
- [0088] 기유 3: 트리메틸올프로판(1몰)에 아디프산(2.4몰)을 반응시킨 에스테르 중간체에, 2-에틸hex산(2.0몰)을 더 반응시키고, 잔존한 미반응물을 증류로 제거하여 수득한 에스테르 기유
- [0089] 기유 4: 펜타에리트리톨과, n-펜탄산/n-헵탄산/3,5,5-트리메틸hex산의 혼합산(몰비로 40/40/20)과의 에스테르 기유
- [0090] (첨가제)
- [0091] (A) 에폭시 화합물
- [0092] A1: 글리시딜네오데카노에이트
- [0093] A2: 2-에틸hex실글리시딜에테르
- [0094] A3: 1,2-에폭시테트라데칸
- [0095] A4: 3',4'-에폭시사이클로hex실메틸-3,4-에폭시사이클로hex산카복실레이트(CELLOXIDE 2021P)
- [0096] (B) 카보디이미드 화합물
- [0097] B1: 비스(디이소프로필페닐)카보디이미드
- [0098] B2: 디이소프로필카보디이미드
- [0099] (재료 적합성 시험)
- [0100] 수분 함유량을 500ppm으로 조정한 냉동기유 조성물 80g 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 냉매(HFO-1234yf) 20g의 혼합물에 수소화아크릴로니트릴 부타디엔고무(H-NBR)제 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)제의 단책(短冊)을 1매 넣은 시료를, 200ml의 오토클레이브에서 150℃로 200시간 가열하였다. 가열 종료 후, 냉동기유 조성물의 산가를 측정하고, 또한, H-NBR제 및 PET제의 단책에 대하여 인장 강도를 측정하고, 하기 식으로 정의되는 인장 강도 변화율(%)을 산출하였다.
- [0101] $\text{인장 강도 변화율}[\%] = (\text{시험 후의 단책의 인장 강도} / \text{시험 전의 단책의 인장 강도}) \times 100$
- [0102] 시험에 사용한 H-NBR제, PET제의 단책은 각각 이하의 형상으로 성형된 것이다.
- [0103] H-NBR: 세로×가로×두께=5cm×2cm×0.2cm
- [0104] PET: 세로×가로×두께=5cm×2cm×300 μm
- [0105] 산가는 JIS K2501 「석유 제품 및 윤활유-중화 시험 방법」에 준거하여 측정하고, 인장 강도는 JIS K6251에 준거하여 측정하였다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
조성 (질량%)	기유	기유 1	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
		기유 2	-	-	-	-	-	-
		기유 3	-	-	-	-	-	-
		기유 4	-	-	-	-	-	-
	첨가제	A1	4.5	2.0	0.5	0.1	0.1	0.1
		A2	-	-	-	-	-	-
		A3	-	-	-	-	-	-
		A4	-	-	-	-	-	-
		B1	0.01	0.1	0.1	3.0	1.0	0.1
		B2	-	-	-	-	-	-
시험 냉매		HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	
재료 적합성	H-NBR	인장강도 변화율 (%)	82	88	86	86	90	89
		산가 (mgKOH/g)	0.04	0.06	0.09	0.09	0.13	0.19
	PET	인장강도 변화율 (%)	83	83	88	84	85	87
		산가 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04

[0106]

표 2

			실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
조성 (질량%)	기유	기유 1	-	-	-	-	-	-
		기유 2	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
		기유 3	-	-	-	-	-	-
		기유 4	-	-	-	-	-	-
	첨가제	A1	-	-	-	-	-	-
		A2	4.5	2.0	0.5	0.1	0.1	0.1
		A3	-	-	-	-	-	-
		A4	-	-	-	-	-	-
		B1	0.01	0.1	0.1	3.0	1.0	0.1
		B2	-	-	-	-	-	-
시험 냉매			HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf
재료 적합성	H-NBR	인장강도 변화율(%)	82	87	85	85	89	89
		산가(mgKOH/g)	0.05	0.07	0.09	0.09	0.12	0.18
	PET	인장강도 변화율(%)	81	85	88	83	85	86
		산가(mgKOH/g)	0.01	0.01	0.03	0.03	0.05	0.06

[0107]

표 3

			실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
조성 (질량 %)	기유	기유 1	-	-	-	-
		기유 2	-	-	-	-
		기유 3	잔부	잔부	-	-
		기유 4	-	-	잔부	잔부
	첨가제	A1	-	-	-	-
		A2	-	-	-	-
		A3	4.5	0.1	-	-
		A4	-	-	4.5	0.1
		B1	0.01	1.0	-	-
		B2	-	-	0.01	1.0
시험 냉매			HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf
재료 적합성	H-NBR	인장강도 변화율 (%)	87	82	85	86
		산가 (mgKOH/g)	0.09	0.15	0.08	0.16
	PET	인장강도 변화율 (%)	83	83	85	83
		산가 (mgKOH/g)	0.03	0.07	0.05	0.09

[0108]

표 4

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	참고예 1
조성 (질량%)	기유	기유 1	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
		기유 2	-	-	-	-	-	-
		기유 3	-	-	-	-	-	-
		기유 4	-	-	-	-	-	-
	첨가제	A1	5.0	2.0	0.5	0.1	-	0.1
		A2	-	-	-	-	-	-
		A3	-	-	-	-	-	-
		A4	-	-	-	-	-	-
		B1	-	-	-	-	0.1	-
		B2	-	-	-	-	-	-
시험 냉매			HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	R410A
재료 적합성	H-NBR	인장강도 변화율(%)	72	87	83	87	92	86
		산가 (mgKOH/g)	0.05	0.29	0.48	1.32	0.77	0.17
	PET	인장강도 변화율(%)	69	81	82	85	87	82
		산가 (mgKOH/g)	0.01	0.17	0.34	0.89	0.43	0.05

[0109]

표 5

			비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	참고예 2
조성 (질량%)	기유	기유 1	-	-	-	-	-	-
		기유 2	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
		기유 3	-	-	-	-	-	-
		기유 4	-	-	-	-	-	-
	첨가제	A1	-	-	-	-	-	-
		A2	5.0	2.0	0.5	0.1	-	0.1
		A3	-	-	-	-	-	-
		A4	-	-	-	-	-	-
		B1	-	-	-	-	0.1	-
		B2	-	-	-	-	-	-
시험 냉매			HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	HFO- 1234yf	R410A
재료 적합성	H-NBR	인장강도 변화율 (%)	74	88	82	86	91	85
		산가 (mgKOH/g)	0.06	0.25	0.47	1.37	0.79	0.18
	PET	인장강도 변화율 (%)	70	82	85	89	86	85
		산가 (mgKOH/g)	0.01	0.15	0.35	0.88	0.45	0.06

[0110]

부호의 설명

[0111]

1...압축기, 2...응축기, 3...전조기, 4...팽창 기구, 5...증발기, 6...유로, 1...냉동기.

도면

도면1

