



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0076830
(43) 공개일자 2024년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10M 169/04 (2006.01) *C09K 5/04* (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01) *C10M 105/32* (2006.01)
C10M 107/24 (2006.01) *C10M 111/04* (2006.01)
C10M 129/68 (2006.01) *C10M 129/95* (2006.01)
C10M 135/30 (2006.01) *C10M 145/00* (2006.01)
F25B 1/00 (2022.01)

(52) CPC특허분류

C10M 169/04 (2013.01)
C09K 5/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7015289

(22) 출원일자(국제) 2022년10월25일

심사청구일자 2024년05월08일

(85) 번역문제출일자 2024년05월08일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/039731

(87) 국제공개번호 WO 2023/074686

국제공개일자 2023년05월04일

(30) 우선권주장

PCT/JP2021/039624 2021년10월27일 일본(JP)

(71) 출원인

지에스칼텍스 주식회사

서울특별시 강남구 논현로 508 (역삼동)

(72) 발명자

요코이, 기요시게

일본 5770814 오사카, 히가시오사카시, 미나미카
미코사카 10-36, 유코 쇼지 주식회사 내

가와무라, 신야

일본 5770814 오사카, 히가시오사카시, 미나미카
미코사카 10-36, 유코 쇼지 주식회사 내

(74) 대리인

특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체 및 해당 작동 매체를 이용한 냉동 사이클 장치**

(57) 요약

[과제] 탄화수소를 포함한 냉매와, 냉동기유를 포함한 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체에 있어서, 냉동기유가 높은 안정성, 냉매와의 적절한 상용성, 높은 윤활성 및 높은 전기 절연성 중 적어도 하나를 달성하는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체를 제공한다.

[해결 수단] 탄소수 2~4의 할로젠 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유를 포함하며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 일반식 (1)로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고, 상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

(52) CPC특허분류

C10M 101/02 (2013.01)
C10M 105/32 (2013.01)
C10M 107/24 (2013.01)
C10M 111/04 (2013.01)
C10M 129/68 (2013.01)
C10M 129/95 (2013.01)
C10M 135/30 (2013.01)
C10M 145/00 (2013.01)
F25B 1/00 (2022.01)

명세서

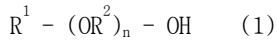
청구범위

청구항 1

탄소수 2~4의 할로젠 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유를 포함하며,

상기 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1):

[화학식 1]



[식 (1) 중, R¹은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR²는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타내고, n은 OR²로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 몰수를 나타낸다.]

로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고,

상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며,

상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는,

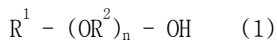
냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 2

탄소수 2~4의 할로젠 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유와, 티오비스페놀 화합물을 포함하며,

상기 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1):

[화학식 2]



[식 (1) 중, R¹은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR²는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타내고, n은 OR²로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 몰수를 나타낸다.]

로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고,

상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며,

상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는,

냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 티오비스페놀 화합물이 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 0.05질량% 이상 3.0질량% 이하로 함유되는,

냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 냉동기유는 0.1질량% 이상 20질량% 이하의 에스테르 화합물을 추가로 함유하는,
냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 95℃ 이하이고, 유동점이 -30℃ 이하인 나프텐계 광유인,
냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 냉동기유는 25℃에서의 체적 저항률이 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인,
냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 냉동기유는 습도 50%이고, 25℃에서의 포화 수분이 1질량% 이하이며, -10℃에서 균일한 액체인,
냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 냉매는 프로판인,
냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 9

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 냉매는 프로판인,
냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 일반식 (1)의 R¹이 탄소수 4의 알킬기이고, OR²가 옥시프로필렌기인,
냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 냉동기유는 아민 화합물, 페놀 화합물 및 벤조트리아졸 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를, 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하로 함유하는,
냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 12

제4항에 있어서,

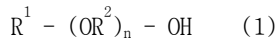
상기 냉동기유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 40질량% 이하의 상기 폴리알킬렌글리콜과, 60질량% 이상 90질량% 이하의 상기 광유와, 0.1질량% 이상 15질량% 이하의 상기 에스테르 화합물을 포함하는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 13

탄소수 2~4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유와, 티오비스페놀 화합물을 포함하며,

상기 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1):

[화학식 3]



[식 (1) 중, R^1 은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR^2 는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타내고, n은 OR^2 로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 물수를 나타낸다.]

으로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고,

상기 광유는 야닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며,

상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는,

내마모용 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 기재된 작동 매체를 이용한 밀봉형 냉동 사이클 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체 및 해당 작동 매체를 이용한 냉동 사이클 장치에 관한 것이다. 자세하게는, 본 발명은 냉매 압축식 냉동 사이클 장치에 이용되는, 냉매와 냉동기유를 포함한 작동 매체 및 이를 이용한 냉동 사이클 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 공기조화기, 전기 냉장고, 산업용 냉동기, 냉장 또는 냉동 창고 등의 냉매를 압축하여 사용하는 냉동 사이클 장치에 있어서는, 불소 원자를 함유한 탄화수소인 수소불화탄소(HFC)가 냉매로서 사용되고 있다. 그러나, 이 HFC는 대기중에서의 수명이 길기 때문에 온실 효과가 크고, 지구 온난화를 방지하는 데 있어서는 만족스러운 냉매가 아니어서, 그 사용이 제한되는 추세에 있다.

[0003] 상기 HFC 대신, 강연성이기는 하지만, 오존 파괴 계수가 제로이고, 또, 지구 온난화 계수도 HFC에 비하면 현격히 작은, 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소(이하, 간단히 「탄화수소 냉매」라고도 칭함)를 냉동 사이클 장치의 냉매로서 사용하는 것이 추진중이다. 예를 들면, 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소인 이소부탄(R600a)을 냉매로서 사용한 전기 냉장고가 실용화되고 있다. 나아가, 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 냉매로서 사용한 대형 기기의 개발이 검토되고, 공기조화기에는 프로판(R290)이 실용화되고 있다. 이러한 탄화수소 냉매를 사용할 경우, 탄화수소 냉매와 함께 작동 매체 성분으로서 사용되는 냉동기유로서는 광유, 알킬벤젠, 폴리올에스테르, 폴리테르 등이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1~5).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2000-60031호 명세서
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개 제2003-041278호
- (특허문헌 0003) 일본 특허공보 제3664511호
- (특허문헌 0004) 일본 특허공보 제5086782호
- (특허문헌 0005) 일본 특허공보 제4603117호

발명의 내용

해결하려는 과제

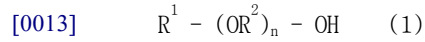
- [0005] 상기 특허문헌 1~3에서 제안된 광유, 알킬벤젠 또는 폴리올에스테르를 포함한 냉동기유는 프로판, 이소부탄 등의 탄화수소 냉매와의 상용성이 좋아, 냉동기유에 용해되는 냉매량이 많아진다. 이 때문에, 냉동 사이클 장치에서 충분한 능력을 발휘시키려면, 냉동 사이클 장치 내에 대량의 탄화수소 냉매를 충전(充填)할 필요가 있다. 그러나, 프로판, 이소부탄 등의 탄화수소는 강연성이므로, 탄화수소 냉매량은 운전 효율을 충분히 발휘하는 범위 내에서 극히 소량인 것이 안전면에서 바람직하다. 또한, 냉동기유 중에 용해되는 탄화수소 냉매량이 적을수록, 운전 시의 조건 변동에 따라 발생하는 탄화수소 냉매의 냉동기유에 대한 용해와 증발의 변동이 적어지고, 작동 매체의 점도 변화가 적어져 바람직하다. 또한, 냉동기유 중에 용해되는 탄화수소 냉매량이 적은 경우, 보다 저점도의 냉동기유를 선정할 수 있기 때문에, 냉동 사이클 장치의 고효율화가 도모되어, 에너지 절약으로 이어진다.
- [0006] 상기 특허문헌 4에서 제안된 폴리올에스테르와 폴리알킬렌글리콜을 포함한 냉동기유는 폴리올에스테르와 폴리알킬렌글리콜 양방이 높은 극성을 갖기 때문에, 냉동기유의 흡습성이 높아진다. 이 경우, 냉동기유 중의 수분 함량이 많아지고, 폴리올에스테르의 가수분해가 진행되어버려, 냉동기유가 열화될 것이 염려된다. 냉동기유는 냉매와의 공존하에서 냉동 사이클 장치에서 장기간 사용되며, 저온과 고온에 노출되기 때문에, 높은 안정성이 요구된다. 이러한 흡습성이 높은 냉동기유를 냉동 사이클 장치에서 사용하면, 냉동 사이클 장치 내에서의 수분 함량의 증가나 냉동기유의 열화 등에 의해, 트러블이 발생할 우려가 있다. 또한, 폴리올에스테르와 폴리알킬렌글리콜을 포함한 냉동기유는 체적 저항률로 나타나는 전기 절연성이 낮기 때문에, 냉동 사이클 장치에서 누설 전류를 일으키기 쉽다는 문제점이 있다.
- [0007] 특허문헌 5에는, 폴리에테르 화합물 및 광유를 포함한 냉동기유가 개시되어 있다. 특허문헌 5에 있어서는, 폴리에테르 화합물로서는, 폴리알킬렌글리콜 또는 폴리비닐에테르인 것, 그리고, 광유로서는, 윤활성을 향상시키기 위하여 특정 유황분을 갖는 것이 정해져 있을 뿐이다. 그 때문에, 특허문헌 5에 개시된 냉동기유는 매우 광범위한 냉동기유를 포함하는 것이다. 여기서, 특허문헌 5에 개시된 냉동기유는 냉매로서 암모니아 냉매를 사용하는 것이다. 즉, 특허문헌 5에 개시된 냉동기유는 대형 개방형 냉동기의 암모니아 냉매를 사용한 냉동기, 즉, 냉매와 냉동기유가 혼합되어서 냉동 사이클을 순환시키지 않는 비순환식 시스템에 적합한 냉동기유이다.
- [0008] 비순환식 시스템에 대해서, 컴프레서 중에 모터가 내장되고, 탄화수소 냉매와 냉동기유가 혼합된 매체로서 냉동 사이클을 순환하는 소형 밀폐형 순환식 시스템이 알려져 있다. 이 순환식 시스템에서는, 모터가 내장되어 있기 때문에, 냉동기유에 높은 전기 절연성이 요구된다. 특허문헌 5에서 사용된 암모니아 냉매는 극성이 크고, 전류가 누설되기 때문에, 순환식 시스템에는 사용할 수 없다. 또한, 순환식 시스템에서는, 저온(예를 들면, -25℃)까지 냉각되기 때문에, 저온에서도 매체가 균일한 액체일 것이 요구된다. 그 때문에, 냉매로서, 저온에서도 액체인 탄화수소 냉매가 바람직하게 사용된다. 냉동기유로서는, 저온에서도 탄화수소 냉매와 균일하게 용합(溶合)될 것이 요구된다. 예를 들면, 특허문헌 5에 개시된 냉동기유에서는, 폴리에테르 화합물(특히, 폴리알킬렌글리콜)은 극성을 가지며, 광유는 무극성이다. 이 경우, 폴리에테르 화합물은 극성의 차이에 의해, 광유 및 탄화수소 냉매와 저온(예를 들면, -25℃)에서는 용합되기 어려우며, 저온에서 분리 또는 석출되어버린다. 이상과 같이, 특허문헌 5에 개시된 암모니아 냉매 및 냉동기유는 순환식 시스템에는 적합하지 않다.
- [0009] 이상과 같이, 냉동기유로서의 특성, 즉, 안정성, 탄화수소 냉매와의 적절한 상용성, 전기 절연성 등에 대해서 아직도 개선의 여지가 있었다.
- [0010] 본 발명의 목적은 탄화수소 냉매와 냉동기유를 포함한 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체에 있어서, 냉

동기유가 높은 안정성, 냉매와의 적절한 용해성, 높은 윤활성 및 높은 전기 절연성 중 적어도 하나를 달성하는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 탄소수 2~4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유를 포함하며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1):

[0012] [화학식 1]

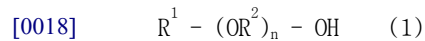


[0014] [식 (1) 중, R¹은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR²는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타내고, n은 OR²로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 몰수를 나타낸다.]

[0015] 로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고, 상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체가 제공된다.

[0016] 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 탄소수 2~4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유와, 티오비스페놀 화합물을 포함하며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1):

[0017] [화학식 2]



[0019] [식 (1) 중, R¹은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR²는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타내고, n은 OR²로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 몰수를 나타낸다.]

[0020] 로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고, 상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체가 제공된다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 탄화수소를 포함한 냉매와 냉동기유를 포함한 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체에 있어서, 냉동기유가 높은 안정성, 냉매와의 적절한 용해성, 높은 윤활성 및 높은 전기 절연성 중 적어도 하나를 달성하는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명의 냉동기유 및 작동 매체에 대해서 자세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 특별히 기재하지 않는 한, 조작 및 물성 등의 측정은 실온(20~25℃)/상대습도 40~50% RH의 조건에서 실시한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「X~Y」는 그 전후에 기재되는 수치(X 및 Y)를 하한치 및 상한치로서 포함하는 의미로 사용하며, 「X이상 Y이하」를 의미한다.

[0023] 본 발명에 관한 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체(이하, 간단히 「작동 매체」라 칭함)는 탄소수 2~4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 특정 폴리알킬렌글리콜 및 특정 광유를 포함한 냉동기유를 포함한다. 또한, 본 발명에 관한 작동 매체는 40℃에서의 동점도가 1mm²/s 이상 32mm²/s 이하인 것이 바람직하고, 3mm²/s 이상 30mm²/s 이하인 것이 보다 바람직하며, 5mm²/s 이상 25mm²/s 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 명세서 중, 동점도는 실시예에 기재된 방법으로 측정된 것이다.

- [0024] 우선, 본 발명의 작동 매체에 포함되는 냉매에 대해서 설명한다. 냉매는 탄소수 2~4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소(이하, 간단히 「탄화수소」라고도 칭함)를 포함한다. 탄소수 2~4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소로서는, 에탄(R170), 프로판(R290), 노말부탄(R600), 이소부탄(R600a)과 같은 포화 탄화수소나 에틸렌, 프로펜 등의 불포화 탄화수소를 들 수 있다. 탄화수소로서는, 이들 중, 포화 탄화수소로부터 선택되는 적어도 1종, 즉, 에탄, 프로판, 노말부탄 및 이소부탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다. 작동 매체로서는, 특히나 프로판, 에탄 혹은 그들의 혼합 냉매와, 특정 폴리알킬렌글리콜 및 특정 광유를 포함한 냉동기유의 조합이 본 발명의 효과가 높아, 보다 바람직하다. 작동 매체로서, 프로판을 포함한 냉매와, 특정 폴리알킬렌글리콜 및 특정 광유를 포함한 냉동기유의 조합이면, 본 발명의 효과가 보다 한층 더 높아, 더욱 바람직하다. 탄화수소로서는, 탄화수소 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상의 탄화수소를 조합하여 사용할 수 있다.
- [0025] 바람직한 실시형태에 있어서, 탄화수소는 프로판(R290)을 포함한다. 이 경우, 냉매는 프로판과 더불어, 에탄, n-부탄(노말부탄)(R600), 이소부탄(R600a) 등의 포화 탄화수소; 에틸렌, 프로펜 등의 불포화 탄화수소; 등의 프로판 이외의 다른 탄화수소를 추가로 함유할 수 있다. 프로판을 포함한 탄화수소가 프로판 이외의 다른 탄화수소를 추가로 포함할 경우, 탄화수소의 주성분은 프로판인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 「주성분」이란, 탄화수소 전체 질량에 대해서, 50질량%를 초과하는(상한 100질량%) 성분을 의미한다. 따라서, 탄화수소가 프로판과, 프로판 이외의 탄화수소를 포함할 경우, 프로판 이외의 탄화수소 함유량은 탄화수소 전체 질량에 대해서, 바람직하게는 1질량% 이상 50질량% 미만이고, 보다 바람직하게는 2질량% 이상 40질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 3질량% 이상 35질량% 이하이며, 특히 바람직하게는 5질량% 이상 25질량% 이하이며, 가장 바람직하게는 10질량% 이상 20질량% 이하이다. 일 실시형태에 있어서, 탄화수소는 프로판(R290)으로 이루어진다(프로판 100질량%).
- [0026] 또한, 본 발명의 작동 매체는 냉매로서, 포화 수소불화탄소, 불포화 수소불화탄소, 디메틸에테르, 이산화탄소 등의 기타 냉매(이하, 「기타 냉매」라 칭함)를 추가로 함유할 수 있다. 이 경우, 기타 냉매는 탄화수소 100질량부에 대해서 1~100질량부인 것이 바람직하고, 5~50질량부인 것이 보다 바람직하며, 10~30질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0027] 바람직한 실시형태에 있어서, 냉매는 프로판을, 냉매 전체 질량에 대해서, 바람직하게는 50질량%를 초과하여 포함하고, 보다 바람직하게는 60질량% 이상 포함하며, 더욱 바람직하게는 75질량% 이상 포함하며, 특히 바람직하게는 80질량% 이상 포함하며, 가장 바람직하게는 90질량% 이상 포함한다. 또한, 냉매는 프로판으로만 구성될 수 있으며, 따라서, 냉매 중의 프로판 함유량의 상한은 100질량%이다. 따라서, 일 실시형태에 있어서, 냉매는 프로판(R290)으로 이루어진다(프로판 100질량%). 즉, 냉매는 프로판(R290)이다.
- [0028] 본 발명의 냉동기유는 특정 폴리알킬렌글리콜과 특정 광유를 포함한다. 일 실시형태에 있어서, 냉동기유는 특정 폴리알킬렌글리콜과 특정 광유를 포함한 혼합유를 기유(基油)로 한다. 냉동기유의 기유란, 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 50질량%를 초과하여(상한 100질량%) 함유되는 성분을 가리키며, 바람직하게는 80질량% 이상 함유되는 성분, 보다 바람직하게는 90질량% 이상 함유되는 성분이다. 폴리알킬렌글리콜은 단독으로도 냉동기유로서 사용 가능하지만, 극성을 갖기 때문에 흡습성이 높다. 그 때문에, 폴리알킬렌글리콜을 냉동기유로서 단독으로 사용한 경우, 냉동기유 중의 수분 함유량이 증가하여, 해당 수분에 의해, 냉동 사이클 장치에서 트러블이 일어날 우려가 있다. 또한, 폴리알킬렌글리콜은 전기 절연성이 낮은, 즉, 체적 저항률이 낮기 때문에, 밀폐형 컴프레서를 사용하는 공기조화기, 전기 냉장고, 산업용 냉동기 등에서는 전류 누설을 일으키기 쉽다. 그러나, 다른 한편으로, 폴리알킬렌글리콜은 극성을 갖고 있기 때문에, 탄화수소를 포함한 냉매에 대한 용해량이 적다는 장점이 있다.
- [0029] 광유는 흡습성이 낮고, 전기 절연성이 높지만, 냉매에 포함되는 탄화수소와 동일한 탄화수소로 이루어진 성분이기 때문에, 탄화수소를 포함한 냉매에 대한 용해량이 많다. 그 때문에, 광유를 냉동기유로서 단독으로 사용한 경우, 냉동 사이클 장치에서 냉동기유의 점도가 저하됨으로써 윤활성, 즉, 내마모성이 저하된다는 단점이 있다.
- [0030] 그래서, 폴리알킬렌글리콜과 광유의 양자 혼합에 의해, 단점을 보충할 수 있으며, 특성 밸런스가 좋은 냉동기유가 될 가능성이 있다. 그러나, 극성을 갖는 폴리알킬렌글리콜과 무극성 광유로는 용해되기 어려워, 2층으로 분리되는 것을 생각할 수 있다. 이들 폴리알킬렌글리콜과 광유가 2층으로 분리되면, 냉동기유로서 사용할 수 없다. 그래서, 열심히 검토한 결과, 냉동기유로서, 특정 폴리알킬렌글리콜과 특정 광유를 특정 질량비로 함유함으로써, 냉동기유는 균일한 액체가 되어, 냉동기유로서 적합한 특성을 발휘 가능하다는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0031] 본 발명의 특정 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1)로 표시된다.
- [0032] [화학식 3]
- [0033] $R^1 - (OR^2)_n - OH$ (1)
- [0034] [단, R^1 은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR^2 는 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기의 1종 또는 2종 이상을 나타내고, n 은 OR^2 로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 몰수를 나타낸다.]
- [0035] 상기 식 (1) 중, R^1 은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기를 나타낸다. 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~8의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기가 더욱 바람직하며, 탄소수 1~5의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기가 특히 바람직하며, 탄소수 3~5의 직쇄상 혹은 분지상 알킬기가 가장 바람직하게 사용된다. 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 직쇄상 또는 분지상 프로필기(n -프로필기, 이소프로필기), 직쇄상 또는 분지상 부틸기(n -부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기), 직쇄상 또는 분지상 펜틸기(n -펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, 3-펜틸기, tert-펜틸기, 네오펜틸기) 등을 들 수 있다. R^1 은 탄화수소를 포함한 냉매에 대한 용해도와, 냉동기유로서의 특성의 밸런스로부터, 이소프로필기, n -부틸기, tert-부틸기가 바람직하고, 탄소수 4의 직쇄상 또는 분지상 부틸기(n -부틸기, tert-부틸기)가 보다 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜에서 R^1 이 단쇄 알킬기인 경우, 저온 유동성이 우수하다.
- [0036] 상기 일반식 (1) 중, OR^2 는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타낸다. 즉, R^2 는 탄소수 2~4의 알킬렌기를 나타낸다. 여기서, OR^2 는 1종의 옥시알킬렌기일 수 있고, 2종 이상의 옥시알킬렌기로 구성될 수 있다. 이러한 옥시알킬렌기로서는, 구체적으로는, 옥시에틸렌기($-OCH_2CH_2-$), 옥시프로필렌기($-OCH(CH_3)CH_2-$), 옥시트리메틸렌기($-OCH_2CH_2CH_2-$), 옥시부틸렌기($-OCH_2CH_2CH_2CH_2-$) 등을 들 수 있다. 이러한 옥시알킬렌기 중에서도, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기가 바람직하고, 옥시프로필렌기가 보다 바람직하다. 이 때, $(OR^2)_n$ 으로 표시되는 반복 단위 중에서 옥시알킬렌기(OR^2)는 각각 동일한 옥시알킬렌기일 수 있고, 다른 옥시알킬렌기일 수 있다. 폴리알킬렌글리콜에서 OR^2 전체에 차지하는 옥시프로필렌기 비율의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 폴리알킬렌글리콜에서 OR^2 는 모두 옥시프로필렌으로 구성되는 것이 가장 바람직하며, 따라서, 상한은 100몰%이다. 예를 들면, OR^2 가 옥시에틸렌기 및 옥시프로필렌기로 구성될 경우, 옥시프로필렌기의 비율은 OR^2 전체(즉, 옥시에틸렌기 및 옥시프로필렌기의 총 부가 몰수)에 대해서, 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 이 경우, OR^2 전체에 차지하는 옥시에틸렌기(R^2 가 탄소수 2)의 비율은 냉동기유로서의 특성면, 즉, 냉동기유의 흡습성을 낮추기 위하여, 30몰% 이하인 것이 바람직하고, 20몰% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0037] 일 실시형태에 있어서, 폴리알킬렌글리콜은 일반식 (1)의 R^1 이 탄소수 4의 알킬기이고, OR^2 가 옥시프로필렌기이다. 이로써, 냉동기유의 저온 유동성과 흡습성이 보다 한층 더 우수한 것으로 할 수 있다.
- [0038] 상기 일반식 (1) 중, n 은 OR^2 로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 몰수(중합도)를 나타낸다. 일반식 (1)로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량은 100~1500인 것이 바람직하고, 200~1200인 것이 보다 바람직하며, 300~1000인 것이 더욱 바람직하며, 350~850인 것이 특히 바람직하며, 350~700인 것이 가장 바람직하다. n 은 해당 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량이 상기 조건을 만족하는 수인 것이 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량이 상기 범위 내인 경우, 광유와의 상용성도 양호하여, 탄화수소를 포함한 냉매와의 공존하에서 냉동기유의 유효성을 충분히 발휘할 수 있다. 본 명세서 중, 수평균 분자량은 표준 물질로서 폴리스티렌을 사용한 GPC(겔 투과 크로마토그래피)로 측정되었다. 식 (1)에서 부가 몰수(n)는 측정에 의해 얻어진 수평균 분자량에 근거하여 산출 가능하다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 폴리알킬렌글리콜은 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이다. 폴리알킬렌글리콜의 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 미만인 경우, 폴리알킬렌글리콜이 형성하는 유막이 얇아진다. 즉, 냉동 사이클 장치의 심장부인 컴프레서의 접동 재료(접동부)에서 금속끼리의 접촉이 일어나기 쉬워지고, 냉매와의 공존하에서 냉

동기유의 윤회성이 불충분해진다. 폴리알킬렌글리콜의 40℃에서의 동점도가 60mm²/s를 초과할 경우, 냉동기유의 점성 저항이 너무 높아져, 냉동 사이클 장치의 효율이 저하된다. 폴리알킬렌글리콜의 40℃에서의 동점도는 바람직하게는 5mm²/s 이상 55mm²/s 이하이고, 보다 바람직하게는 8mm²/s 이상 50mm²/s 이하이며, 더욱 바람직하게는 9mm²/s 이상 45mm²/s 이하이며, 특히 바람직하게는 10mm²/s 이상 40mm²/s 이하이며, 가장 바람직하게는 10mm²/s 이상 35mm²/s 이하이다. 폴리알킬렌글리콜의 40℃에서의 동점도가 상기 범위임으로써, 냉동기유로서 양호한 윤회성을 발휘할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명에 있어서, 폴리알킬렌글리콜의 100℃에서의 동점도는 0.1mm²/s 이상인 것이 바람직하고, 0.25mm²/s 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.3mm²/s 이상인 것이 특히 바람직하며, 0.4mm²/s 이상인 것이 특히 더 바람직하며, 0.5mm²/s 이상인 것이 가장 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜의 100℃에서의 동점도는 15mm²/s 이하인 것이 바람직하고, 10mm²/s 이하인 것이 보다 바람직하며, 5mm²/s 이하인 것이 특히 바람직하며, 3mm²/s 미만인 것이 특히 더 바람직하며, 2.9mm²/s 이하인 것이 가장 바람직하다. 즉, 폴리알킬렌글리콜의 100℃에서의 동점도는 0.1mm²/s 이상 15mm²/s 이하인 것이 바람직하고, 0.25mm²/s 이상 10mm²/s 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.3mm²/s 이상 5mm²/s 이하인 것이 특히 바람직하며, 0.4mm²/s 이상 3mm²/s 미만인 것이 특히 더 바람직하며, 0.5mm²/s 이상 2.9mm²/s 이하인 것이 가장 바람직하다. 일 실시형태에 있어서, 폴리알킬렌글리콜의 100℃에서의 동점도는 0.1mm²/s 이상 10mm²/s 이하, 0.1mm²/s 이상 8mm²/s 이하, 0.1mm²/s 이상 7.5mm²/s 이하, 0.1mm²/s 이상 7mm²/s 이하, 0.1mm²/s 이상 6mm²/s 이하이다. 또한, 일 실시형태에 있어서, 폴리알킬렌글리콜의 100℃에서의 동점도는 0.1mm²/s 이상 3mm²/s 미만, 0.1mm²/s 이상 2.9mm²/s 이하이다. 폴리알킬렌글리콜의 100℃에서의 동점도가 0.1mm²/s 이상이면, 폴리알킬렌글리콜이 형성하는 유막이 충분한 두께로 형성되어, 냉동기유의 윤회성을 충분히 발휘할 수 있다. 폴리알킬렌글리콜의 100℃에서의 동점도가 15mm²/s 이하인 경우, 냉동기유의 점도가 낮기 때문에, 냉동 사이클 장치의 고효율화를 더욱 발휘할 수 있다.

[0041] 본 발명에 있어서, 폴리알킬렌글리콜은 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고, 또, 100℃에서의 동점도가 0.1mm²/s 이상 15mm²/s 이하인 것이 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜은 보다 바람직하게는 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고, 또, 100℃에서의 동점도가 0.4mm²/s 이상 3mm²/s 미만이며, 더욱 바람직하게는 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고, 또, 100℃에서의 동점도가 0.5mm²/s 이상 2.9mm²/s 이하이다.

[0042] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 폴리알킬렌글리콜은 40℃에서의 동점도가 5mm²/s 이상 55mm²/s 이하이고, 또, 100℃에서의 동점도가 0.1mm²/s 이상 10mm²/s 이하인 것이 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜은 보다 바람직하게는 40℃에서의 동점도가 8mm²/s 이상 50mm²/s 이하이고, 또, 100℃에서의 동점도가 0.4mm²/s 이상 8mm²/s 이하이며, 더욱 바람직하게는 40℃에서의 동점도가 9mm²/s 이상 45mm²/s 이하이고, 또, 100℃에서의 동점도가 0.5mm²/s 이상 7.5mm²/s 이하이다.

[0043] 폴리알킬렌글리콜은 유동점이 -25℃ 이하인 것이 바람직하고, -30℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, -40℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜의 유동점이 -25℃ 이하인 경우, 폴리알킬렌글리콜과 광유를 포함한 냉동기유의 윤회성이 높아져, 냉동기유로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0044] 본 발명에 관한 폴리알킬렌글리콜은 중래 공지의 방법을 이용하여 합성할 수 있다(「알킬렌옥사이드 중합체」, 시바타 미즈타 외, 카이분토 출판, 1990년 11월 20일 발행). 예를 들면, 알코올(R¹OH; R¹은 상기 일반식 (1) 중 R¹과 동일한 정의의 내용을 나타냄)에 소정의 알킬렌옥사이드의 1종 이상을 부가 중합시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 상기 제조 공정에서 다른 2종 이상의 알킬렌옥사이드를 사용할 경우, 얻어지는 폴리알킬렌글리콜은 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 중 어느 하나일 수 있다.

[0045] 일반식 (1)로 표시되는 폴리알킬렌글리콜로서는, 예를 들면, 폴리프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노프로필에테르(폴리프로필렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노이소프로필에테르), 폴리프로필렌글리콜 모노부틸에테르(폴리프로필렌글리콜 모노-n-부틸에테르), 폴리프로필렌글리콜 모노tert-부틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노헥실에테르(폴리프로필렌글리콜 모노-n-헥실에테르), 폴리프로필렌글리콜 모노옥틸에테르(폴리프로필렌글리콜 모노-n-옥틸에테르); 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜 공중합체의 모노메틸에테르(폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌글리콜 모노메틸에테르), 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜 공중합체의 모노에틸에테르(폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌글리콜 모노에틸에테르), 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜 공중합체의 모노-n-프로필에테르(폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌글리콜 모노-n-프로필에테르), 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜 공중합체의 모노이소프로필에테르(폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌글리콜 모노이소프로필에테르), 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜 공중합체의 모노-n-부틸에테르(폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌글리콜 모노-n-부틸에테르), 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜

공중합체의 모노tert-부틸에테르(폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌글리콜 모노tert-부틸에테르), 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜 공중합체의 모노헥실에테르(폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌글리콜 모노n-헥실에테르), 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜 공중합체의 모노옥틸에테르(폴리에틸렌글리콜 폴리프로필렌글리콜 모노n-옥틸에테르); 등을 들 수 있다.

[0046] 이러한 폴리알킬렌글리콜 중, 전기 절연성이 높은 폴리프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노헥실에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노옥틸에테르 등의 폴리프로필렌글리콜 모노알킬에테르가 바람직하며, 보다 전기 절연성이 높고, 흡습성이 낮은 폴리프로필렌글리콜 모노n-프로필에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노n-부틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노tert-부틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노헥실에테르, 폴리프로필렌글리콜 모노옥틸에테르 등이 보다 바람직하다.

[0047] 본 발명의 폴리알킬렌글리콜은 편말단이 극성이 큰 수산기이기 때문에, 냉매에 포함되는 무극성 탄화수소와는 친화력이 작아, 냉매에 대한 용해량을 줄일 수 있는 것이라고 생각된다. 따라서, 작동 매체에서 냉매의 충전량을 저감시킬 수 있다. 또한, 수산기는 금속 재료에 대한 흡착력이 크기 때문에, 폴리알킬렌글리콜은 냉동 사이클 장치의 심장부인 컴프레셔의 접동 재료에 유막을 형성하기 쉬우며, 양호한 윤활성(내마모성)을 보인다. 이렇기 때문에, 본 발명에 있어서, 특정 폴리알킬렌글리콜을 사용함으로써, 냉동기유의 저점도화가 도모되어, 냉동 사이클 장치의 고효율화로 이어지는 것이라고 추측된다. 그러나, 흡습성이 높고, 전기 절연성이 낮은 것이 단점이다. 또한, 본 발명은 상기 추론에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명에서 사용되는 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이다. 본 발명에 있어서, 광유는 폴리알킬렌글리콜과 용합되는 것이며, 광유의 아닐린점은 폴리알킬렌글리콜과의 용해성 기준이다. 광유의 아닐린점이 55℃ 미만인 경우, 점도 지수 등의 냉동기유로서의 점도 특성이 불충분해져, 냉동기유로서 양호한 성능(예를 들면, 고온에서 충분한 두께의 유막 형성)을 발휘하지 못한다. 광유의 아닐린점이 105℃를 초과할 경우, 광유와 폴리알킬렌글리콜이 용합되기 어려워져, 2층으로 분리되기 쉬우며, 냉동기유로서의 안정성을 유지하지 못한다. 광유의 아닐린점은 바람직하게는 65℃ 이상 100℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 75℃ 이상 95℃ 이하이다. 광유의 아닐린점이 상기 범위 내일 경우, 광유와 폴리알킬렌글리콜과의 상용성이 양호하여, 냉동기유로서의 각각의 성분의 장점이 보다 한층 더 발휘 가능하다.

[0049] 본 발명에서 사용되는 광유는 유동점이 -15℃ 이하이다. 광유의 유동점이 -15℃를 초과하면, 폴리알킬렌글리콜과 광유를 포함한 냉동기유의 유동성이 낮아져, 냉동기유로서 양호한 성능(예를 들면, 고온에서 충분한 두께의 유막 형성)을 발휘하지 못한다. 광유의 유동점은 -25℃ 이하인 것이 바람직하고, -30℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, -35℃ 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0050] 본 발명에 있어서, 광유의 40℃에서의 동점도는 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이다. 광유의 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 미만인 경우, 컴프레셔의 접동 재료에 형성되는 유막이 얇아지며, 점성에 따른 특성이 불충분해져, 냉동기유로서 양호한 윤활성, 실링성을 발휘하지 못한다. 광유의 40℃에서의 동점도가 100mm²/s를 초과할 경우, 광유가 폴리알킬렌글리콜과 용합되지 않게 되며, 2층으로 분리되어버려, 냉동기유로서의 안정성을 유지하지 못한다. 광유의 40℃에서의 동점도는 바람직하게는 3mm²/s 이상 95mm²/s 이하이고, 보다 바람직하게는 3mm²/s 이상 90mm²/s 이하이며, 더욱 바람직하게는 5mm²/s 이상 80mm²/s 이하이다. 일 실시형태에 있어서, 광유의 40℃에서의 동점도는 바람직하게는 3mm²/s 이상 65mm²/s 이하이고, 보다 바람직하게는 3mm²/s 이상 50mm²/s 이하이며, 더욱 바람직하게는 5mm²/s 이상 45mm²/s 이하이다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 광유는 40℃에서의 동점도가 8mm²/s 초과 70mm²/s 이하이다.

[0051] 냉동기유로서는, -25℃에서 균일한 액체일 필요가 있다. 본 발명의 냉동기유는 특정 폴리알킬렌글리콜과 특정 광유를 특정 질량비로 함유함으로써, -25℃에서 균일한 액체이다.

[0052] 또한, 본 발명에 있어서, 광유의 100℃에서의 동점도는 0.1mm²/s 이상인 것이 바람직하고, 0.25mm²/s 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.3mm²/s 이상인 것이 특히 바람직하며, 0.5mm²/s 이상인 것이 가장 바람직하다. 광유의 100℃에서의 동점도는 30mm²/s 이하인 것이 바람직하고, 15mm²/s 이하인 것이 보다 바람직하며, 10mm²/s 이하인 것이 특히 바람직하며, 8mm²/s 이하인 것이 가장 바람직하다. 광유의 100℃에서의 동점도가 0.1mm²/s 이상이면, 점성에 따른 특성을 충분히 부여할 수 있어, 냉동기유로서 양호한 윤활성을 발휘 가능하다. 광유의 100℃에서의 동점도가 30mm²/s 이하인 경우, 냉동기유의 점도가 낮기 때문에, 냉동 사이클 장치의 고효율화를 더욱 발휘할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 광유의 100℃에서의 동점도는 0.5mm²/s 이상 15mm²/s 이하, 1mm²/s 이상 12mm²/s 이하, 또는

1.5mm²/s 이상 10mm²/s 이하이다.

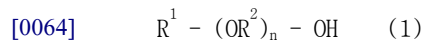
- [0053] 광유로서는, 예를 들면, 파라핀계 계열 원유(파라핀계 광유), 중간기 계열 원유 또는 나프텐계 계열 원유(나프텐계 광유)를 상압 증류하거나 또는 상압 증류한 잔사유를 감압 증류하여 얻을 수 있는 유출유를 상법에 따라 정제함으로써 얻을 수 있는 정제유, 예를 들면, 용제 정제유, 수첨 정제유, 탈납 처리유, 백토 처리유 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 광유로서는, 폴리알킬렌글리콜과 혼합한 경우의 저온에서의 안정성(액체의 균일성) 관점에서, 아닐린점이 낮고, 유동점이 -25℃ 이하인 파라핀계 광유 또는 나프텐계 광유가 바람직하고; 아닐린점이 55℃ 이상 95℃ 이하이고, 유동점이 -30℃ 이하인 나프텐계 광유가 보다 바람직하며; 아닐린점이 55℃ 이상 90℃ 이하이고, 유동점이 -35℃ 이하인 나프텐계 광유가 더욱 바람직하며; 아닐린점이 55℃ 이상 85℃ 이하이고, 유동점이 -35℃ 이하인 나프텐계 광유가 특히 바람직하다. 여기서, 광유가 나프텐계인 경우, 광유의 40℃에서의 동점도는 바람직하게는 3mm²/s 이상 100mm²/s 이하이고, 보다 바람직하게는 3mm²/s 이상 95mm²/s 이하이며, 더욱 바람직하게는 5mm²/s 이상 90mm²/s 이하이다. 광유가 파라핀계인 경우, 광유의 40℃에서의 동점도는 바람직하게는 3mm²/s 이상 65mm²/s 이하이고, 보다 바람직하게는 3mm²/s 이상 50mm²/s 이하이며, 더욱 바람직하게는 5mm²/s 이상 45mm²/s 이하이다.
- [0054] 본 발명의 냉동기유는 폴리알킬렌글리콜이 10~60질량%로 함유되고, 또, 광유가 40~90질량%로 함유된다. 본 발명의 냉동기유에 있어서, 특정 폴리알킬렌글리콜과 특정 광유가 상기 질량비로 함유됨으로써, 폴리알킬렌글리콜과 광유가 양호하게 용합될 수 있다. 또한, 냉동기유가 특정 폴리알킬렌글리콜과 특정 광유를 특정 질량비로 함유함으로써, 본 발명의 냉동기유는 높은 전기 절연성을 갖는다. 일 실시형태에 있어서, 냉동기유의 25℃에서의 체적 저항률은 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이다. 폴리알킬렌글리콜의 질량비가 60질량%를 초과하면(즉, 광유의 질량비가 40질량% 미만이면), 냉동기유의 흡습성이 너무 높아져, 전기 절연성이 저하된다. 광유의 질량비가 90질량%를 초과하면(즉, 폴리알킬렌글리콜의 질량비가 10질량% 미만이면), 냉매에 포함되는 탄화수소에 대한 용해량이 많아져, 냉동기유의 점도가 떨어져 버린다. 즉, 냉동기유의 윤희성 저하에 의해, 냉동 사이클 장치에서 마모가 발생하기 쉬워진다. 냉동기유에 있어서, 바람직하게는, 폴리알킬렌글리콜은 10~40질량%로 함유되고, 또, 광유는 60~90질량%로 함유된다. 폴리알킬렌글리콜 및 광유의 질량비가 상기 범위 내이면, 양자가 양호하게 용합되어, 양호한 윤희성을 발휘할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 냉동기유에 있어서, 폴리알킬렌글리콜과 광유는 질량비로 1:9~6:4로 포함되는 것이 바람직하고, 2:8~6:4로 포함되는 것이 보다 바람직하며, 2:8~5:5로 포함되는 것이 더욱 바람직하며, 2:8~4.6:5.4로 포함되는 것이 특히 바람직하다.
- [0056] 냉동기유는 특정 폴리알킬렌글리콜과 특정 광유가 특정 질량비로 함유됨으로써, 냉동기유 중에 포함되는 수분량을 낮출 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 냉동기유는 습도 50%이고, 25℃에서의 포화 수분이 1질량% 이하이다. 이로써, 냉동기유에 포함되는 폴리알킬렌글리콜 및 광유가 가수분해 등의 화학적 변화를 일으키기 어려워, 냉동기유로서의 안정성이 높아진다.
- [0057] 냉동기유는 상술한 바와 같이, 여러 가지 특성이 요구되지만, 가장 중요한 특성은 윤희성, 즉, 내마모성, 내소부성이다. 냉동기의 컴프레셔와 같은 기계는 마모나 소부에 의해 운전할 수 없게 되면, 공장 등의 가동을 불가능해지기 때문이다.
- [0058] 냉동기유는 냉동 사이클 내 컴프레셔의 윤활유이기 때문에, 일반 윤활유와는 다르며, 공기 즉, 산소가 거의 없는 분위기에서 사용된다. 일반 윤활유는 공기중에서 사용되기 때문에, 접동부의 금속 재료 표면은 산화막으로 되어 있으며, 그 산화막에 유효한 마모 방지 첨가제가 적용된다. 한편, 냉동기유의 경우에는 접동 재료 표면의 초기 산화막을 깎아낸 후에는 냉동 사이클 내의 산소량이 적기 때문에, 산화막 수복이 어렵고, 금속 소재의 신생면에서 윤활해지기 때문에, 일반 윤활유에서 사용되고 있는 마모 방지 첨가제 효과가 작아, 윤희성 향상이 과제였다.
- [0059] 냉동기유의 윤희성을 향상시키면, 마모, 소부를 방지하는 동시에, 컴프레셔에 점도가 낮은 기름을 적용할 수 있기 때문에, 가동 시의 저항이 작아져, 컴프레셔의 고효율화, 나아가서는 냉동 시스템의 전력 절약화를 도모할 수 있게 된다. 따라서, 본 발명의 다른 목적은 탄화수소 냉매와 냉동기유를 포함한 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체에 있어서, 냉동기유가 높은 안정성, 냉매와의 적절한 용해성, 높은 윤희성 및 높은 전기 절연성 중 적어도 하나와, 높은 내마모성을 달성하는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체를 제공하는 것이다.
- [0060] 그래서, 본 발명자들은 냉동기유의 윤희성을 향상시키기 위하여, 첨가제에 대해서 열심히 검토를 하였다. 그 결과, 발명자들은 본 발명의 기유 조합에, 일반적으로는 안정제(산화 방지제)로서 알려져 있는 티오비스페놀 화합

물을 배합함으로써, 종래부터 냉동기유에 사용되고 있는 인산 에스테르 등보다 대폭으로 윤활성을 향상시키는 것을 찾아냈다. 본 발명자들은 본 발명에 의해 이러한 효과를 얻을 수 있는 메커니즘을 이하와 같이 추정하였다. 다만, 하기 메커니즘은 어디까지나 추측이며, 이것에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0061] 티오비스페놀 화합물은 전자 공여성 화합물이며, 접동 재료 표면의 초기 산화막을 깎아낸 후의 금속 기재의 신생면은 전자가 결핍된 상태의 루이스산이 되지만, 그 표면과 반응막을 형성하여 금속과 금속의 접촉을 방지하는 윤활 상태가 되기 때문에, 결과적으로, 본 발명의 냉동기유가 티오비스페놀 화합물을 포함함으로써, 냉동기유에 내마모성을 부여할 수 있는 것을 찾아냈다.

[0062] 따라서, 본 발명의 일 실시형태는 냉매로서의 프로판과, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유와, 티오비스페놀 화합물을 포함하며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1):

[0063] [화학식 4]



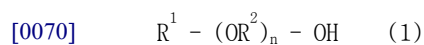
[0065] [식 (1) 중, R¹은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR²는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타내고, n은 OR²로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 물수를 나타낸다.]

[0066] 로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고, 상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체가 제공된다.

[0067] 여기서, 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 냉동기유에 포함되는 티오비스페놀 화합물은 내마모성을 부여하는 것이다. 즉, 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 티오비스페놀 화합물이 내마모재로서 사용되는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체가 제공된다. 또한, 티오비스페놀 화합물을 포함한 냉동기유에 의해, 해당 냉동기유를 포함한 작동 매체에서도 내마모성이 부여된다. 따라서, 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 탄소수 2~4의 할로젠 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유와, 티오비스페놀 화합물을 포함하며,

[0068] 상기 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1):

[0069] [화학식 5]



[0071] [식 (1) 중, R¹은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR²는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타내고, n은 OR²로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 물수를 나타낸다.]

[0072] 로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고,

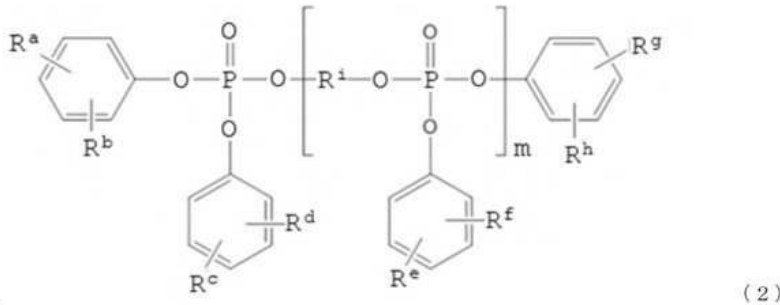
[0073] 상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는, 내마모용 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체가 제공된다.

[0074] 티오비스페놀 화합물로서는, 4, 4'-티오비스(2, 6-디-tert-부틸페놀), 4, 4'-티오비스(2-메틸-6-tert-부틸페놀), 4, 4'-티오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀) 등이 적합하다. 티오비스페놀 화합물의 함유량은 냉동기유의 전체 질량을 기준으로 0.05~3.0질량%이며, 0.05~1.0질량%가 바람직하고, 0.1~0.5질량%가 보다 바람직하다.

[0075] 본 발명에 관한 작동 매체는 일 실시형태에 있어서, 다인산 에스테르 화합물을 실질적으로 함유하지 않는다. 작동 매체가 다인산 에스테르 화합물을 함유한 경우, 그 열화에 의해 활성이 높은 인산이 생성되어, 부식 마모의 원인이 되며, 기름의 안정성이 저하될 수 있다. 또한, 본 명세서 중, 「실질적으로 함유하지 않는다」란, 작동 매체에서 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.1질량% 이하인 것이 더욱

바람직하다. 특히 바람직하게는, 본 발명에 관한 작동 매체는 다인산 에스테르 화합물을 함유하지 않는다. 여기서, 다인산 에스테르 화합물로서는, 하기 식 (2)로 표시되는 화합물:

[0076] [화학식 6]



[0077]

[식 (2) 중, m은 1~10의 정수를 나타내고, R^a~R^h는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1이상 20이하의 알킬기를 나타내고, Rⁱ는 탄소수 2이상 20이하의 2가 탄화수소기를 나타낸다.]

[0078]

[0079]

을 들 수 있다.

[0080]

폴리알킬렌글리콜과 광유가 -25℃에서 2층 분리되지 않고, 균일한 액체가 될지의 여부는 양자의 분자량, 즉, 동 점도에 의한 점이 크며, 양자의 분자량이 작을수록 균일한 액체가 되기 쉽다. 냉동기유의 경우, 기종에 따라 요구되는 점도가 다르다. 예를 들면, 점도가 높은 냉동기유의 경우, 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 0.1질량% 이상 20질량% 이하의 에스테르 화합물을 배합함으로써 안정성이 향상되며, 장기적으로 보다 한층 더 높은 안정성을 발휘할 수 있다. 에스테르 화합물로서는, 폴리올에스테르, 모노에스테르, 디에스테르, 인산 에스테르(다인산 에스테르 화합물을 제외함) 등을 들 수 있다. 따라서, 일 실시형태에 있어서, 냉동기유는 기유로서, 특정 폴리알킬렌글리콜과, 특정 광유와, 특정 에스테르 화합물을 포함한 혼합물이다. 에스테르 화합물은 가수분해될 가능성이 있기 때문에, 그 배합 비율은 안정성 관점에서 적은 편이 바람직하고, 0.1질량% 이상 15질량% 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상 12질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이상 10질량% 이하이다.

[0081]

따라서, 일 실시형태에 따르면, 본 발명의 냉동기유는 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 40질량% 이하의 폴리알킬렌글리콜과, 60질량% 이상 90질량% 이하의 광유와, 0.1질량% 이상 15질량% 이하의 에스테르 화합물을 포함한다. 여기서, 냉동기유의 전체 질량은 냉동기유의 함유 성분의 합계 질량(100질량%)으로 한다.

[0082]

폴리올에스테르로서는, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등의 알코올과, 옥틸산, 노난산 또는 올레인산 등의 카르본산과의 에스테르를 들 수 있다. 모노에스테르로서는, 올레인산 옥틸, 옥탄산 부틸, 2-에틸헥산산 헥실과 같은 각종 카르본산의 알킬에스테르 등을 들 수 있다. 디에스테르로서는, 세바신산 디옥틸, 아디핀산 디옥틸, 아디핀산 디올레이트 등의 2염기산과 알코올과의 에스테르를 들 수 있다. 인산 에스테르로서는, 트리알킬 포스페이트나 트리페닐 포스페이트, 트리크레실 포스페이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 가수분해 안정성 관점에서, 폴리올에스테르가 바람직하고, 네오펜틸글리콜과 카르본산(예를 들면, 2-에틸헥산산)과의 에스테르 등이, 분자량이 작고 저점도이기 때문에, 보다 바람직하다.

[0083]

또한, 냉동기유로서의 기능을 만족하는 범위에서, 상기 성분(폴리알킬렌글리콜, 광유 및 에스테르 화합물) 이외의 성분을 추가로 함유할 수 있다. 상기 성분 이외의 성분으로서, 기유로서 함유될 수 있고, 첨가제로서 함유될 수 있다. 본 실시형태에 관한 냉동기유가 함유될 수 있는 기타 성분으로서, 양 말단을 에테르화한 폴리알킬렌글리콜, 양 말단 혹은 편말단을 에스테르화한 폴리알킬렌글리콜이나 폴리비닐에테르 등의 에테르류, 탄화수소계인 알킬벤젠, 폴리올레핀을 들 수 있다.

[0084]

또한, 본 실시형태에 관한 냉동기유는 실사용에서 냉매와 냉동기유의 작동 매체의 안정성을 한층 더 높이기 위하여, 첨가제로서 안정성 향상제를 추가로 함유할 수 있다. 바람직한 안정성 향상제로서는, 티오비스페놀 화합물, 방향족 아민 화합물, 페놀 화합물 및 벤조트리아졸 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 여기서, 티오비스페놀 화합물을 첨가할 경우, 방향족 아민 화합물과 병용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 실시형태에 관한 냉동기유는 첨가제로서 유성제를 추가로 함유할 수 있다. 바람직한 유성제로서는, 글리세롤 모노올레이트(글리세린 모노올레이트), 솔비탄 모노올레이트 등의 다가 알코올의 부분 에스테르(단, 냉동기유의 기유로서 함유되는 에스테르 화합물을 제외함)를 들 수 있다. 안정성 향상제 및 유성제의 함유량은 합

계로, 냉동기유의 전체 질량을 기준으로 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 일 실시형태에 서는, 냉동기유는 바람직하게는, 방향족 아민 화합물, 페놀 화합물 및 벤조트리아졸 화합물로 이루어진 군으로 부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를, 냉동기유의 전체 질량에 대해서 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하 함유한다.

[0085] 일 실시형태에 따르면, 본 발명의 냉동기유는 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 40질량% 이하의 폴리알킬렌글리콜과; 60질량% 이상 90질량% 이하의 광유와; 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하의 티오비스페놀 화합물, 방향족 아민 화합물, 페놀 화합물 및 벤조트리아졸 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제;를 포함한다. 냉동기유의 전체 질량은 냉동기유 함유 성분의 합계 질량(100질량%)으로 한다.

[0086] 또한, 일 실시형태에 따르면, 본 발명의 냉동기유는 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 40질량% 이하의 폴리알킬렌글리콜과; 60질량% 이상 90질량% 이하의 광유와; 0.1질량% 이상 15질량% 이하의 에스테르 화합 물과; 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하의 티오비스페놀 화합물, 방향족 아민 화합물, 페놀 화합물 및 벤조트리아졸 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제;를 포함한다. 여기서, 냉동기유의 전체 질량은 냉동 기유 함유 성분의 합계 질량(100질량%)으로 한다.

[0087] 티오비스페놀 화합물로서는, 상술한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 안정성 향상제 중, 티오비스 페놀 화합물로서는, 4, 4'-티오비스(2, 6-디-tert-부틸페놀), 4, 4'-티오비스(2-메틸-6-tert-부틸페놀), 4, 4'-티오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀) 등이 적합하다. 티오비스페놀 화합물의 함유량은 냉동기유의 전체 질량을 기준으로 0.05~1.0질량%가 바람직하고, 0.1~0.5질량%가 보다 바람직하다.

[0088] 방향족 아민 화합물로서는, α -나프틸아민, N-페닐-1-나프틸아민 등을 들 수 있으며, 탄소수 4~12의 알킬기를 갖는 디(알킬페닐)아민(예를 들면, p, p'-디-옥틸-디페닐아민)이나 알킬화 페닐- α -나프틸아민, 알킬화 페닐- β -나프틸아민이 바람직하다. 방향족 아민 화합물의 함유량은 냉동기유의 전체 질량을 기준으로, 바람직하게는 0.05~1.0질량%, 보다 바람직하게는 0.1~0.5질량%이다.

[0089] 페놀 화합물로서는, 2, 6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2, 6-디-tert-부틸-4-에틸페놀 등이 적합하다. 페놀 화합물 의 함유량은 냉동기유의 전체 질량을 기준으로, 0.05~1.0질량%가 바람직하고, 0.1~0.5질량%가 보다 바람직하 다.

[0090] 벤조트리아졸 화합물로서는, 벤조트리아졸, 각종 알킬기의 1- [비스(알킬)아미노메틸] -알킬-1H-벤조트리아졸이 며, 예를 들면, 1- [비스(2-에틸헥실)아미노메틸] -4-메틸-1H-벤조트리아졸을 들 수 있다. 벤조트리아졸 화합물 의 함유량은 냉동기유의 전체 질량을 기준으로, 바람직하게는 0.05~1.0질량%, 보다 바람직하게는 0.1~0.5질량 %이다.

[0091] 또한, 본 실시형태에 관한 냉동기유는 힌더드페놀 등의 산화 방지제, 인산 에스테르, 유기 유허 화합물 등의 마 모 방지제, 1가 알코올, 고급 지방산류 등의 유성제, 벤조트리아졸 유도체 등의 금속 불활성화제, 실리콘 오일 등의 소포제 등의 첨가제를 적절히 첨가할 수 있다. 나아가서는, 냉동기유의 유동점을 떨어뜨리기 위하여, 폴리 메타크릴레이트 등의 유동점 강하제를 첨가할 수 있으며, 그 첨가량은 냉동기유의 전체 질량을 기준으로 0.05~ 1.0질량%, 바람직하게는 0.1~0.5질량%이다.

[0092] 일 실시형태에 따르면, 본 발명의 냉동기유는 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 40질량% 이하의 폴 리알킬렌글리콜과; 60질량% 이상 90질량% 이하의 광유와; 0.05질량% 이상 3.0질량% 이하의 티오비스페놀 화합물 과; 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하의 방향족 아민 화합물, 페놀 화합물 및 벤조트리아졸 화합물로 이루어진 군으 로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제;를 포함한다. 여기서, 폴리알킬렌글리콜, 광유, 티오비스페놀 화합물 및 첨 가제의 합계는 100질량%로 한다.

[0093] 일 실시형태에 따르면, 본 발명의 냉동기유는 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 40질량% 이하의 폴 리알킬렌글리콜과; 60질량% 이상 90질량% 이하의 광유와; 0.1질량% 이상 15질량% 이하의 에스테르 화합물과; 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하의 방향족 아민 화합물, 페놀 화합물 및 벤조트리아졸 화합물로 이루어진 군으로부 터 선택되는 1종 이상의 첨가제;를 포함한다. 여기서, 폴리알킬렌글리콜, 광유, 에스테르 화합물 및 첨가제의 합계는 100질량%로 한다.

[0094] 또한, 일 실시형태에 따르면, 본 발명의 냉동기유는 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 40질량% 이 하의 폴리알킬렌글리콜과; 60질량% 이상 90질량% 이하의 광유와; 0.05질량% 이상 3.0질량% 이하의 티오비스페놀 화합물과; 0.1질량% 이상 15질량% 이하의 에스테르 화합물과; 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하의 방향족 아민 화합 물, 페놀 화합물 및 벤조트리아졸 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제;를 포함한다. 여

기서, 폴리알킬렌글리콜, 광유, 티오비스페놀 화합물, 에스테르 화합물 및 첨가제의 합계는 100질량%로 한다.

- [0095] 냉동 사이클 장치의 효율면에서, 본 발명의 냉동기유의 40℃에서의 동점도는 바람직하게는 0.1mm²/s 이상 65mm²/s 이하이고, 보다 바람직하게는 0.5mm²/s 이상 60mm²/s 이하이며, 더욱 바람직하게는 1mm²/s 이상 50mm²/s 이하이며, 특히 바람직하게는 1mm²/s 이상 45mm²/s 이하이며, 가장 바람직하게는 5mm²/s 이상 40mm²/s 이하이다. 일 실시형태에 있어서, 냉동기유의 40℃에서의 동점도 상한은 40mm²/s 이하인 것이 바람직하고, 39mm²/s 이하인 것이 보다 바람직하며, 35mm²/s 이하인 것이 더욱 바람직하며, 30mm²/s 이하인 것이 더욱 더 바람직하며, 28mm²/s 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 일 실시형태에 있어서, 냉동기유의 40℃에서의 동점도 하한은 0.1mm²/s 이상인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.2mm²/s 이상, 더욱 더 바람직하게는 0.5mm²/s 이상, 특히 바람직하게는 1mm²/s 이상이며, 가장 바람직하게는 1.5mm²/s 이상이다. 냉동기유의 동점도가 상기 범위인 경우, 본 발명의 효과가 더 발휘된다. 일 실시형태에 있어서, 냉동기유는 40℃에서의 동점도가 0.1mm²/s 이상 30mm²/s 이하이다.
- [0096] 본 발명의 냉동기유는 통상적으로, 냉동 사이클 장치에 있어서, 상술한 바와 같은 탄화수소를 포함한 냉매와 혼합된 작동 매체의 형태로 존재한다. 이 작동 매체에서 냉동기유와 탄화수소를 포함한 냉매와의 배합 비율은 특별히 제한되지 않지만, 탄화수소를 포함한 냉매 100질량부에 대해서 냉동기유가 바람직하게는 1~500질량부, 보다 바람직하게는 2~400질량부이다.
- [0097] 또한, 본 발명에 있어서, 「냉매와의 상용성이 우수하다(냉매와의 적절한 상용성을 갖는다)」란, 2층 분리 온도가 낮고, 또, 냉매와 과도하게 녹지 않은 것을 의미한다. 본 발명에서는, 냉매와 냉동기유의 2층 분리 온도가 바람직하게는 -30℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 -35℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 -40℃ 이하이며, 더욱 더 바람직하게는 -45℃ 이하이다. 2층 분리 온도의 하한은 냉동 사이클에서 증발기로부터 컴프레서로의 냉동기유 복귀와, 냉동기유의 유회성 밸런스로 결정되며, 냉동 시스템 설계에 의존한다. 2층 분리 온도는 후술하는 실시예에 기재한 방법으로 측정된다. 또한, 폴리알킬렌글리콜은 광유 및 폴리올에스테르에 비하면, 극성이 높아, 탄화수소를 포함한 냉매와 과도하게 녹는 일이 없다. 따라서, 본 발명에 관한 냉동기유는 광유와 더불어 폴리알킬렌글리콜을 포함함으로써, 냉매와 과도하게 녹는 일이 없다. 이상과 같이, 본 발명에 관한 냉동기유는 냉매와의 상용성이 우수하기(냉매와의 적절한 상용성을 갖기) 때문에, 본 발명에 관한 냉동기유를 포함한 작동 매체는 강연성 탄화수소를 포함한 냉매의 충전량이 적어도 양호한 성능을 발휘 가능한 것이다.
- [0098] 본 발명에서 냉동기유가 갖는 높은 안정성이란, 열·화학 안정성 시험(후술하는 실시예에 상세한 방법을 기재) 전후에 있어서, 냉동기유의 산가가 0.01~0.05mgKOH/g인; 냉동기유의 색상이 L0.5~L1.0인; 것 중 적어도 하나를 달성하는 것이다. 산가가 열·화학 안정성 시험 전후에서 상기 범위 내인 경우, 안정성이 높은(열 안정성이 우수한) 것이라 할 수 있다. 또한, 냉동기유의 색상이 열·화학 안정성 시험 전후에서 상기 범위 내인 경우, 안정성이 높다(열 안정성이 우수하다)고 할 수 있다.
- [0099] 본 발명에 있어서, 냉동기유가 갖는 유회성은 소부 하중에 의해 평가된다. 구체적으로는, 소부 하중이 3000N 미만인 것이 바람직하고, 2950N 미만인 것이 보다 바람직하다. 소부 하중은 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정된다.
- [0100] 본 발명에 있어서, 냉동기유는 흡습성이 낮은 것이 바람직하며, 예를 들면, 냉동기유의 포화 수분은 1% 미만인 것이 바람직하고, 0.9% 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.7질량% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 0.6질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 포화 수분은 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정된다.
- [0101] 본 발명에 있어서, 냉동기유가 갖는 전기 절연성은 체적 저항률에 의해 평가된다. 구체적으로는, 체적 저항률이 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 것이 바람직하고, $5.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 체적 저항률은 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정된다.
- [0102] 본 발명의 작동 매체는 냉동 사이클 장치에 적합하게 이용할 수 있으며, 예를 들면, 왕복동식이나 회전식 밀폐형 압축기를 갖는 공기조화기, 전기 냉장고, 산업용 냉동기에 바람직하게 이용된다. 또한, 본 발명의 작동 매체는 제습기, 급탕기, 냉동고, 냉동 냉장 창고, 쇼케이스, 자동 판매기, 화학 플랜트 등의 냉각 장치에 바람직하게 이용된다. 나아가서는, 원심식 압축기를 갖는 것에도 바람직하게 이용된다. 본 발명의 작동 매체는 밀폐형 냉동 사이클 장치에 적합하게 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면, 작동 매체를 이용한 밀봉형 냉동 사이클 장치도 제공된다.
- [0103] 본 발명의 실시형태를 자세하게 설명하였으나, 이는 설명적이고 예시적인 것이지 한정적인 것은 아니며, 본 발명의 범위는 첨부한 특허 청구범위에 의해 해석되어야 하는 것은 분명하다.

- [0104] 본 발명은 하기 양태 및 형태를 포함한다.
- [0105] [1] 탄소수 2~4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유를 포함하며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1):
- [0106] [화학식 7]
- [0107] $R^1 - (OR^2)_n - OH$ (1)
- [0108] [식 (1) 중, R^1 은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR^2 는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타내고, n은 OR^2 로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 몰수를 나타낸다.]
- [0109] 로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고, 상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0110] [2] 탄소수 2~4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유와, 티오비스페놀 화합물을 포함하며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1):
- [0111] [화학식 8]
- [0112] $R^1 - (OR^2)_n - OH$ (1)
- [0113] [식 (1) 중, R^1 은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR^2 는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타내고, n은 OR^2 로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 몰수를 나타낸다.]
- [0114] 로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고, 상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0115] [3] 상기 티오비스페놀 화합물이 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 0.05질량% 이상 3.0질량% 이하로 함유되는, 상기 [2]에 기재된 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0116] [4] 상기 냉동기유는 0.1질량% 이상 20질량% 이하의 에스테르 화합물을 추가로 함유하는, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0117] [5] 상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 95℃ 이하이고, 유동점이 -30℃ 이하인 나프텐계 광유인, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0118] [6] 상기 냉동기유는 25℃에서의 체적 저항률이 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0119] [7] 상기 냉동기유는 습도 50%이고, 25℃에서의 포화 수분이 1질량% 이하이며, -10℃에서 균일한 액체인, 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0120] [8] 상기 냉매는 프로판인, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0121] [9] 상기 냉매는 프로판인, 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0122] [10] 상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 일반식 (1)의 R^1 이 탄소수 4의 알킬기이고, OR^2 가 옥시프로필렌기인, 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0123] [11] 상기 냉동기유는 아민 화합물, 페놀 화합물 및 벤조트리아졸 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를, 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 0.1질량% 이상 3.0질량% 이하로 함유하는, 상기 [1] 내

지 [9] 중 어느 하나에 기재된 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

- [0124] [12] 상기 냉동기유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 40질량% 이하의 상기 폴리알킬렌글리콜과, 60질량% 이상 90질량% 이하의 상기 광유와, 0.1질량% 이상 15질량% 이하의 상기 에스테르 화합물을 포함하는, 상기 [4]에 기재된 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0125] [13] 탄소수 2~4의 할로젠 원자를 포함하지 않는 탄화수소를 포함한 냉매와, 폴리알킬렌글리콜 및 광유를 포함한 냉동기유와, 티오비스페놀 화합물을 포함하며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 하기 일반식 (1):
- [0126] [화학식 9]
- [0127]
$$R^1 - (OR^2)_n - OH \quad (1)$$
- [0128] [식 (1) 중, R^1 은 탄소수 1~25의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기이고, OR^2 는 동일하거나 다르며, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌기를 나타내고, n은 OR^2 로 표시되는 옥시알킬렌기의 부가 몰수를 나타낸다.]
- [0129] 로 표시되며, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 60mm²/s 이하이고, 상기 광유는 아닐린점이 55℃ 이상 105℃ 이하이고, 유동점이 -15℃ 이하이고, 40℃에서의 동점도가 2mm²/s 이상 100mm²/s 이하이며, 상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 10질량% 이상 60질량% 이하로 함유되고, 상기 광유는 상기 냉동기유의 전체 질량에 대해서, 40질량% 이상 90질량% 이하로 함유되는, 내마모용 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.
- [0130] [14] 상기 [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 작동 매체를 이용한 밀봉형 냉동 사이클 장치.
- [0131] [실시예]
- [0132] 이하, 실시예 및 비교예에 근거하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하겠지만, 본 발명은 이하의 실시예에 전혀 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예에 있어서, 특별히 기재하지 않는 한, 조작 및 물성 등의 측정은 실온(20~25℃)/상대습도 40~50% RH의 조건에서 실시한다.
- [0133] 이하의 실시예에서는, 냉매로서, 프로판 대신 펜탄을 사용하는 경우가 있다. 펜탄은 극성 또는 비유전율 관점에서, 냉매로서 프로판과 동일한 상용성을 냉동기유에 대해서 보이는 것이라고 생각된다. 또한, 후술하는 2층 분리 온도는 냉매로서 펜탄을 사용한 경우에도, 냉매로서 프로판을 사용한 경우와 동일한 수치를 얻을 수 있는 것으로 확인되었다. 따라서, 이하의 실시예에서 냉매로서 펜탄을 사용한 실시예는 본원 발명의 구성 요건을 만족하는 것으로 간주한다.
- [0134] 하기에 도시하는 각 성분을 혼합하여, 40℃에서 10분간 교반함으로써, 실시예 1~8 및 비교예 1~8의 각 냉동기유를 얻었다.
- [0135] (실시예 1)
- [0136] R^1 (말단)이 n-부틸기, OR^2 가 옥시프로필렌기이고, 동점도가 40℃에서 10.5mm²/s, 100℃에서 2.8mm²/s, 유동점이 -50℃인 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 40.0질량%)과; 동점도가 40℃에서 7.1mm²/s, 100℃에서 2.2mm²/s, 유동점이 -35℃이고, 아닐린점이 90℃인 파라핀계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 60.0질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0137] (실시예 2)
- [0138] 실시예 1의 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 40.0질량%)과; 동점도가 40℃에서 10.5mm²/s, 100℃에서 2.5mm²/s, 유동점이 -45℃이고, 아닐린점이 65℃인 나프텐계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 60.0질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0139] (실시예 3)
- [0140] 실시예 1의 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 40.0질량%)과; 동점도가 40℃에서 45.4mm²/s, 100℃에서 5.5mm²/s, 유동점이 -40℃이고, 아닐린점이 77℃인 나프텐계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 60.0질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0141] (비교예 1)

- [0142] 실시예 1의 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 40.0질량%)과; 동점도가 40℃에서 45.0mm²/s, 100℃에서 6.7mm²/s, 유동점이 -15℃이고, 아닐린점이 106℃인 파라핀계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 60.0질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0143] (비교예 2)
- [0144] 실시예 1의 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 40.0질량%)과; 동점도가 40℃에서 97.0mm²/s, 100℃에서 10.9mm²/s, 유동점이 -15℃이고, 아닐린점이 115℃인 파라핀계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 60.0질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0145] (비교예 3)
- [0146] R¹(말단)이 n-부틸기, OR²가 옥시프로필렌기이고, 동점도가 40℃에서 108mm²/s, 100℃에서 19.3mm²/s, 유동점이 -45℃인 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 40.0질량%)과; 동점도가 40℃에서 10.5mm²/s, 100℃에서 2.5mm²/s, 유동점이 -45℃이고, 아닐린점이 65℃인 나프텐계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 60.0질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 없음).
- [0147] (비교예 4)
- [0148] R¹(말단)이 n-부틸기, OR²가 옥시프로필렌기이고, 동점도가 40℃에서 108mm²/s, 100℃에서 19.3mm²/s, 유동점이 -45℃인 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 40.0질량%)과; 동점도가 40℃에서 45.4mm²/s, 100℃에서 5.5mm²/s, 유동점이 -40℃이고, 아닐린점이 77℃인 나프텐계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 60.0질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 없음).
- [0149] (실시예 4)
- [0150] R¹(말단)이 n-부틸기, OR²가 옥시프로필렌기이고, 동점도가 40℃에서 10.5mm²/s, 100℃에서 2.7mm²/s이고, 유동점이 -50℃인 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 30.0질량%)과; 동점도가 40℃에서 46.5mm²/s, 100℃에서 5.4mm²/s이고, 유동점이 -35℃이고, 아닐린점이 78℃인 나프텐계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 70.0질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0151] (실시예 5)
- [0152] R¹(말단)이 에틸기, OR²가 옥시프로필렌기이고, 동점도가 40℃에서 22.1mm²/s, 100℃에서 5.1mm²/s이고, 유동점이 -50℃인 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 29.9질량%)과; 동점도가 40℃에서 22.2mm²/s, 100℃에서 3.7mm²/s이고, 유동점이 -45℃이고, 아닐린점이 72℃인 나프텐계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 69.9질량%)와; 첨가제로서 4, 4'-티오비스(2-메틸-6-tert-부틸페놀)(냉동기유의 전체 질량에 대해서 0.2질량%);를 포함한 냉동기유.
- [0153] (실시예 6)
- [0154] R¹(말단)이 tert-부틸기, OR²가 옥시에틸렌기 및 옥시프로필렌기이고, 동점도가 40℃에서 32.7mm²/s, 100℃에서 7.3mm²/s이고, 유동점이 -40℃인 폴리에틸렌 폴리프로필렌글리콜(옥시에틸렌기와 옥시프로필렌기의 비율은 몰비로 1대 9, 냉동기유의 전체 질량에 대해서 19.8질량%)과; 동점도가 40℃에서 10.6mm²/s, 100℃에서 2.5mm²/s이고, 유동점이 -45℃이고, 아닐린점이 65℃인 나프텐계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 79.3질량%)와; 첨가제로서 4, 4'-티오비스(2-메틸-6-tert-부틸페놀)(냉동기유의 전체 질량에 대해서 0.2질량%), 그리고, p, p'-디-옥틸-디페닐아민(냉동기유의 전체 질량에 대해서 0.5질량%)과; 유성제로서 글리세롤 모노올레이트(냉동기유의 전체 질량에 대해서 0.2질량%);를 포함한 냉동기유.
- [0155] (실시예 7)
- [0156] R¹(말단)이 n-부틸기, OR²가 옥시프로필렌기이고, 동점도가 40℃에서 32.5mm²/s, 100℃에서 7.1mm²/s이고, 유동점이 -50℃인 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 40질량%)과; 동점도가 40℃에서 7.1mm²/s, 100℃에서 2.2mm²/s이고, 유동점이 -35℃이고, 아닐린점이 90℃인 파라핀계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 50질량%)와; 에스테르 화합물로서 디옥틸 세바케이트(냉동기유의 전체 질량에 대해서 10질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 배합 없음).

- [0157] (실시에 8)
- [0158] 실시예 1의 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 30.0질량%)과; 동점도가 40℃에서 95.8mm²/s, 100℃에서 8.4mm²/s, 유동점이 -30℃이고, 아닐린점이 82℃인 나프텐계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 70.0질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0159] (비교예 5)
- [0160] R¹(말단)이 n-부틸기, OR²가 옥시프로필렌기이고, 동점도가 40℃에서 32.5mm²/s, 100℃에서 7.1mm²/s이고, 유동점이 -50℃인 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 40질량%)과; 동점도가 40℃에서 136mm²/s, 100℃에서 13.7mm²/s이고, 유동점이 -15℃이고, 아닐린점이 118℃인 파라핀계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 60질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0161] (비교예 6)
- [0162] R¹(말단)이 n-부틸기, OR²가 옥시프로필렌기이고, 동점도가 40℃에서 32.5mm²/s, 100℃에서 7.1mm²/s이고, 유동점이 -50℃인 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 40질량%)과; 동점도가 40℃에서 9.8mm²/s, 100℃에서 2.6mm²/s이고, 유동점이 -5℃이고, 아닐린점이 85℃인 파라핀계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 60질량%);를 포함한 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0163] (비교예 7)
- [0164] R¹(말단)이 n-부틸기, OR²가 옥시프로필렌기이고, 동점도가 40℃에서 32.5mm²/s, 100℃에서 7.1mm²/s이고, 유동점이 -50℃인 폴리프로필렌글리콜(냉동기유의 전체 질량에 대해서 100질량%)의 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0165] (비교예 8)
- [0166] 동점도가 40℃에서 22.2mm²/s, 100℃에서 3.7mm²/s이고, 유동점이 -45℃이고, 아닐린점이 72℃인 파라핀계 광유(냉동기유의 전체 질량에 대해서 100질량%)의 냉동기유(첨가제 배합 없음).
- [0167] [평가]
- [0168] 실시예 및 비교예에서 사용한 폴리알킬렌글리콜 및 광유에 대해서, 동점도, 아닐린점, 유동점은 이하의 방법에 따라 평가하였다. 또한, 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 냉동기유에 대해서, 암모니아 냉매와의 분리 시험, 점도(동점도 측정), 저온 특성(유동점 측정), 전기 절연성(체적 저항률 측정), 흡습성(포화 수분 측정), 윤활성(소부 하중 측정), 상용성(탄화수소 냉매와 혼합 시의 2층 분리 온도 측정) 및 열·화학 안정성(색상, 산가 측정)의 평가 시험을 실시하였다.
- [0169] <동점도, 아닐린점, 유동점>
- [0170] 동점도는 JIS K2283(2000); 아닐린점은 JIS K2256(2013년); 유동점은 JIS K2269(1987)에 준거하여 측정하였다.
- [0171] <체적 저항률>
- [0172] 체적 저항률은 JIS C2101(2010)에 준거하여 측정하였다.
- [0173] <-25℃에서의 안정성 시험>
- [0174] 육안으로, -25℃에서의 냉동기유 상태를 관찰하였다. 실시예 및 비교예의 각 냉동기유 0.1L를 유리 용기(0.3L)에 넣은 후, 밀폐시키고, 소정의 온도(-10℃ 및 -25℃)에서 5시간 정치시켜, 액체 상태를 관찰하였다. 탄화수소 냉매에 사용하는 냉동기유는 -25℃에서 균일 액체인 것이 필수이다. 따라서, -25℃에서의 안정성 시험에 있어서, 균일한 액체인(분리되지 않는) 것이 필요하다.
- [0175] <암모니아 냉매와의 분리 시험>
- [0176] 냉동기유 10질량%와 암모니아 90질량%를 유리 튜브에 봉입하고, 실온(25℃)에서 30분 정치 후의 상태를 관찰하였다. 암모니아 냉매와 냉동기유가 분리될 경우, 그 냉동기유가 밀봉형 냉동 사이클에서 사용 불가능한 것을 의미한다.
- [0177] <포화 수분>

- [0178] 온도 30℃, 습도 80%에서 48시간 후(냉동기유 50g을 100ml의 비커에서 정치)의 수분량을 측정하였다. 수분 측정은 JIS K2275-2(2015년판)에 준거하였다.
- [0179] <열·화학 안정성 평가>
- [0180] 각 냉동기유 30g과, 이소부탄(R600a) 30g과, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 각 선)를 오토클레이브에 봉입한 후, 175℃로 가열하과, 7일간 유지하여 시험하였다. 시험 후에는 냉동기유의 색상 및 산가를 평가하였다. 색상은 ASTM D156에 준거하여 측정하였다. 산가는 JIS K2501(2003)에 준거하여 측정하였다. 또한, 열·화학 안정성 평가에서는, 냉매로서 이소부탄을 사용하여 실시하였으나, 프로판으로 실시한 경우에도, 열·화학 안정성은 동일한 결과를 얻은 것으로 확인되었다.
- [0181] <소부 하중>
- [0182] ASTM D-3233-19법에 준거, 회전수: 290rpm, 온도: 실온.
- [0183] <탄화수소 냉매와의 2층 분리 온도>
- [0184] 냉동기유와 탄화수소 냉매와의 상용성 시험으로서, JIS법(냉동기유: K2211(2009))에 준거하여, 2층 분리 온도 측정을 실시하였다. 또한, 상용성 시험은 냉매로서 프로판 대신 펜탄을 사용하고, 냉매 42.5g에 대해서, 냉동기유 7.5g으로 실시하였다. 또한, 본 실시예에서는, 실온(25℃)부터 -50℃까지의 온도 범위에서 측정을 하였다. 그 때문에, 냉동기유와 냉매를 포함한 시료에 있어서, -50℃에서도 분리를 일으키지 않은 경우, 그 2층 분리 온도는 「-50℃ 이하」(표 중, 「<-50℃」라 기재)라 평가하였다.
- [0185] 얻어진 결과를 표 1 및 표 2에 도시하였다. 또한, 표 1 및 표 2에 있어서, 「PAG」는 폴리알킬렌글리콜을 나타내고, 「-」는 해당 성분을 사용하지 않은 것을 나타낸다. 또한, 냉동기유를 25℃에서 30분간 정치시켜, 2층으로 분리한 샘플은 각종 평가를 측정하지 못하였다(표 중, 「2층으로 분리」 또는 「NA」라 기재).
- [0186] 또한, 2층 분리 온도 평가에서는, 냉매로서 펜탄을 사용하여 실시하였으나, 프로판으로 실시한 경우에도 동일한 결과를 얻은 것은 상술한 바와 같다.

표 1

[0187]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
PAG *1	동점도(40℃) [mm ² /s]	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	108	108
	동점도(100℃) [mm ² /s]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	19.3	19.3
	유동점(℃)	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-45	-45
	함유량(질량%)	40.0	40.0	40.0	40.0	30.0	40.0	40.0	40.0
광 유	동점도(40℃) [mm ² /s]	7.1	10.5	45.4	95.8	45.0	97.0	10.5	45.4
	동점도(100℃) [mm ² /s]	2.2	2.5	5.5	8.4	6.7	10.9	2.5	5.5
	유동점(℃)	-35	-45	-40	-30	-15	-15	-45	-40
	아닐린점(℃)	90	65	77	82	106	115	65	77
	함유량(질량%)	60.0	60.0	60.0	70.0	60.0	60.0	60.0	60.0

냉 동 기 유	외관 (-10℃ 안정성)	균일 액체	균일 액체	균일 액체	균일 액체	2층으로 분리	2층으로 분리	2층으로 분리	2층으로 분리
	외관 (-25℃ 안정성)	균일 액체	균일 액체	균일 액체	균일 액체	2층으로 분리	2층으로 분리	2층으로 분리	2층으로 분리
	암모니아와의 상용 성(25℃)	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리
	유동점(℃)	-35	-45	-40	-30	2층으로 분리	2층으로 분리	2층으로 분리	2층으로 분리
	탄화수소 냉매와의 2층 분리 온도(℃)	< -50	< -50	< -50	< -50	NA	NA	NA	NA
	동점도 (40℃) [mm ² /s]	7.6	10.5	21.4	41.0	NA	NA	NA	NA
	체적저항 (25℃) [×10 ¹¹ Ω · cm]	28	30	33	45	NA	NA	NA	NA
	포화수분 [%]	0.52	0.51	0.49	0.39	NA	NA	NA	NA
	소부하중[N]	2600	2620	2710	2700	NA	NA	NA	NA
	열화학 안정성 색상 (ASTM) 산가 [mgKOH/g]	L1.0 0.01	L1.0 0.01	L1.0 0.01	L1.0 0.01	NA	NA	NA	NA

[0188] *1 . . . PAG : 폴리알킬렌글리콜

[0189] *2 . . . NA : 2층으로 분리되어 있어, 측정 불가능

표 2

		실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
PAG *1	동점도(40℃) [mm ² /s]	10.5	22.1	32.7	32.5	32.5	32.5	32.5	-
	동점도(100℃) [mm ² /s]	2.7	5.1	7.3	7.1	7.1	7.1	7.1	-
	유동점(℃)	-50	-50	-40	-50	-50	-50	-50	-
	함유량(질량%)	30.0	29.9	19.8	40.0	40.0	40	100	0
광 유	동점도(40℃) [mm ² /s]	64.5	22.2	10.6	7.1	136	9.8	-	22.2
	동점도(100℃) [mm ² /s]	5.4	3.7	2.5	2.2	13.7	2.6	-	3.7
	유동점(℃)	-35	-45	-45	-35	-15	-5	-	-45
	아닐린점(℃)	78	72	65	90	118	85	-	72
	함유량(질량%)	70.0	69.9	79.3	50.0	60.0	60.0	0	100
기 타	티올 화합물 [질량%]	-	0.2	0.2	-	-	-	-	-
	방향족 아민 화합물 [질량%]	-	-	0.5	-	-	-	-	-
	다가 알코올의 부 분 에스테르 [질량%]			0.2					
	에스테르 화합물[질량%]	-	-	-	10	-	-	-	-

냉동기유	외관 (-10℃ 안정성)	균일 액체	균일 액체	균일 액체	균일 액체	2층으로 분리	2층으로 분리	균일 액체	균일 액체
	외관 (-25℃ 안정성)	균일 액체	균일 액체	균일 액체	균일 액체	2층으로 분리	2층으로 분리	균일 액체	균일 액체
	암모니아와의 상용성(25℃)	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리	백탁 분리
	유동점(℃)	-35	-45	-45	-35	2층으로 분리	-5	-50	-45
	탄화수소 냉매와의 2층 분리 온도(℃)	< -50	< -50	< -50	< -50	NA	< -50	< -50	< -50
	동점도 (40℃) [mm ² /s]	23.8	22.1	13.7	12.9	NA ^{*2}	16.1	32.5	22.2
	체적저항 (25℃) [×10 ¹¹ Ω·cm]	35	38	48	27	NA	30	1.2	750
	포화수분 [%]	0.48	0.47	0.37	0.52	NA	0.55	1.7	0.005
	소부하중 [N]	2650	2910	2860	2700	NA	2380	3100	1910
	열화학 안정성 색상 (ASTM) 산가 [mgKOH/g]	L1.0 0.01	L1.0 0.01	L1.0 0.01	L1.0 0.01	NA NA	L1.0 0.01	L1.0 0.03	L2.0 0.01

[0191] *1 . . . PAG : 폴리알킬렌글리콜

[0192] *2 . . . NA : 2층으로 분리되어 있어, 측정 불가능

[0193] 표 1 및 표 2로부터, 특정 폴리알킬렌글리콜과 특정 광유의 조합으로만 -25℃의 저온에서도 균일한 액체이며, 냉동기유로서 사용 가능한 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 및 비교예의 어떤 냉동기유도 암모니아와의 혼합에서는 백탁 분리되기 때문에, 실시예 1~8의 냉동기유는 밀폐계의, 냉매와 냉동기유가 혼합되어서 순환하는 냉동사이클의 냉동기유로서는 사용 불가능한 것을 알 수 있다.

[0194] 표 1 및 표 2로부터, 실시예 1~8의 냉동기유는 특성 밸런스가 좋은 냉동기유인 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 1~8의 냉동기유는 유동점이 충분히 낮아, 저온에서도 균일한 액체이며, 전기 절연성(체적 저항률), 윤활성(소부하중) 및 열·화학적 안정성이 양호하고, 탄화수소 냉매와의 2층 분리 온도 및 흡습성(수분 함량)도 양호하다. 비교예 5는 동점도가 60mm²/s를 초과하고, 아닐린점이 105℃를 초과하는 광유와 특정 폴리알킬렌글리콜을 조합한 냉동기유이지만, 2층으로 분리되어, 균일한 액체가 되지 않기 때문에, 냉동기유로서의 사용에 부적합하다는 것을 알았다. 비교예 6은 점도 유동점이 -15℃ 이상의 광유와 특정 폴리알킬렌글리콜을 조합한 냉동기유이지만, 냉동기유의 유동점이 높아져, 윤활성이 불충분하여, 냉동기유로서의 사용에 부적합하다는 것을 알 수 있다.

[0195] 비교예 7의 냉동기유는 특정 폴리알킬렌글리콜을 단독으로 포함한 냉동기유인데, 윤활성(소부하중)은 양호하지만, 전기 절연성(체적 저항률)이 낮고, 흡습성이 높다(포화 수분이 많다). 실시예 5, 6의 냉동기유는 첨가제의 배합에 의해, 윤활성 면에 있어서, 비교예 7의 냉동기유와 손색이 없는 레벨이 되어, 광유를 단독으로 포함한 냉동기유인 비교예 8보다 꽤 높은 윤활성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 비교예 8의 냉동기유는 윤활성이 떨어지고, 열·화학 안정성에서 기름 착색이 보여, 안정성 면에서 떨어지는 것을 알 수 있다. 또한, 광유는 탄화수소이기 때문에, 같은 탄화수소의 냉매와는 과도하게 용해된다는 문제가 있다.

[0196] 다음으로, 티오비스페놀 화합물을 포함한 냉동기유를 조제하여, 티오비스페놀 화합물의 효과를 평가하였다. 우선, 하기에 도시하는 각 성분을 혼합하여, 40℃에서 10분간 교반함으로써, 실시예 9~13의 각 냉동기유를 얻었다. 얻어진 각 냉동기유를 사용하여, 하기에 개시하는 방법에 따라 윤활성 시험을 실시하였다.

[0197] (실시예 9)

[0198] 실시예 1의 냉동기유(기유)에, 4, 4'-티오비스(2, 6-디-tert-부틸페놀)를 0.3질량% 포함한 냉동기유.

[0199] (실시예 10)

[0200] 실시예 1의 기유에, 4, 4'-티오비스(2-메틸-6-tert-부틸페놀)를 0.2질량% 포함한 냉동기유.

- [0201] (실시예 11)
- [0202] 실시예 1의 기유에, 4, 4'-티오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀)를 0.1질량% 포함한 냉동기유
- [0203] (실시예 12)
- [0204] 실시예 1의 냉동기유(기유만).
- [0205] (실시예 13)
- [0206] 실시예 1의 기유에, 대표적인 냉동기유용 마모 방지제인 트리카레실 포스페이트(TCP)를 0.5질량% 포함한 냉동기유.
- [0207] <운활성 시험>
- [0208] 티오비스페놀 화합물의 효과를 운활성 시험으로 평가하였다. 평가 시험에는 스트리백 커브에 의해 각 운활 영역(유체 운활 영역, 혼합 운활 영역, 경계 운활 영역)의 평가가 가능하고, 실제 기계와 상관이 있다고 일컬어지고 있는, 영국의 PCS Instrument사 제조 MTM(Mini Traction Machine) 시험기를 이용하였다.
- [0209] 또한, 시험은 통상의 공기중과, 냉동기유와 보다 상관이 있는 산소가 없는 분위기로 만든 질소 가스 취입 조건(100ml/min)의 두 가지 분위기하에서 실시하고, 스틸 볼(직경 3/4 인치)과 스틸 디스크(직경 46mm)의 마찰 시험(구름/미끄럼 접촉)에 있어서의 마찰 특성을 측정하였다. 시험 조건은 기름 온도: 40℃, 하중: 10N, 미끄럼률: 30%, 주속: 10~2500mm/s로 실시하였다.
- [0210] 이 시험에서는 주속이 느릴수록 엄격한 조건이 된다. 시험에 의해 얻어진 마찰 계수에 대해서는, 이하의 평가 기준에 근거하여, A~C로 평가된다.
- [0211] (평가 기준)
- [0212] A: 마찰 계수 0.03미만: 유체 운활 영역. 금속끼리의 접촉이 없기 때문에 마모가 없음.
- [0213] B: 마찰 계수 0.03~0.05: 혼합 운활 영역. 약간 마모가 있음.
- [0214] C: 마찰 계수 0.05초과: 경계 운활 영역. 높을수록 마모가 많음.
- [0215] 또한, 표 3의 평가 결과는 주속 500mm/s와 주속 50mm/s에서의 마찰 계수를 상기 평가에 근거하여, A~C로 표시하고, 마찰 계수 수치를 괄호 안에 표시하였다.

표 3

[0216]	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	
마찰계수 (공기중)	500 mm/s	A (0.013)	A (0.015)	A (0.016)	B (0.050)	B (0.038)
	50 mm/s	A (0.024)	A (0.027)	B (0.030)	C (0.072)	C (0.051)
마찰계수 (질소분위기)	500 mm/s	A (0.014)	A (0.016)	A (0.018)	B (0.053)	B (0.049)
	50 mm/s	A (0.026)	A (0.029)	B (0.031)	C (0.082)	C (0.074)

- [0217] 표 3의 결과로부터, 본 발명에 관한 냉동기유에서 티오비스페놀을 포함한 경우, 산소가 없는 질소 분위기에서도 마찰 계수가 낮고, 운활성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 일반적으로 냉동기유의 마모 방지 첨가제로서 사용되고 있는 인산 에스테르인 TCP는 공기중에서는 그 효과가 있지만, 산소가 없는 질소 분위기에서는 효과가 작아진다(실시예 13).
- [0218] 이상과 같이, 본 발명에 따르면, 냉동 사이클 장치에 대한 에탄, 프로판, 노말부탄, 이소부탄 등의 탄화수소를 포함한 냉매 사용 시에, 양호한 성능을 발휘할 수 있는 작동 매체를 제공할 수 있다.
- [0219] 본 출원은 2021년 10월 27일에 출원된 국제 특허 출원 PCT/JP2021/039624호에 근거하며, 그 개시 내용은 그 전체가 참조로서 본 명세서에 편입된다.