(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월13일
(11) 등록번호 10-2076950
(24) 등록일자 2020년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C10M 169/04* (2006.01) *C09K 5/04* (2006.01)
*C10M 103/04* (2006.01) *C10M 105/06* (2006.01)
*C10M 105/16* (2006.01) *C10M 105/18* (2006.01)
*C10M 105/20* (2006.01) *C10M 105/22* (2006.01)
*C10M 105/28* (2006.01) *C10M 105/38* (2006.01)
*C10M 107/24* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C10M 169/04* (2013.01)
*C09K 5/04* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7029460(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년03월25일
심사청구일자 2018년10월12일
(85) 번역문제출일자 2018년10월12일
(65) 공개번호 10-2018-0115347
(43) 공개일자 2018년10월22일
(62) 원출원 특허 10-2018-7018484
원출원일자(국제) 2013년03월25일
심사청구일자 2018년06월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/058587
(87) 국제공개번호 WO 2013/146683
국제공개일자 2013년10월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-072310 2012년03월27일 일본(JP)
JP-P-2012-157976 2012년07월13일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011162766 A*
JP2011202032 A*
KR1020090113817 A
KR1020090113817 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**제이엑스티지 에네루기 가부시키가이샤**
일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 1 쵸메 1 반 2 고
(72) 발명자
**사이토 마사노리**
일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내
**오키도 다케시**
일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**장훈**

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 조혜진

(54) 발명의 명칭 **냉동기용 작동 유체 조성물**

## (57) 요 약

본 발명의 냉동기용 작동 유체 조성물은, 디플루오로메탄 및 테트라플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종인 제1 냉매 성분과, 이산화탄소 및 탄소수 3 내지 4의 탄화수소로부터 선택되는 적어도 1종인 제2 냉매 성분을 함유하고, 지구온난화 계수가 500 이하인 냉매, 및 폴리올에스테르, 폴리비닐에테르 및 폴리알킬렌글리콜 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 기유로서 함유하고, 당해 기유의 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인, 냉동기유를 함유한다.

(52) CPC특허분류
*C10M 103/04* (2013.01)
*C10M 105/06* (2013.01)
*C10M 105/16* (2013.01)
*C10M 105/18* (2013.01)
*C10M 105/20* (2013.01)
*C10M 105/22* (2013.01)
*C10M 105/28* (2013.01)
*C10M 105/38* (2013.01)
*C10M 107/24* (2013.01)

(72) 발명자
**곤노 소우이치로우**
일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내

**아데가와 구니코**
일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고 제이엑스 닛코닛세키에너지주식회사 내

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

삭제

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

냉동기유의 사용 방법으로서,

상기 냉동기유를, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종으로 이루어진 테트라플루오로프로펜, 디플루오로메탄 및 이산화탄소를 함유하는 냉매와 함께 사용하는 것을 포함하며

상기 냉동기유가 폴리올에스테르, 폴리비닐에테르 및 폴리알킬렌글리콜 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 기유(基油)로서 함유하고, 당해 기유의 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하이고,

당해 냉동기유가 첨가제를 함유하는 경우, 상기 첨가제는, 인 화합물, 에폭시 화합물, 페놀계 산화방지제, 아민계 산화방지제, 마모방지제, 염소화 파라핀, 유성제, 소포제, 금속 불활성화제, 점도 지수 향상제, 유동점 강하제, 청정 분산제로부터 선택되는 적어도 1종류인, 냉동기유의 사용 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 폴리올에스테르가, 탄소수 4 내지 9의 지방산과 탄소수 4 내지 12의 다가 알코올로부터 합성되는 폴리올에스테르인, 냉동기유의 사용 방법.

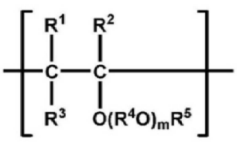
### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 폴리알킬렌글리콜 화합물이, 프로필렌옥사이드의 단독 중합쇄 또는 프로필렌옥사이드와 에틸렌옥사이드의 공중합쇄를 가지며, 이의 양쪽 말단의 적어도 한쪽이 에테르 결합으로 봉쇄된 화합물인, 냉동기유의 사용 방법.

### 청구항 8

제5항에 있어서, 상기 폴리비닐에테르가 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 갖는 폴리비닐에테르인, 냉동기유의 사용 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$R^1$, $R^2$ 및 $R^3$은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이고,

$R^4$는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기이고,

$R^5$는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

m은 상기 폴리비닐에테르에 관한 m의 평균값이 0 내지 10이 되는 수이고,

$R^1$ 내지 $R^5$는 구조 단위별로 동일해도 상이해도 좋고, 하나의 구조 단위에 있어서 m이 2 이상인 경우에는, 복수의 $R^4O$는 동일해도 상이해도 좋다.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 냉동기용 작동 유체 조성물에 관한 것이며, 보다 상세하게는, 탄소수 3 내지 4의 탄화수소, 디플루오로메탄(「HFC-32」또는「R32」라고도 불린다), 테트라플루오로프로펜 등의 성분을 함유하는 지구온난화 계수(GWP)가 500 이하인 혼합 냉매를 함유하는 냉동기용 작동 유체 조성물에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 최근의 오존층 파괴 문제로 인해, 종래 냉동기기의 냉매로서 사용되어 온 CFC(클로로플루오로카본) 및 HCFC(하이드로클로로플루오로카본)가 규제 대상이 되어, 이들 대신 HFC(하이드로플루오로카본)가 냉매로서 사용되고 있다.

[0003] HFC 냉매 중, HFC-134a, R407C, R410A는, 카에어컨용, 냉장고용 또는 룸에어컨용의 냉매로서 표준적으로 사용되고 있다. 그러나, 이들 HFC 냉매는 오존 파괴 계수(ODP)가 제로이지만 지구온난화 계수(GWP)가 높기 때문에, 규제의 대상이 되고 있다. 이들 냉매의 대체 후보의 하나로서 디플루오로메탄이 검토되고 있지만, 지구온난화 계수가 충분히 낮지는 않으며, 비점이 지나치게 낮아 열역학적 특성이 현행의 냉동 시스템에는 그대로 적용할 수 없으며, 또한 종래의 HFC 냉매에 사용되고 있는 폴리올에스테르나 폴리비닐에테르 등의 윤활유(냉동기유(冷凍機油))와 상용(相溶)되기 어렵다는 문제점이 있다. 한편, 불포화 불화탄화수소류는 ODP 및 GWP의 쌍방이 매우 작고, 구조에 따라서는 불연성이며, 이 중에서도 HFO-1234yf는 냉매 성능의 척도인 열역학적 특성이 HFC-134a와 거의 동등하거나 그 이상이기 때문에, 냉매로서의 사용이 제안되어 있다(특허문헌 1 내지 3).

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제공개 WO2004/037913호 팜플렛

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제공개 WO2005/105947호 팜플렛

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 국제공개 WO2009/057475호 팜플렛

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 냉매와 냉동기유를 냉동 시스템에 적용하는 경우, 냉매에는, 환경에 악영향을 미치지 않고, 열역학 특성이 냉동 시스템에 적합한 것이 요구된다. 또한, 냉매와 냉동기유의 공존하에, 양자가 상호 용해되는 것(상용성(相溶性)), 열·화학적 안정성이 우수한 것, 섭동 부재의 마모를 억제하기 위해 유막이 유지되는 것(윤활성) 등이 요구된다.

[0006] 불포화 불화탄화수소를 사용하는 냉동 시스템에 있어서는, HFC에 사용되고 있는 폴리올에스테르, 폴리비닐에테르 등의 냉동기유가 불포화 불화탄화수소와의 상용성을 나타내기 때문에, 이들 냉동기유가 적용 가능하다고 생

각되어 왔다. 그러나, 본 발명자들의 검토에 의하면, 불포화 불화탄화수소는 분자 내에 불안정한 이중 결합을 갖기 때문에, 열·화학적 안정성이 떨어진다는 과제가 밝혀졌다.

[0007] 또한, 냉매와 냉동기유와의 상용성(이하, 경우에 따라 단순히 「상용성」이라고 한다)이 요구되는 이유 중 하나는, 냉동기기의 냉매 순환 사이클에 있어서는, 냉매 압축기를 윤활하는 냉동기유가 냉매와 함께 사이클 내를 순환하기 때문이다. 즉, 냉동기기에 있어서, 냉매에 사용하는 냉동기유의 선택에 따라서는, 냉매와 냉동기유와의 충분한 상용성이 수득되지 않아, 냉매 압축기로부터 토출된 냉동기유가 사이클 내에 체류하기 쉬워진다. 그리고 그 결과, 냉매 압축기 내의 유량이 저하되어 윤활 불량에 의한 마모나, 캐필러리 등의 팽창 기구를 폐색하는 것과 같은 문제를 일으킨다. 이러한 점에서, 냉매에 적합한 냉동기유의 선정이 중요하다. 그러나, 디플루오로메탄을 사용하는 냉동 시스템에 있어서는, 냉동기유와 상용되기 어렵다는 과제가 있고, 또한, 열역학 특성의 문제도 있다.

[0008] 본 발명은 이러한 실정을 감안하여 이루어진 것이며, 탄화수소, 디플루오로메탄, 불포화 불화탄화수소 등의 냉매를 사용하는 냉동 시스템에 있어서, 기존 시스템의 대폭적인 변경을 필요로 하지 않고 상용성 및 열·화학적 안정성을 달성하는 것이 가능한 냉동기용 작동 유체 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

## *과제의 해결 수단*

[0009] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 특정한 냉매와, 특정한 에스테르 또는 에테르를 기유(基油)로 한 냉동기유를 사용함으로써, 충분히 높은 상용성과 열·화학적 안정성의 쌍방을 높은 수준으로 달성할 수 있는 것을 밝혀내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은 하기 [1] 내지 [9]에 나타내는 냉동기용 작동 유체 조성물을 제공한다.

[0011] [1] 디플루오로메탄 및 테트라플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종인 제1 냉매 성분과, 이산화탄소 및 탄소수 3 내지 4의 탄화수소로부터 선택되는 적어도 1종인 제2 냉매 성분을 함유하고, 지구온난화 계수가 500 이하인 냉매와,

[0012] 폴리올에스테르, 폴리비닐에테르 및 폴리알킬렌글리콜 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 기유로서 함유하고, 당해 기유의 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 냉동기유

[0013] 를 함유하는, 냉동기용 작동 유체 조성물.

[0014] [2] 상기 냉매가, 탄소수 3 내지 4의 탄화수소, 디플루오로메탄 및 테트라플루오로프로펜을 함유하고, 지구온난화 계수가 400 이하인, [1]에 기재된 냉동기용 작동 유체 조성물.

[0015] [3] 상기 냉매가, 냉매 100질량부에 대해, 상기 탄소수 3 내지 4의 탄화수소 3 내지 40질량부, 상기 디플루오로메탄 20 내지 60질량부 및 상기 테트라플루오로프로펜 20 내지 70질량부를 함유하는, [1] 또는 [2]에 기재된 냉동기용 작동 유체 조성물.

[0016] [4] 상기 탄소수 3 내지 4의 탄화수소가 프로판 또는 이소부탄이고, 상기 냉매의 지구온난화 계수가 300 이하인, [1] 내지 [3] 중의 어느 한 항에 기재된 냉동기용 작동 유체 조성물.

[0017] [5] 상기 냉매가, 디플루오로메탄 및 테트라플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종과 이산화탄소를 함유하고, 지구온난화 계수가 500 이하인, [1]에 기재된 냉동기용 작동 유체 조성물.

[0018] [6] 상기 냉매와 상기 냉동기유의 질량 비율이 90:10 내지 30:70인, [1] 내지 [5] 중의 어느 한 항에 기재된 냉동기용 작동 유체 조성물.

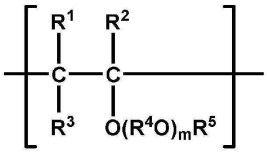
[0019] [7] 상기 기유가 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 폴리올에스테르를 함유하고, 당해 폴리올에스테르가, 탄소수 4 내지 9의 지방산과 탄소수 4 내지 12의 다가 알코올로부터 합성되는 폴리올에스테르인, [1] 내지 [6] 중의 어느 한 항에 기재된 냉동기용 작동 유체 조성물.

[0020] [8] 상기 기유가 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 폴리알킬렌글리콜 화합물을 함유하고, 당해 폴리알킬렌글리콜 화합물이, 프로필렌옥사이드의 단독 중합쇄 또는 프로필렌옥사이드와 에틸렌옥사이드의 공중합쇄를 갖고, 이의 양쪽 말단의 적어도 한쪽이 에테르 결합으로 봉쇄된 화합물인, [1] 내지 [6] 중의 어느 한 항에 기재된 냉동기용 작동 유체 조성물.

[0021] [9] 상기 기유가 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 폴리비닐에테르를 함유하고, 당해 폴리비닐에테르가 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 갖는 폴리비닐에테르인, [1] 내지 [6] 중의 어느 한 항에 기재된 냉동기용

작동 유체 조성물.

### *화학식 1*



[0022]

[0023] 상기 화학식 1에서,

[0024] $R^1$, $R^2$ 및 $R^3$은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이고,

[0025] $R^4$는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기이고,

[0026] $R^5$는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0027] m은 상기 폴리비닐에테르에 관한 m의 평균값이 0 내지 10이 되는 수이고,

[0028] $R^1$ 내지 $R^5$는 구조 단위별로 동일해도 상이해도 좋고, 하나의 구조 단위에 있어서 m이 2 이상인 경우에는, 복수의 $R^4O$는 동일해도 상이해도 좋다.

### *발명의 효과*

[0029] 본 발명에 의하면, 탄화수소, 디플루오로메탄, 불포화 불화탄화수소 등의 냉매를 함유하는 냉매를 사용하는 냉동 시스템에 있어서, 기존 시스템의 대폭적인 변경을 필요로 하지 않고 상용성 및 열·화학적 안정성을 달성하는 것이 가능한 냉동기용 작동 유체 조성물을 제공하는 것이 가능해진다.

### *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0030] 이하, 본 발명의 적합한 실시형태에 관해 상세하게 설명한다.

[0031] 본 발명의 실시형태에 따르는 냉동기용 작동 유체 조성물은, 디플루오로메탄 및 테트라플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종인 제1 냉매 성분과, 이산화탄소 및 탄소수 3 내지 4의 탄화수소로부터 선택되는 적어도 1종인 제2 냉매 성분을 함유하고, 지구온난화 계수가 500 이하인 냉매와,

[0032] 폴리올에스테르, 폴리비닐에테르 및 폴리알킬렌글리콜 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 기유로서 함유하고, 당해 기유의 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 냉동기유

[0033] 를 함유한다.

[0034] 본 실시형태에 따르는 냉동기용 작동 유체 조성물에서, 냉매와 냉동기유의 배합 비율은 특별히 제한되지 않지만, 냉매와 냉동기유의 질량비가 90:10 내지 30:70인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80:20 내지 40:60이다.

[0035] 다음으로, 냉동기용 작동 유체의 함유 성분에 관해 상세하게 서술한다.

[0036] [냉매]

[0037] 본 실시형태에서의 냉매는, 디플루오로메탄 및 테트라플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종인 제1 냉매 성분과, 이산화탄소 및 탄소수 3 내지 4의 탄화수소로부터 선택되는 적어도 1종인 제2 냉매 성분을 함유하고, 이의 지구온난화 계수는 500 이하이다.

[0038] 또한, 디플루오로메탄(R32)은, 단독으로는 비점이 낮고, 압력이 높기 때문에 냉매로서의 열역학적 특성이 적합하다고는 할 수 없다. 또한, 지구온난화 계수, 즉 GWP값이 약 600으로, 대표적인 하이드로플루오로카본 냉매인 HFC-134a의 1300보다는 낮지만, 충분히 낮다고는 할 수 없다. 또한, 냉동기유와는 상용되기 어렵다고 하는 성

질이 있다. 그러나, 냉동기유와 공존해도 안정성은 양호하다.

[0039] 또한, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf) 등의 테트라플루오로프로펜의 열역학적 특성은 HFC-134a와 거의 동등하다. 또한, 예를 들면 HFO-1234yf의 GWP값은 4이고, HFC-134a와 비교하여 매우 낮다. 이는, 분자 내에 이중 결합을 갖기 때문에 대기 중에서 분해되기 쉬운 것에 의한다. 또한, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 등의 테트라플루오로프로펜은, 냉동기유와는 적당한 상용성을 갖는다. 그러나, 분해되기 쉽기 때문에, 안정성이 떨어진다는 문제가 있다.

[0040] 또한, 탄소수 3 내지 4의 탄화수소는 지구온난화 계수(GWP)가 3 정도로 낮고, 냉매로서의 열역학 특성이 양호하지만, 강연성(强燃性)으로 안전면의 문제가 있으며, 또한, 냉동기유에 대한 용해도가 지나치게 높아 오일의 점도를 저하시키기 때문에, 윤활성이 대폭 저하된다는 과제가 있다. 이러한 점에서 단독으로 사용하는 것은, 특수한 케이스를 제외하고 어렵다.

[0041] 그래서, 본 실시형태에서는, 디플루오로메탄 및 테트라플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종인 제1 냉매 성분과, 이산화탄소 및 탄소수 3 내지 4의 탄화수소로부터 선택되는 적어도 1종인 제2 냉매 성분을 함유하는 혼합 냉매로 함으로써, 각 냉매의 단점을 보완하고 장점을 살린 적합한 냉매로서 사용할 수 있다.

[0042] 제1 냉매 성분은, 디플루오로메탄 또는 테트라플루오로프로펜의 어느 한쪽만을 함유하는 것이라도 좋으며, 또는, 디플루오로메탄과 테트라플루오로프로펜의 양자를 함유해도 좋다.

[0043] 테트라플루오로프로펜으로서는, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ye) 등을 들 수 있다. 이 중에서도, HFO-1234yf 및 HFO-1234ze, 특히 HFO-1234yf가, 냉매 물성의 점에서 바람직하다. 테트라플루오로프로펜은 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 사용해도 좋다.

[0044] 제2 냉매 성분은, 이산화탄소 또는 탄소수 3 내지 4의 탄화수소 중 어느 한쪽만을 함유하는 것이라도 좋고, 또는, 이산화탄소 및 탄소수 3 내지 4의 탄화수소의 양자를 함유해도 좋다.

[0045] 탄소수 3 내지 4의 탄화수소로서는 프로판(R290), 프로필렌(R1270), 노르말부탄(R600), 이소부탄(R600a) 등을 들 수 있고, 상기한 바와 같이 어느 것이나 GWP는 3 정도로 매우 낮다. 이 중에서도 프로판, 이소부탄이 열역학 특성, 안정성의 점에서 바람직하다.

[0046] 본 실시형태에서의 냉매는, 상기 제1 성분과 제2 성분 이외의 성분을 추가로 함유할 수 있지만, 제1 냉매 성분과 제2 냉매 성분의 합이, 냉매 전량을 기준으로 하여, 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 상기 제1 성분과 제2 성분 이외의 성분으로서는, 하이드로플루오로카본(HFC) 냉매, 퍼플루오로에테르류 등의 함불소에테르계 냉매를 들 수 있다.

[0048] 또한, 본 실시형태에서의 냉매는, 테트라플루오로프로펜 이외의 불포화 불화탄화수소를 추가로 함유할 수 있다. 이러한 불포화 불화탄화수소로서는, 3 이상 5 이하의 불소 원자를 함유하는 플루오로프로펜이 바람직하고, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜(HFO-1225ye) 및 3,3,3-트리플루오로프로펜(HFO-1243zf) 중 어느 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것이 바람직하다. 냉매 물성의 관점에서는, HFO-1225ye가 바람직하다.

[0049] 본 실시형태에서의 냉매의 바람직한 예로서는, 후술하는 혼합 냉매 A, B를 들 수 있다.

[0050] [혼합 냉매 A]

[0051] 본 실시형태에서의 혼합 냉매 A는, 탄소수 3 내지 4의 탄화수소, 디플루오로메탄 및 테트라플루오로프로펜을 함유하고, 이의 지구온난화 계수는 400 이하이다.

[0052] 혼합 냉매 A에서, 탄소수 3 내지 4의 탄화수소로서는 프로판(R290), 프로필렌(R1270), 노르말부탄(R600), 이소부탄(R600a) 등을 들 수 있고, 상기한 바와 같이 어느 것이나 GWP는 3 정도로 매우 낮다. 이 중에서도 프로판, 이소부탄이 열역학 특성, 안정성의 점에서 바람직하다. 탄소수 3 내지 4의 탄화수소는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 사용해도 좋다.

[0053] 또한, 혼합 냉매 A에서, 테트라플루오로프로펜으로서는, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ye) 등을 들 수 있다. 이 중에서도, HFO-1234yf 및 HFO-1234ze, 특히 HFO-1234yf가, 냉매 물성의 점에서 바람직하다. 테트라플루오로프

로펜은 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 사용해도 좋다.

[0054] 혼합 냉매 A에서의 각 냉매의 함유 비율은, 냉매 100질량부에 대해, 탄소수 3 내지 4의 탄화수소가 3 내지 40질량부, 디플루오로메탄이 20 내지 60질량부, 테트라플루오로프로펜이 20 내지 70질량부인 것이 바람직하고; 탄소수 3 내지 4의 탄화수소가 5 내지 30질량부, 디플루오로메탄이 20 내지 60질량부, 테트라플루오로프로펜이 30 내지 70질량부인 것이 보다 바람직하다. 또한, 디플루오로메탄은 고압 가스이며, 함유 비율이 높으면 냉동기의 효율을 높일 수 있지만, GWP가 높아지고, 또한, 냉매와 냉동기유의 상용성이 저하된다. 한편, 테트라플루오로프로펜은 GWP가 낮기 때문에, 함유 비율이 높으면 친환경적인 것이 되지만, 안정성이 떨어지기 때문에 작동 유체의 안정성이 저하된다.

[0055] 혼합 냉매 A의 지구온난화 계수는 400 이하이고, 300 이하인 것이 바람직하고, 150 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 탄소수 3 내지 4의 탄화수소를 사용하지 않고, 디플루오로메탄과 테트라플루오로프로펜만의 혼합에 의해서도 지구온난화 계수를 낮게 할 수 있지만, 그 경우는 압력이 낮은 테트라플루오로프로펜의 함유 비율이 커진다. 그 결과, 냉동기의 효율을 높일 수 없으며, 안정성도 나빠진다.

[0056] 혼합 냉매 A는, 상기 3종 이외의 성분을 추가로 함유할 수 있지만, 탄소수 3 내지 4의 탄화수소와 디플루오로메탄과 테트라플루오로프로펜의 합이, 냉매 전량을 기준으로 하여, 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0057] [혼합 냉매 B]

[0058] 본 실시형태에서의 혼합 냉매 B는, 디플루오메탄과 테트라플루오로프로펜으로부터 선택되는 적어도 1종과 이산화탄소를 함유하고, 이의 지구온난화 계수는 500 이하이다.

[0059] 혼합 냉매 B에서, 테트라플루오로프로펜으로서는, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf), 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ze), 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234ye) 등을 들 수 있다. 이 중에서도, HFO-1234yf 및 HFO-1234ze, 특히 HFO-1234yf가, 냉매 물성의 점에서 바람직하다. 테트라플루오로프로펜은 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 사용해도 좋다.

[0060] 혼합 냉매 B에서의 각 냉매의 함유 비율은, 냉매 100질량부에 대해, 디플루오로메탄 및/또는 테트라플루오로프로펜이 30 내지 90질량부, 이산화탄소가 10 내지 70질량부인 것이 바람직하고; 디플루오로메탄 및/또는 테트라플루오로프로펜이 40 내지 80질량부, 이산화탄소가 20 내지 60질량부인 것이 보다 바람직하다. 또한, 디플루오로메탄은 고압 가스이며, 함유 비율이 높으면 냉동기의 효율을 높일 수 있지만, GWP가 높아지고, 또한, 냉매와 냉동기유의 상용성이 저하된다. 한편, 테트라플루오로프로펜은 GWP가 낮기 때문에, 함유 비율이 높으면 친환경적인 것이 되지만, 안정성이 떨어지기 때문에 작동 유체의 안정성이 저하된다.

[0061] 또한, 혼합 냉매 B가 디플루오로메탄, 테트라플루오로프로펜 및 이산화탄소 전체를 함유하는 경우, 디플루오로메탄과 테트라플루오로프로펜의 함유 비율은 특별히 제한되지 않지만, GWP 및 열역학적 특성의 관점에서, 디플루오로메탄/테트라플루오로프로펜비(질량비)는 30/70 내지 70/30의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0062] 혼합 냉매 B의 지구온난화 계수는, 지구 환경 보호의 관점에서, 500 이하이고, 300 이하인 것이 바람직하고, 150 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0063] 본 실시형태에서의 냉매는, 상기 3종 이외의 성분을 추가로 함유할 수 있지만, 디플루오로메탄 및/또는 테트라플루오로프로펜과 이산화탄소의 합이, 냉매 전량을 기준으로 하여, 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0064] [냉동기유]

[0065] 본 실시형태에서의 냉동기유는 폴리올에스테르, 폴리비닐에테르 및 폴리알킬렌글리콜 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 기유로서 함유하고, 당해 기유의 탄소/산소 몰비는 2.5 이상 5.8 이하이다. 기유 중의 탄소 및 산소에 관해서는, 일반적인 원소 분석법에 의해 정량 분석할 수 있다. 탄소 분석에 관해서는 연소에 의해 이산화탄소로 변환한 후의 열전도도법이나 가스 크로마토그래피법 등이 있고, 산소 분석에 관해서는 탄소에 의해 일산화탄소로 유도하여 정량 분석하는 탄소 환원법이 일반적이며, Shutze-Unterzaucher법이 널리 실용화되고 있다.

[0066] 또한, 기유가 2종 이상의 혼합 기유인 경우, 혼합 기유의 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 한에 있어서, 혼합 기유에 함유되는 각 성분의 탄소/산소 몰비는 특별히 제한되지 않지만, 폴리올에스테르, 폴리비닐에테르

및 폴리알킬렌글리콜 화합물의 각각의 탄소/산소 몰비가 2.5 이상 5.8 이하인 것이 바람직하다. 이들의 바람직한 예에 관해서는 후술한다.

[0067] [폴리올에스테르]

[0068] 폴리올에스테르는, 다가 알코올과 카복실산으로부터 합성되는 에스테르이고, 탄소/산소 몰비가, 바람직하게는 2.5 이상 5.8 이하이고, 보다 바람직하게는 3.2 이상 5.0 이하이고, 더욱 바람직하게는 4.0 이상 5.0 이하이다. 카복실산으로서는, 지방산(1가 지방족 카복실산), 특히 포화 지방산이 바람직하게 사용되고, 이의 탄소수는 4 이상 9 이하가, 특히 5 이상 9 이하가 바람직하다. 폴리올에스테르는, 다가 알코올의 수산기의 일부가 에스테르화되지 않고 수산기 그대로 남아 있는 부분 에스테르라도 좋고, 모든 수산기가 에스테르화된 완전 에스테르라도 좋고, 또한 부분 에스테르와 완전 에스테르의 혼합물이라도 좋지만, 수산기가가 바람직하게는 10mg KOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 5mg KOH/g 이하, 가장 바람직하게는 3mg KOH/g 이하인 것이 바람직하다.

[0069] [지방산]

[0070] (a-1) 상기 혼합 냉매 A에서, 냉매의 주성분인 탄소수 3 내지 4의 탄화수소, 디플루오로메탄 및 테트라플루오로프로펜 중, 냉동기유와의 상용성이 떨어지는 디플루오로메탄의 비율이 많은 경우, 예를 들면 냉매 중의 디플루오로메탄의 비율이 40질량% 이상인 경우에는, 폴리올에스테르를 구성하는 지방산 중, 분기(分岐) 지방산의 비율이 50 내지 100몰%, 특히 70 내지 100몰%, 90 내지 100몰%가 더욱 바람직하다.

[0071] (a-2) 상기 혼합 냉매 B에서, 냉매의 주성분인 디플루오로메탄 및/또는 테트라플루오로프로펜, 및 이산화탄소 중, 냉동기유와의 상용성이 떨어지는 디플루오로메탄의 비율이 40질량% 이상인 경우에는, 폴리올에스테르를 구성하는 지방산 중, 분기 지방산의 비율이 50 내지 100몰%, 특히 70 내지 100몰%, 90 내지 100몰%인 것이 더욱 바람직하다.

[0072] 탄소수 4 내지 9의 분기 지방산으로서는, 구체적으로는, 분기상(分岐狀)의 부탄산, 분기상의 펜탄산, 분기상의 헥산산, 분기상의 헵탄산, 분기상의 옥탄산, 분기상의 노난산을 들 수 있다. 더욱 구체적으로는, α위치 및/또는 β위치에 분기를 갖는 지방산이 바람직하고, 이소부탄산, 2-메틸부탄산, 2-메틸펜탄산, 2-메틸헥산산, 2-에틸펜탄산, 2-메틸헵탄산, 2-에틸헥산산, 3,5,5-트리메틸헥산산 등이 바람직하고, 이 중에서도 2-에틸헥산산 및/또는 3,5,5-트리메틸헥산산이 가장 바람직하다. 또한, 탄소수 4 내지 9의 분기 지방산 이외의 지방산을 함유하고 있어도 좋다.

[0073] (b-1) 상기 혼합 냉매 A에서, 냉매의 주성분 중, 디플루오로메탄의 함유량보다도 탄소수 3 내지 4의 탄화수소와 테트라플루오로프로펜의 함유량의 합계가 많은 경우, 구체적으로는 양자의 합계 함유량이 60질량% 이상, 특히 70질량% 이상인 경우에는, 냉동기유와 상용되기 쉬워지기 때문에, 지방산 중, 직쇄 지방산의 비율이 50 내지 95몰%, 특히 60 내지 90몰%, 70 내지 85몰%인 것이 더욱 바람직하다.

[0074] (b-2) 상기 혼합 냉매 B에서, 냉매의 주성분 중, 디플루오로메탄의 비율이 40질량% 미만인 경우에는, 냉동기유와 상용되기 쉬워지기 때문에, 지방산 중, 직쇄 지방산의 비율이 50 내지 95몰%, 특히 60 내지 90몰%, 70 내지 85몰%인 것이 더욱 바람직하다.

[0075] 탄소수 4 내지 9의 직쇄 지방산으로서는, 구체적으로는, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산을 들 수 있다. 이 중에서도 펜탄산 및/또는 헵탄산이, 특히 양자의 혼합산이 가장 바람직하다. 직쇄의 펜탄산의 함유량은, 특히 상용성의 점에서, 30몰% 이상이 바람직하고, 한편, 특히 가수분해 안정성의 점에서, 50몰% 이하, 특히 45몰% 이하가 바람직하다. 헵탄산의 함유량은, 윤활성의 점에서 20몰% 이상, 특히 25몰% 이상이, 30몰% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 특히 가수분해 안정성의 점에서, 50몰% 이하, 바람직하게는 45몰% 이하이다. 직쇄 지방산 이외의 분기 지방산으로서는, 탄소수 5 내지 9의 분기 지방산이, 특히 2-에틸헥산산 및/또는 3,5,5-트리메틸헥산산이 바람직하다. 3,5,5-트리메틸헥산산의 함유량은, 특히 가수분해 안정성의 점에서, 5몰% 이상, 특히 10몰% 이상이 바람직하고, 한편, 특히 상용성 및 윤활성의 점에서, 30몰% 이하, 특히 25몰% 이하가 바람직하다.

[0076] 상기 (b-1) 및 (b-2)의 경우의 바람직한 지방산으로서는, 구체적으로는, 직쇄의 펜탄산 및 직쇄의 헵탄산과 3,5,5-트리메틸헥산산의 혼합산이 바람직하고, 이 혼합산이 직쇄의 펜탄산을 30 내지 50몰%, 직쇄의 헵탄산을 20 내지 50몰% 및 3,5,5-트리메틸헥산산을 5 내지 30몰% 함유하는 것인 것이 보다 바람직하다.

[0077] [다가 알코올]

[0078] 폴리올에스테르를 구성하는 다가 알코올로서는, 수산기를 2 내지 6개 갖는 다가 알코올이 바람직하게 사용된다.

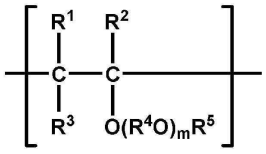
다가 알코올의 탄소수로서는 4 내지 12, 특히 5 내지 10이 바람직하다. 네오펜틸글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올부탄, 디-(트리메틸올프로판), 트리-(트리메틸올프로판), 펜타에리트리톨, 디-(펜타에리트리톨) 등의 힌다드 알코올이 바람직하다. 냉매와의 상용성 및 가수분해 안정성이 특히 우수하기 때문에 펜타에리트리톨 또는 펜타에리트리톨과 디-(펜타에리트리톨)의 혼합 에스테르가 가장 바람직하다.

[0079] [폴리비닐에테르]

[0080] 폴리비닐에테르의 탄소/산소 몰비는, 바람직하게는 2.5 이상 5.8 이하이고, 보다 바람직하게는 3.2 이상 5.8 이하이고, 더욱 바람직하게는 4.0 이상 5.0 이하이다. 탄소/산소 몰비가 이 범위 미만인 경우에는 흡습성이 높아지고, 이 범위를 초과하면 상용성이 저하된다. 또한, 폴리비닐에테르의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 200 내지 3000 이하, 보다 바람직하게는 500 이상 1500 이하이다.

[0081] 본 실시형태에서 바람직하게 사용되는 폴리비닐에테르는, 하기 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 갖는다.

[0082] [화학식 1]

[0083] 

[0084] 상기 화학식 1에서,

[0085] $R^1$, $R^2$ 및 $R^3$은 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이고,

[0086] $R^4$는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기이고,

[0087] $R^5$는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0088] m은 상기 폴리비닐에테르에 관한 m의 평균값이 0 내지 10이 되는 수이고,

[0089] $R^1$ 내지 $R^5$는 구조 단위별로 동일해도 상이해도 좋고, 하나의 구조 단위에 있어서 m이 2 이상인 경우에는, 복수의 $R^4O$는 동일해도 상이해도 좋다.

[0090] 상기 화학식 1에서의 $R^1$, $R^2$ 및 $R^3$은, 적어도 1개가 수소 원자, 특히 전부가 수소 원자인 것이 바람직하다. 화학식 1에서의 m은 0 이상 10 이하, 특히 0 이상 5 이하가, 0인 것이 더욱 바람직하다. 화학식 1에서의 $R^5$는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타낸다. 이 탄화수소기로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 페닐기, 아릴기, 아릴알킬기 등을 들 수 있고, 알킬기, 특히 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기가 바람직하다.

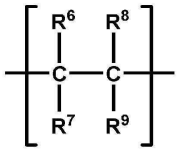
[0091] 본 실시형태에서의 폴리비닐에테르는, 화학식 1로 표시되는 구조 단위가 동일한 단독 중합체라도, 2종 이상의 구조 단위로 구성되는 공중합체라도 좋지만, 공중합체로 함으로써, 상용성을 만족시키면서 윤활성, 절연성, 흡습성 등을 한층 향상시킬 수 있는 효과가 있다. 이 때, 원료가 되는 단량체의 종류, 개시제의 종류 및 공중합체의 비율을 선택함으로써, 유제의 상기 성능을 목적 레벨로 맞추는 것이 가능해진다. 따라서, 냉동 시스템 또는 공조 시스템에 있어서의 컴프레서의 형식, 윤활부의 재질 및 냉동 능력이나 냉매의 종류 등에 따라 상이한 윤활성, 상용성 등의 요구에 따른 유제를 자유자재로 수득할 수 있다는 효과가 있다. 공중합체는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체의 어느 것이라도 좋다.

[0092] 본 실시형태에 따르는 폴리비닐에테르가 공중합체인 경우, 당해 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되고 또한 $R^5$가 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 구조 단위(1-1)과, 상기 화학식 1로 표시되고 또한 $R^5$가 탄소수 3 내지 20, 바람직하게는 3 내지 10, 더욱 바람직하게는 3 내지 8의 알킬기인 구조 단위(1-2)를 포함하는 것이 바람직하다. 구조 단위(1-1)에서의 $R^5$로서는 에틸기가 특히 바람직하고, 또한, 구조 단위(1-2)에서의 $R^5$로서는 이소부틸기가 특히 바람직하다. 또한, 본 실시형태에 따르는 폴리비닐에테르가 상기 구조 단위(1-1) 및 (1-2)를 포함하는 공중합체인 경우, 구조 단위(1-1)과 구조 단위(1-2)의 몰비는, 5:95 내지 95:5가 바람직하고, 20:80 내지 90:10이 보

다 바람직하고, 70:30 내지 90:10이 더욱 바람직하다. 당해 몰비가 상기 범위를 일탈하는 경우에는 냉매와의 상용성이 불충분해지고, 또한, 흡습성이 높아지는 경향이 있다.

[0093] 본 실시형태에 따르는 폴리비닐에테르는, 상기 화학식 1로 표시되는 구조 단위만으로 구성되는 것이라도 좋지만, 하기 화학식 2로 표시되는 구조 단위를 추가로 포함하는 공중합체라도 좋다. 이 경우, 공중합체는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체 중 어느 것이라도 좋다.

*화학식 2*

[0094] 

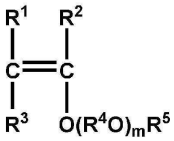
[0095] 상기 화학식 2에서,

[0096] $R^6$ 내지 $R^9$는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다.

[0097] 〔폴리비닐에테르의 말단 구조〕

[0098] 본 실시형태에서의 폴리비닐에테르는, 각각 대응하는 비닐에테르계 단량체의 중합, 및 대응하는 올레핀성 이중결합을 갖는 탄화수소 단량체와 대응하는 비닐에테르계 단량체의 공중합에 의해 제조할 수 있다. 화학식 1로 표시되는 구조 단위에 대응하는 비닐에테르계 단량체로서는, 하기 화학식 3으로 표시되는 단량체가 적합하다.

*화학식 3*

[0099] 

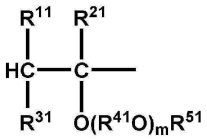
[0100] 상기 화학식 3에서,

[0101] $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$, $R^5$ 및 m은, 각각 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

[0102] 본 실시형태에서의 폴리비닐에테르로서는, 이하의 말단 구조를 갖는 것이 적합하다.

[0103] (A) 한쪽 말단이, 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되고, 또한 다른 쪽 말단이 화학식 6 또는 화학식 7로 표시되는 구조를 갖는 것.

*화학식 4*

[0104] 

[0105] 상기 화학식 4에서,

[0106] $R^{11}$, $R^{21}$ 및 $R^{31}$은 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이고,

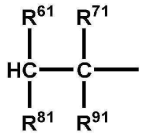
[0107] $R^{41}$은 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기이고,

[0108] $R^{51}$은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0109] m은 폴리비닐에테르에 관한 m의 평균값이 0 내지 10이 되는 수이고,

[0110] m이 2 이상인 경우에는, 복수의 $R^{41}O$은 동일해도 상이해도 좋다.

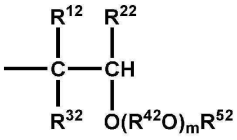
*화학식 5*

[0111] 

[0112] 상기 화학식 5에서,

[0113] $R^{61}$, $R^{71}$, $R^{81}$ 및 $R^{91}$은 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다.

*화학식 6*

[0114] 

[0115] 상기 화학식 6에서,

[0116] $R^{12}$, $R^{22}$ 및 $R^{32}$는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이고,

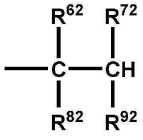
[0117] $R^{42}$는 탄소수 1 내지 10의 2가의 탄화수소기 또는 탄소수 2 내지 20의 2가의 에테르 결합 산소 함유 탄화수소기이고,

[0118] $R^{52}$는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0119] m은 폴리비닐에테르에 관한 m의 평균값이 0 내지 10이 되는 수이고,

[0120] m이 2 이상인 경우에는, 복수의 $R^{42}O$는 동일해도 상이해도 좋다.

*화학식 7*

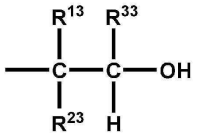
[0121] 

[0122] 상기 화학식 7에서,

[0123] $R^{62}$, $R^{72}$, $R^{82}$ 및 $R^{92}$는 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이다.

[0124] (B) 한쪽 말단이 상기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되고, 또한 다른 쪽 말단이 하기 화학식 8로 표시되는 구조를 갖는 것.

*화학식 8*

[0125] 


[0126] 상기 화학식 8에서,

[0127] $R^{13}$, $R^{23}$ 및 $R^{33}$은 서로 동일해도 상이해도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기이다.

[0128] 이러한 폴리비닐에테르계 화합물 중에서, 특히 다음에 열거하는 것이 본 실시형태에 따르는 냉동기유의 주성분으로서 적합하다.

[0129] (1) 한쪽 말단이 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되고, 또한 다른 쪽 말단이 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 구조를 갖고, 화학식 1에서의 $R^1$, $R^2$ 및 $R^3$이 모두 수소 원자, m이 0 내지 4의 수, $R^4$가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기, $R^5$가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 것.

[0130] (2) 화학식 1로 표시되는 구조 단위만을 갖는 것으로서, 한쪽 말단이 화학식 5로 표시되고, 또한 다른 쪽 말단이 화학식 7로 표시되는 구조를 가지며, 화학식 1에서의 $R^1$, $R^2$ 및 $R^3$이 모두 수소 원자, m이 0 내지 4의 수, $R^4$가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기, $R^5$가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 것.

[0131] (3) 한쪽 말단이 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되고, 또한 다른 쪽 말단이 화학식 9로 표시되는 구조를 가지며, 화학식 1에서의 $R^1$, $R^2$ 및 $R^3$이 모두 수소 원자, m이 0 내지 4의 수, $R^4$가 탄소수 2 내지 4의 2가의 탄화수소기, $R^5$가 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기인 것.

[0132] (4) 상기 (1) 내지 (3)의 각각으로서, 화학식 1에서의 $R^5$가 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기인 구조 단위와 당해 $R^5$가 탄소수 3 내지 20의 탄화수소기인 구조 단위를 갖는 것.

[0133] 〔폴리비닐에테르의 제조〕

[0134] 본 실시형태에서의 폴리비닐에테르는, 상기한 단량체의 라디칼 중합, 양이온 중합, 방사선 중합 등에 의해 제조할 수 있다. 중합 반응 종료 후, 필요에 따라 통상의 분리·정제 방법을 실시함으로써, 목적으로 하는 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 갖는 폴리비닐에테르계 화합물이 수득된다.

[0135] 본 실시형태에 따르는 폴리비닐에테르는, 상기한 바와 같이 탄소/산소 몰비가 소정의 범위에 있는 것이 필요한데, 원료 단량체의 탄소/산소 몰비를 조절함으로써, 당해 몰비가 상기 범위에 있는 중합체를 제조할 수 있다. 즉, 탄소/산소 몰비가 큰 단량체의 비율이 크면, 탄소/산소 몰비가 큰 중합체가 수득되고, 탄소/산소 몰비가 작은 단량체의 비율이 크면, 탄소/산소 몰비가 작은 중합체가 수득된다. 또한, 비닐에테르계 단량체와 올레핀성 이중 결합을 갖는 탄화수소 단량체를 공중합시키는 경우에는, 비닐에테르계 단량체의 탄소/산소 몰비보다 탄소/산소 몰비가 큰 중합체가 수득되는데, 그 비율은, 사용하는 올레핀성 이중 결합을 갖는 탄화수소 단량체의 비율이나 이의 탄소수에 의해 조절할 수 있다.

[0136] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐에테르의 제조 공정에 있어서, 부반응을 일으켜 분자 중에 아릴기 등의 불포화기가 형성되는 경우가 있다. 폴리비닐에테르 분자 중에 불포화기가 형성되면, 폴리비닐에테르 자체의 열안정성이 저하되거나, 중합물을 생성하여 슬러지를 생성하거나, 또는 항산화성(산화방지성)이 저하되어 과산화물을 생성하는 것과 같은 현상이 일어나기 쉬워진다. 특히, 과산화물이 생성되면, 분해되어 카보닐기를 갖는 화합물을 생성하고, 또한 카보닐기를 갖는 화합물이 슬러지를 생성하여, 캐필러리가 막히기 쉬워진다. 이로 인해, 본 실시형태에 따르는 폴리비닐에테르로서는, 불포화기 등에 유래하는 불포화도가 낮은 것이 바람직하고, 구체적으로는 0.04meq/g 이하인 것이 바람직하고, 0.03meq/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.02meq/g 이하인

것이 가장 바람직하다. 또한, 과산화물가는 10.0meq/kg 이하인 것이 바람직하고, 5.0meq/kg 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0meq/kg인 것이 가장 바람직하다. 또한, 카보닐가는 100중량ppm 이하인 것이 바람직하고, 50중량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 20중량ppm 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0137] 또한, 본 발명에서의 불포화도, 과산화물가 및 카보닐가란, 각각 일본유화학회 제정의 기준 유지 분석 시험법에 의해 측정한 값을 말한다. 즉, 본 발명에서의 불포화도란, 시료에 위스(Wijs)액(ICl-아세트산 용액)을 반응시켜, 암소(暗所)에 방치하고, 그 후, 과잉의 ICl를 요소로 환원하고, 요소 부분을 티오황산나트륨으로 적정하여 요소가를 산출하고, 상기 요소가를 비닐 당량으로 환산한 값(meq/q)을 말하고; 본 발명에서의 과산화물가란, 시료에 요오드화칼륨을 가하고, 생성된 유리된 요소를 티오황산나트륨으로 적정하고, 상기 유리된 요소를 시료 1kg에 대한 밀리 당량수로 환산한 값(meq/kg)을 말하고; 본 발명에서의 카보닐가란, 시료에 2,4-디니트로페닐하이드라진을 작용시켜, 발색성 있는 퀴노이드 이온을 생성시키고, 이 시료의 480nm에서의 흡광도를 측정하여, 미리 신남알데히드를 표준 물질로서 구한 검량선을 기초로, 카보닐량으로 환산한 값(중량ppm)을 말한다. 또한, 수산기가는 특별히 한정되지 않지만, 10mg KOH/g, 바람직하게는 5mg KOH/g, 더욱 바람직하게는 3mg KOH/g인 것이 바람직하다.

[0138] [폴리알킬렌글리콜 화합물]

[0139] 본 실시형태에서의 폴리알킬렌글리콜(PAG) 화합물의 탄소/산소 몰비는, 바람직하게는 2.5 이상 5.8 이하이고, 바람직하게는 2.5 이상 4.0 이하이고, 더욱 바람직하게는 2.7 이상 3.5 이하이다. 몰비가 이 범위 미만인 경우에는 흡습성이 높고, 전기절연성이 낮아지고, 이 범위를 초과하면 상용성이 저하된다. 당해 폴리알킬렌글리콜 화합물의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 200 이상 3000 이하, 보다 바람직하게는 500 이상 1500 이하이다.

[0140] [폴리알킬렌글리콜의 구조 단위]

[0141] 폴리알킬렌글리콜은 다양한 화학 구조의 것이 있지만, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 등이 기본 화합물이고, 단위 구조는 옥시에틸렌, 옥시프로필렌, 옥시부틸렌이고, 각각 단량체인 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드를 원료로 하여, 개환 중합에 의해 수득할 수 있다.

[0142] 폴리알킬렌글리콜로서는, 예를 들면 하기 화학식 9로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

*화학식 9*

[0143] $$R^{101}-[(OR^{102})_f-OR^{103}]_g$$

[0144] 상기 화학식 9에서,

[0145] $R^{101}$은 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 아실기, 또는 수산기를 2 내지 8개 갖는 화합물의 잔기이고,

[0146] $R^{102}$는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기이고,

[0147] $R^{103}$은 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 2 내지 10의 아실기이고,

[0148] f는 1 내지 80의 정수이고,

[0149] g는 1 내지 8의 정수이다.

[0150] 상기 화학식 9에서, $R^{101}$, $R^{103}$으로 표시되는 알킬기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 당해 알킬기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 10이고, 보다 바람직하게는 1 내지 6이다. 알킬기의 탄소수가 10을 초과하면 작동 매체와의 상용성이 저하되는 경향이 있다.

[0151] 또한, $R^{101}$, $R^{103}$으로 표시되는 아실기의 알킬기 부분은 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이라도 좋다. 아실기의 탄소수는, 바람직하게는 2 내지 10이고, 보다 바람직하게는 2 내지 6이다. 당해 아실기의 탄소수가 10을 초과하면 작동 매체와의 상용성이 저하되어, 상분리를 일으키는 경우가 있다.

[0152] $R^{101}$, $R^{103}$으로 표시되는 기가 모두 알킬기인 경우, 또는 모두 아실기인 경우, $R^{101}$, $R^{103}$으로 표시되는 기는 동일해도 상이해도 좋다. 또한, g가 2 이상인 경우에는, 동일 분자 중의 복수의 $R^{101}$, $R^{103}$으로 표시되는 기는 동일해도 상이해도 좋다.

[0153] $R^{101}$로 표시되는 기가 수산기를 2 내지 8개 갖는 화합물의 잔기인 경우, 이 화합물은 쇄상의 것이라도 좋고, 환상의 것이라도 좋다.

[0154] 상기 화학식 9로 표시되는 폴리알킬렌글리콜 중에서도, $R^{101}$, $R^{103}$ 중 적어도 하나가 알킬기(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기)인 것이 바람직하고, 특히 메틸기인 것이 작동 매체와의 상용성의 점에서 바람직하다.

[0155] 또한, 열·화학 안정성의 점에서, $R^{101}$과 $R^{103}$의 쌍방이 알킬기(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기)인 것이 바람직하고, 특히 쌍방이 메틸기인 것이 바람직하다.

[0156] 제조 용이성 및 비용의 점에서, $R^{101}$ 또는 $R^{103}$ 중 어느 한쪽이 알킬기(보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알킬기)이고, 다른 쪽이 수소 원자인 것이 바람직하고, 특히 한쪽이 메틸기이고, 다른 쪽이 수소 원자인 것이 바람직하다. 또한, 윤활성 및 슬러지 용해성의 점에서는, $R^{101}$ 및 $R^{103}$의 쌍방이 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0157] 상기 화학식 9 중의 $R^{102}$는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타내고, 이러한 알킬렌기로서는, 구체적으로는, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등을 들 수 있다. 또한, $OR^{2}$로 표시되는 반복 단위의 옥시알킬렌기로서는, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기를 들 수 있다. 동일 분자 중의 옥시알킬렌기는 동일해도 좋고, 또한, 2종 이상의 옥시알킬렌기가 함유되어 있어도 좋다.

[0158] 상기 화학식 9로 표시되는 폴리알킬렌글리콜 중에서도, 작동 매체와의 상용성 및 점도-온도 특성의 관점에서는, 옥시에틸렌기(EO)와 옥시프로필렌기(PO)를 함유하는 공중합체가 바람직하고, 이러한 경우, 소부(燒付) 하중, 점도-온도 특성의 점에서, 옥시에틸렌기와 옥시프로필렌기의 총합에 차지하는 옥시에틸렌기의 비율(EO/(PO+EO))이 0.1 내지 0.8의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.6의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0159] 또한, 흡습성이나 열·산화 안정성의 점에서는 EO/(PO+EO)의 값이 0 내지 0.5의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0 내지 0.2의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 0(즉, 프로필렌옥사이드 단독 중합체)인 것이 가장 바람직하다.

[0160] 상기 화학식 9 중의 f는, 옥시알킬렌기 $OR^{2}$의 반복수(중합도)를 나타내고, 1 내지 80의 정수이다. 또한, g는 1 내지 8의 정수이다. 예를 들면 $R^{1}$이 알킬기 또는 아실기인 경우, g는 1이다. $R^{101}$이 수산기를 2 내지 8개 갖는 화합물의 잔기인 경우, g는 당해 화합물이 갖는 수산기의 수가 된다.

[0161] 또한, f와 g의 곱(f×g)에 관해서는 특별히 제한되지 않지만, 상기한 냉동기용 윤활유로서의 요구 성능을 균형적으로 충족시키기 위해서는, f×g의 평균값이 6 내지 80이 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0162] 화학식 9로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 수 평균 분자량은 바람직하게는 500 내지 3000, 더욱 바람직하게는 600 내지 2000, 보다 바람직하게는 600 내지 1500이고, n은 당해 폴리알킬렌글리콜의 수 평균 분자량이 상기 조건을 충족시키는 수인 것이 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜의 수 평균 분자량이 지나치게 낮은 경우에는 냉매 공존하에서의 윤활성이 불충분해진다. 한편, 수 평균 분자량이 지나치게 높은 경우에는, 저온 조건하에서 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져, 냉매 압축기의 윤활 불량이나 증발기에서의 열교환의 저해가 일어나기 쉬워진다.

[0163] 폴리알킬렌글리콜의 수산기가는 특별히 한정되지 않지만, 100mg KOH/g 이하, 바람직하게는 50mg KOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 30mg KOH/g 이하, 가장 바람직하게는 10mg KOH/g 이하인 것이 바람직하다.

[0164] 본 실시형태에 따르는 폴리알킬렌글리콜은, 종래부터 공지된 방법을 사용하여 합성할 수 있다(「알킬렌옥사이드 중합체」, 시바타 만타 외, 카이분도, 평성 2년 11월 20일 발행). 예를 들면, 알코올($R^{101}OH$; $R^{101}$은 상기 화학식 9에서 정의한 바와 동일하다)에 소정의 알킬렌옥사이드의 1종 이상을 부가 중합시키고, 또한 말단 수산기를 에테르화 또는 에스테르화함으로써, 상기 화학식 9로 표시되는 폴리알킬렌글리콜이 수득된다. 또한, 상기 제조

공정에서 상이한 2종 이상의 알킬렌옥사이드를 사용하는 경우, 수득되는 폴리알킬렌글리콜은 랜덤 공중합체, 블록 공중합체의 어느 것이라도 좋지만, 보다 산화 안정성 및 윤활성이 우수한 경향이 있기 때문에 블록 공중합체인 것이 바람직하고, 보다 저온 유동성이 우수한 경향이 있기 때문에 랜덤 공중합체인 것이 바람직하다.

[0165] 본 실시형태에 따르는 폴리알킬렌글리콜의 100℃에서의 동점도는 5 내지 20㎟/s인 것이 바람직하고, 바람직하게는 6 내지 18㎟/s, 보다 바람직하게는 7 내지 16㎟/s, 더욱 바람직하게는 8 내지 15㎟/s, 가장 바람직하게는 10 내지 15㎟/s이다. 100℃에서의 동점도가 상기 하한값 미만이면 냉매 공존하에서의 윤활성이 불충분해지고, 한편, 상기 상한값을 초과하면, 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져, 냉매 압축기의 윤활 불량이나 증발기에서의 열교환의 저해가 일어나기 쉬워진다. 또한, 당해 폴리알킬렌글리콜의 40℃에서의 동점도는, 10 내지 200㎟/s인 것이 바람직하고, 20 내지 150㎟/s인 것이 보다 바람직하다. 40℃에서의 동점도가 10㎟/s 미만이면 윤활성이나 압축기의 밀폐성이 저하되는 경향이 있고, 또한, 200㎟/s을 초과하면, 저온 조건하에서 냉매에 대해 상용성을 나타내는 조성 범위가 좁아져, 냉매 압축기의 윤활 불량이나 증발기에서의 열교환의 저해가 일어나기 쉬워지는 경향이 있다.

[0166] 또한, 상기 화학식 9로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 유동점은 -10℃ 이하인 것이 바람직하고, -20 내지 -50℃인 것이 보다 바람직하다. 유동점이 -10℃ 이상인 폴리알킬렌글리콜을 사용하면, 저온시에 냉매 순환 시스템 내에서 냉동기유가 고화되기 쉬워지는 경향이 있다.

[0167] 또한, 상기 화학식 9로 표시되는 폴리알킬렌글리콜의 제조 공정에 있어서, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드가 부반응을 일으켜 분자 중에 아릴기 등의 불포화기가 형성되는 경우가 있다. 폴리알킬렌글리콜 분자 중에 불포화기가 형성되면, 폴리알킬렌글리콜 자체의 열안정성이 저하되거나, 중합물을 생성하여 슬러지를 생성하거나, 또는 항산화성(산화방지성)이 저하되어 과산화물을 생성하는 것과 같은 현상이 일어나기 쉬워진다. 특히, 과산화물이 생성되면, 분해되어 카보닐기를 갖는 화합물을 생성하고, 또한 카보닐기를 갖는 화합물이 슬러지를 생성하여 캐필러리가 막히기 쉬워진다.

[0168] 따라서, 본 실시형태에 따르는 폴리알킬렌글리콜로서는, 불포화기 등에 유래하는 불포화도가 낮은 것이 바람직하고, 구체적으로는 0.04meq/g 이하인 것이 바람직하고, 0.03meq/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.02meq/g 이하인 것이 가장 바람직하다. 또한, 과산화물가는 10.0meq/kg 이하인 것이 바람직하고, 5.0meq/kg 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0meq/kg인 것이 가장 바람직하다. 또한, 카보닐가는 100중량ppm 이하인 것이 바람직하고, 50중량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 20중량ppm 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0169] 본 실시형태에서, 불포화도, 과산화물가 및 카보닐가가 낮은 폴리알킬렌글리콜을 수득하기 위해서는, 프로필렌옥사이드를 반응시킬 때의 반응 온도를 120℃ 이하(보다 바람직하게는 110℃ 이하)로 하는 것이 바람직하다. 또한, 제조시에 알칼리 촉매를 사용하는 경우가 있으면, 이것을 제거하기 위해 무기계의 흡착제, 예를 들면, 활성탄, 활성백토, 벤토나이트, 돌로마이트, 알루미노실리케이트 등을 사용하면, 불포화도를 감소시킬 수 있다. 또한, 당해 폴리알킬렌글리콜을 제조 또는 사용할 때에 산소와의 접촉을 극력 회피하거나, 산화방지제를 첨가함으로써도 과산화물가 또는 카보닐가의 상승을 방지할 수 있다.

[0170] 본 실시형태에서의 폴리알킬렌글리콜 화합물은, 탄소/산소 몰비가 소정의 범위인 것이 필요하지만, 원료 단량체의 타입, 혼합비를 선정, 조절함으로써, 당해 몰비가 상기 범위에 있는 중합체를 제조할 수 있다.

[0171] 냉동기유 중의 폴리올에스테르, 폴리비닐에테르 또는 폴리알킬렌글리콜 화합물의 함유량은, 윤활성, 상용성, 열·화학적 안정성, 전기절연성 등 냉동기유에 요구되는 특성이 우수하기 때문에, 냉동기유 전량을 기준으로 하여, 합계 80질량% 이상, 특히 90질량% 이상이 바람직하다. 기유로서, 후술하는 폴리올에스테르, 폴리비닐에테르, 폴리알킬렌글리콜 화합물 이외에, 광유, 올레핀 중합체, 나프탈렌 화합물, 알킬벤젠 등의 탄화수소계유, 및 카보네이트, 케톤, 폴리페닐에테르, 실리콘, 폴리실록산, 퍼플루오로에테르 등의 산소를 함유하는 합성유를 병용하여 사용해도 좋다. 산소를 함유하는 합성유로서는, 상기 중에서도 카보네이트, 케톤이 바람직하게 사용된다.

[0172] 냉동기유의 동점도는 특별히 한정되지 않지만, 40℃에서의 동점도는, 바람직하게는 3 내지 1000㎟/s, 보다 바람직하게는 4 내지 500㎟/s, 가장 바람직하게는 5 내지 400㎟/s으로 할 수 있다. 또한, 100℃에서의 동점도는 바람직하게는 1 내지 100㎟/s, 보다 바람직하게는 2 내지 50㎟/s로 할 수 있다.

[0173] 냉동기유의 체적 저항율은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 $1.0\times10^{9}\Omega\cdot m$ 이상, 보다 바람직하게는 $1.0\times10^{10}\Omega\cdot m$ 이상, 가장 바람직하게는 $1.0\times10^{11}\Omega\cdot m$ 이상으로 할 수 있다. 특히, 밀폐형의 냉동기용에 사용하

는 경우에는 높은 전기절연성이 필요해지는 경향이 있다. 또한, 본 발명에서, 체적 저항율이란, JIS C 2101 「전기절연유 시험 방법」에 준거하여 측정한 25℃에서의 값을 의미한다.

[0174] 냉동기유의 수분 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 냉동기유 전량 기준으로 바람직하게는 200ppm 이하, 보다 바람직하게는 100ppm 이하, 가장 바람직하게는 50ppm 이하로 할 수 있다. 특히 밀폐형의 냉동기용에 사용하는 경우에는, 냉동기유의 열·화학적 안정성이나 전기절연성에 대한 영향의 관점에서, 수분 함유량이 적은 것이 요구된다.

[0175] 냉동기유의 산가는 특별히 한정되지 않지만, 냉동기 또는 배관에 사용되고 있는 금속에 대한 부식을 방지하기 위해, 그리고 본 실시형태에 따르는 냉동기유에 함유되는 에스테르의 분해를 방지하기 위해, 바람직하게는 0.1mg KOH/g 이하, 보다 바람직하게는 0.05mg KOH/g 이하로 할 수 있다. 한편, 본 발명에서, 산가란, JISK2501 「석유 제품 및 윤활유-중화가 시험 방법」에 준거하여 측정한 산가를 의미한다.

[0176] 냉동기유의 회분은 특별히 한정되지 않지만, 본 실시형태에 따르는 냉동기유의 열·화학적 안정성을 높여 슬러지 등의 발생을 억제하기 위해, 바람직하게는 100ppm 이하, 보다 바람직하게는 50ppm 이하로 할 수 있다. 또한, 본 발명에서, 회분이란, JISK2272 「원유 및 석유 제품의 회분 및 황산 회분 시험 방법」에 준거하여 측정한 회분의 값을 의미한다.

[0177] 본 실시형태에 따르는 냉동기용 작동 유체 조성물은, 필요에 따라 추가로 각종 첨가제를 배합한 형태로 사용할 수도 있다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 첨가제의 함유량에 관해서는, 냉동기유 조성물 전량을 기준으로 하여 나타내지만, 냉동기용 유체 조성물에서의 이들 성분의 함유량은, 냉동기유 조성물 전량을 기준으로 하여, 함유량은 5질량% 이하, 특히, 2질량% 이하가 바람직하다.

[0178] 본 실시형태에 따르는 냉동기용 작동 유체 조성물의 내마모성, 내하중성을 더욱 개량하기 위해, 인산에스테르, 산성인산에스테르, 티오인산에스테르, 산성인산에스테르의 아민염, 염소화 인산에스테르 및 아인산에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 인 화합물을 배합할 수 있다. 이들 인 화합물은 인산 또는 아인산과 알칸올, 폴리에테르형 알코올과의 에스테르 또는 이의 유도체이다.

[0179] 또한, 본 실시형태에 따르는 냉동기용 작동 유체 조성물은, 이의 열·화학적 안정성을 추가로 개량하기 위해, 페닐글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 알킬글리시딜에테르형 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물, 알릴옥실란 화합물, 알킬옥실란 화합물, 지환식 에폭시 화합물, 에폭시화 지방산 모노에스테르 및 에폭시화 식물유로부터 선택되는 적어도 1종의 에폭시 화합물을 함유할 수 있다.

[0180] 또한, 본 실시형태에 따르는 냉동기용 작동 유체 조성물은, 이의 성능을 더욱 높이기 위해, 필요에 따라 종래 공지의 냉동기유용 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 첨가제로서는, 예를 들면, 디-tert-부틸-p-크레졸, 비스페놀 A 등의 페놀계의 산화방지제, 페닐-α-나프틸아민, N,N-디(2-나프틸)-p-페닐렌디아민 등의 아민계의 산화방지제, 디티오인산아연 등의 마모방지제, 염소화 파라핀, 유황 화합물 등의 극압제, 지방산 등의 유성제, 실리콘계 등의 소포제, 벤조트리아졸 등의 금속 불활성화제, 점도 지수 향상제, 유동점 강하제, 청정 분산제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0181] 본 실시형태에 따르는 냉동기용 작동 유체 조성물은, 왕복동식(往復動式)이나 회전식의 밀폐형 압축기를 갖는 룸에어컨, 냉장고, 또는 개방형 또는 밀폐형의 카에어컨에 바람직하게 사용된다. 또한, 본 실시형태에 따르는 냉동기용 작동 유체 조성물 및 냉동기유는, 제습기, 급탕기, 냉동고, 냉동 냉장 창고, 자동 판매기, 쇼케이스, 화학 플랜트 등의 냉각 장치 등에 바람직하게 사용된다. 또한, 본 실시형태에 따르는 냉동기용 작동 유체 조성물 및 냉동기유는, 원심식의 압축기를 갖는 것에도 바람직하게 사용된다.

[0182] **실시예**

[0183] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 조금도 한정되는 것은 아니다.

[0184] [냉동기유]

[0185] 우선, 이하에 나타내는 기유 1 내지 6에 산화방지제인 디-ter.-부틸-p-크레졸(DBPC)을 0.1질량% 첨가하여, 냉동기유 1 내지 6을 조제하였다. 냉동기유 1 내지 6의 각종 성상을 표 1에 기재한다.

[0186] [기유]

[0187] 기유 1: 2-에틸헥산산 및 3,5,5-트리메틸헥산산의 혼합 지방산(혼합비(몰비): 50/50)과 펜타에리트리톨의 에스

테르. 탄소/산소 몰비: 4.8

[0188] 기유 2: n-펜탄산, n-헵탄산, 3,5,5-트리메틸헥산산의 혼합 지방산(혼합비(몰비): 40/40/20)과 펜타에리트리톨의 에스테르. 탄소/산소 몰비: 3.3

[0189] 기유 3: 올레산과 트리메틸올프로판의 에스테르. 탄소/산소 몰비: 9.8

[0190] 기유 4: 에틸비닐에테르와 이소부틸비닐에테르의 공중합체(에틸비닐에테르/이소부틸비닐에테르 = 7/1(몰비). 중량 평균 분자량: 910, 탄소/산소 몰비: 4.3

[0191] 기유 5: 폴리프로필렌글리콜의 양 말단을 메틸에테르화한 화합물. 중량 평균 분자량: 1100, 탄소/산소 몰비: 2.9

[0192] 기유 6: 폴리옥시에틸렌글리콜과 폴리옥시프로필렌글리콜의 공중합체로서, 편말단(片末端)을 메틸에테르화한 화합물. 중량 평균 분자량: 1700, 탄소/산소 몰비: 2.7

표 1

[0193]

| | 냉동기유 1 | 냉동기유 2 | 냉동기유 3 | 냉동기유 4 | 냉동기유 5 | 냉동기유 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 기유 | 기유 1 | 기유 2 | 기유 3 | 기유 4 | 기유 5 | 기유 6 |
| 탄소/산소 몰비 | 4.8 | 3.3 | 9.8 | 4.3 | 2.9 | 2.7 |
| 40 ℃ 에서의 동점도 [$mm^2/s$] | 68.3 | 28.5 | 48.3 | 66.4 | 46.5 | 73.2 |
| 100 ℃ 에서의 동점도 [$mm^2/s$] | 8.31 | 5.50 | 9.20 | 8.15 | 9.70 | 15.3 |
| 체적 저항율[Ω·m] | $5\times10^{11}$ | $6\times10^{11}$ | $5\times10^{11}$ | $9\times10^{10}$ | $1\times10^{9}$ | $1\times10^{9}$ |
| 수분 함유량[ppm] | 45 | 56 | 50 | 87 | 95 | 97 |
| 산가 [mgKOH/g] | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 수산기 [mgKOH/g] | 2.1 | 1.8 | 2.0 | 1.5 | 4.8 | 7.5 |
| 회분 [질량 ppm] | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

[0194] [실시예 1 내지 8, 비교예 1 내지 12]

[0195] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 12에서는, 각각 상기 냉동기유 1 내지 6 중 어느 하나와, 표 2 내지 4에 기재하는 냉매를 조합한 냉동기용 작동 유체 조성물에 관해, 이하에 나타내는 평가 시험을 실시하였다. 또한, 후술하는 바와 같이, 냉동기용 작동 유체 조성물에서의 냉매와 냉동기유의 질량비는, 시험별로 변경하였다.

[0196] 냉매로서는, 이하의 것을 사용하였다. 혼합 냉매 A-1은 고효율화할 수 있는 냉매 특성으로 하는 것을 우선하고, GWP에 관해서는 300 이하인 272로 하였다. 혼합 냉매 A-2는 또한 저GWP화(低GWP化)를 도모하여 150 이하인 138로 하였다. 또한, HFC-134a는 현재 널리 사용되고 있으며, GWP가 1300으로 높은 냉매이지만, 비교를 위해 사용하였다.

[0197] [냉매]

[0198] 혼합 냉매 A-1: R290/HFC-32/HFO-1234yf = 10/40/50(질량비, GWP: 272)

[0199] 혼합 냉매 A-2: R600a/HFC-32/HFO-1234yf = 20/20/60(질량비, GWP: 138)

[0200] HFC-32: 디플루오로메탄(GWP: 675)

[0201] HFO-1234yf: 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(GWP: 4)

[0202] HFC-134a: 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(GWP: 1300)

[0203] R290: 프로판(GWP: 3)

[0204] R600a: 이소부탄(GWP: 3)

[0205] 다음으로, 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 12의 냉동기용 작동 유체 조성물에 관해, 이하에 나타내는 평가 시험을 실시하였다. 그 결과를 표 2 내지 4에 기재한다.

[0206] [상용성의 평가]

[0207] JIS-K-2211「냉동기유」의「냉매와의 상용성 시험 방법」에 준거하여, 혼합 냉매를 포함하는 상기 냉매의 각각 18g에 대해 냉동기유를 2g 배합하고, 냉매와 냉동기유가 0℃에서 상호 용해되어 있는지를 관찰하였다. 수득된 결과를 표 2 내지 표 4에 기재한다. 표 중,「상용」은 냉매와 냉동기유가 상호 용해된 것을 의미하고,「분리」

는 냉매와 냉동기유가 2층으로 분리된 것을 의미한다.

[0208] [열·화학적 안정성의 평가]

[0209] JIS-K-2211에 준거하여, 수분을 100ppm 이하로 조정한 냉동기유(초기 색상 L0.5) 1g과, 상기 각종 냉매 1g과, 촉매(철, 구리, 알루미늄의 각 선(線))를 유리관에 봉입한 후, 철제의 보호관에 넣고 175℃로 가열하여 1주간 유지하여 시험하였다. 시험 후에, 냉동기유의 색상 및 촉매의 색 변화를 평가하였다. 색상은 ASTM D156에 준거하여 평가하였다. 또한, 촉매의 색 변화는, 외관을 육안으로 관찰하여, 변화 없음, 광택 없음, 흑화 중 어느 것에 해당하는지를 평가하였다. 광택 없음, 흑화인 경우에는 냉동기유와 냉매의 혼합 액체, 즉, 작동 유체가 열화되어 있다고 할 수 있다. 수득된 결과를 표 2 내지 표 4에 기재한다.

표 2

[0210]

| | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 냉동기유 | | 냉동기유 1 | 냉동기유 1 | 냉동기유 2 | 냉동기유 2 | 냉동기유 4 | 냉동기유 4 |
| 냉매 | | 혼합 냉매 A-1 | 혼합 냉매 A-2 | 혼합 냉매 A-1 | 혼합 냉매 A-2 | 혼합 냉매 A-1 | 혼합 냉매 A-2 |
| GWP | | 272 | 138 | 272 | 138 | 272 | 138 |
| 상용성 | | 상용 | 상용 | 상용 | 상용 | 상용 | 상용 |
| 열·화학 안정성 | 색상 (ASTM D156) | L0.5 | L0.5 | L0.5 | L0.5 | L0.5 | L0.5 |
| | 촉매의 외관 Cu | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |
| | 촉매의 외관 Fe | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |
| | 촉매의 외관 Al | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |

표 3

[0211]

| | | 실시예 7 | 실시예 8 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 | 비교예 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 냉동기유 | | 냉동기유 5 | 냉동기유 6 | 냉동기유 3 | 냉동기유 3 | 냉동기유 3 | 냉동기유 3 | 냉동기유 3 |
| 냉매 | | 혼합 냉매 A-1 | 혼합 냉매 A-2 | 혼합 냉매 A-1 | 혼합 냉매 A-2 | HFC-134a | HFC-32 | HFO-1234yf |
| GWP | | 272 | 138 | 272 | 138 | 1300 | 675 | 4 |
| 상용성 | | 상용 | 상용 | 분리 | 분리 | 분리 | 분리 | 분리 |
| 열·화학 안정성 | 색상 (ASTM D156) | L0.5 | L0.5 | L0.5 | L0.5 | L0.5 | L0.5 | L1.0 |
| | 촉매의 외관 Cu | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 광택없음 |
| | 촉매의 외관 Fe | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 광택없음 |
| | 촉매의 외관 Al | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |

표 4

[0212]

| | | 비교예 6 | 비교예 7 | 비교예 8 | 비교예 9 | 비교예 10 | 비교예 11 | 비교예 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 냉동기유 | | 냉동기유 1 | 냉동기유 1 | 냉동기유 2 | 냉동기유 4 | 냉동기유 4 | 냉동기유 5 | 냉동기유 6 |
| 냉매 | | HFC-32 | HFO-1234yf | HFC-32 | HFO-1234yf | HFC-32 | HFO-1234yf | HFC-32 |
| GWP | | 675 | 4 | 675 | 4 | 675 | 4 | 675 |
| 상용성 | | 분리 | 상용 | 분리 | 상용 | 분리 | 상용 | 분리 |
| 열·화학 안정성 | 색상 (ASTM D156) | L0.5 | L1.0 | L0.5 | L1.0 | L0.5 | L2.0 | L0.5 |
| | 촉매의 외관 Cu | 변화없음 | 광택없음 | 변화없음 | 광택없음 | 변화없음 | 광택없음 | 변화없음 |
| | 촉매의 외관 Fe | 변화없음 | 광택없음 | 변화없음 | 광택없음 | 변화없음 | 광택없음 | 변화없음 |
| | 촉매의 외관 Al | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |

[0213] [실시예 9 내지 18, 비교예 13 내지 20]

[0214] 실시예 9 내지 18 및 비교예 13 내지 20에서는, 각각 상기 냉동기유 1 내지 5 중의 어느 하나와, 표 5 내지 표 7에 기재하는 냉매를 조합한 냉동기용 작동 유체 조성물에 관해, 상기 평가 시험([냉매 상용성의 평가], [열·화학적 안정성의 평가])을 실시하였다. 또한, 후술하는 바와 같이, 냉동기용 작동 유체 조성물에서의 냉매와 냉동기유의 질량비는, 시험별로 변경하였다.

[0215] 냉매로서는, HFC-32, HFO-1234yf 단독과, R744를 혼합한 다음의 3종류의 혼합 냉매 B-1, B-2, B-3을 사용하였다. 혼합 냉매 B-1은 HFC-32, HFO-1234yf와 R744의 3종 혼합 냉매이고, GWP는 300 이하로 하였다. 연소성에 관해서는 불연성과 미연성의 경계를 명확하게 하는 시험 방법이 확립되어 있지 않지만, 불연성의 R744의 비율이

증가하는 동시에 연소성이 저하된다. 혼합 냉매 B-2는 HFO-1234yf와 R744의 혼합 냉매이고, GWP는 3으로 매우 낮다. 혼합 냉매 B-3은 효율을 높이는 HFC-32의 비율을 증가시키고, R744와의 혼합으로 불연화를 도모한 냉매이며, 그 GWP는 405이다.

[0216] 〔냉매〕

[0217] HFC-32: 디플루오로메탄(GWP: 675)

[0218] HFO-1234yf: 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(GWP: 4)

[0219] R744: 이산화탄소(GWP: 1)

[0220] 혼합 냉매 B-1: HFC-32/HFO-1234yf/R744 = 40/40/20(질량비, GWP: 272)

[0221] 혼합 냉매 B-2: HFO-1234yf/R744 = 70/30(질량비, GWP: 3)

[0222] 혼합 냉매 B-3: HFC-32/R744 = 60/40(질량비, GWP: 405)

표 5

[0223]

| | | 실시예 9 | 실시예 10 | 실시예 11 | 실시예 12 | 실시예 13 | 실시예 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 냉동기유 | | 냉동기유 1 | 냉동기유 1 | 냉동기유 1 | 냉동기유 2 | 냉동기유 2 | 냉동기유 4 |
| 냉매 | | 혼합 냉매 B-1 | 혼합 냉매 B-2 | 혼합 냉매 B-3 | 혼합 냉매 B-1 | 혼합 냉매 B-2 | 혼합 냉매 B-1 |
| GWP | | 272 | 3 | 405 | 272 | 3 | 272 |
| 상용성 | | 상용 | 상용 | 상용 | 상용 | 상용 | 상용 |
| 열·화학 안정성 | 색상 (ASTM D156) | L0.5 | L1.0 | L0.5 | L0.5 | L1.0 | L0.5 |
| | 촉매의 외관 Cu | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |
| | 촉매의 외관 Fe | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |
| | 촉매의 외관 Al | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |

표 6

[0224]

| | | 실시예 15 | 실시예 16 | 실시예 17 | 실시예 18 | 비교예 13 | 비교예 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 냉동기유 | | 냉동기유 4 | 냉동기유 4 | 냉동기유 5 | 냉동기유 5 | 냉동기유 3 | 냉동기유 3 |
| 냉매 | | 혼합 냉매 B-2 | 혼합 냉매 B-3 | 혼합 냉매 B-1 | 혼합 냉매 B-3 | 혼합 냉매 B-1 | 혼합 냉매 B-2 |
| GWP | | 3 | 405 | 272 | 405 | 272 | 3 |
| 상용성 | | 상용 | 상용 | 상용 | 상용 | 분리 | 분리 |
| 열·화학 안정성 | 색상 (ASTM D156) | L1.0 | L0.5 | L0.5 | L0.5 | L0.5 | L1.0 |
| | 촉매의 외관 Cu | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |
| | 촉매의 외관 Fe | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |
| | 촉매의 외관 Al | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |

표 7

[0225]

| | | 비교예 15 | 비교예 16 | 비교예 17 | 비교예 18 | 비교예 19 | 비교예 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 냉동기유 | | 냉동기유 3 | 냉동기유 1 | 냉동기유 1 | 냉동기유 2 | 냉동기유 4 | 냉동기유 5 |
| 냉매 | | 혼합 냉매 B-3 | HFC-32 | HFO-1234yf | HFC-32 | HFC-32 | HFO-1234yf |
| GWP | | 405 | 675 | 4 | 675 | 675 | 4 |
| 상용성 | | 분리 | 분리 | 상용 | 분리 | 분리 | 상용 |
| 열·화학 안정성 | 색상 (ASTM D156) | L0.5 | L0.5 | L1.5 | L0.5 | L0.5 | L2.0 |
| | 촉매의 외관 Cu | 변화없음 | 변화없음 | 광택없음 | 변화없음 | 변화없음 | 광택없음 |
| | 촉매의 외관 Fe | 변화없음 | 변화없음 | 광택없음 | 변화없음 | 변화없음 | 광택없음 |
| | 촉매의 외관 Al | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 | 변화없음 |

[0226] 표 2, 3에 기재한 실시예 1 내지 8 및 표 5, 6에 기재한 실시예 9 내지 18은, 냉매의 GWP가 모두 500 이하로 낮고, 냉매와 냉동기유의 상용성도 문제없으며, 열·화학적 안정성도 양호하여, 우수한 냉동기용 작동 유체라고 할 수 있다.

[0227] 한편, 표 3에 기재한 비교예 1, 2 및 표 6, 7에 기재한 비교예 13 내지 15는, 탄소/산소 몰비가 본 발명의 범위

외인 표 1의 냉동기유 3을 사용한 것이지만, 어느 것이나 냉매와는 상용되지 않아, 냉동기유로서의 사용은 어렵다.

[0228] 또한, 비교예 3 내지 6, 8, 10, 12, 16, 18, 19는 냉매와 냉동기유의 상용성에 어려움이 있다. 또한, 비교예 3, 4, 6, 10, 12, 16, 18, 19는 냉매의 GWP도 높다.

[0229] 비교예 5, 7, 9, 11, 17, 20은 시험 후의 오일의 변색 열화 및 촉매의 변질이 나타나며, 열·화학적 안정성이 나쁘기 때문에, 적합한 냉동기용 작동 유체라고는 할 수 없다.

## 산업상 이용가능성

[0230] 본 발명은, 탄화수소, 디플루오로메탄, 불포화 불화탄화수소 등의 냉매를 함유하는 GWP가 낮은 냉매가 사용되는 냉동기에 사용되는 작동 유체 조성물이며, 압축기, 응축기, 스로틀 장치, 증발기 등을 갖고, 이들 사이에서 냉매를 순환시키는 냉각 효율이 높은 냉동 시스템으로서, 특히, 로터리 타입, 스윙 타입, 스크롤 타입 압축기 등의 압축기를 갖는 냉동기의 작동 유체로서, 고효율로 사용할 수 있어, 룸에어컨, 패키지에이컨, 냉장고, 카에어컨, 산업용 냉동기 등의 분야에서 적합하게 사용할 수 있다.