



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104169405 B

(45)授权公告日 2017.10.27

(21)申请号 201380013051.1

(22)申请日 2013.03.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104169405 A

(43)申请公布日 2014.11.26

(30)优先权数据

2012-076301 2012.03.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/059309 2013.03.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/147045 JA 2013.10.03

(73)专利权人 吉坤日矿日石能源株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 斋藤正典 江藤广士 高桥勉

阿出川邦子

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C10M 169/04(2006.01)

C09K 5/04(2006.01)

C10M 105/18(2006.01)

C10M 105/38(2006.01)

C10M 107/24(2006.01)

C10M 107/34(2006.01)

C10N 30/00(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

C10N 30/08(2006.01)

C10N 30/10(2006.01)

C10N 40/30(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2012-31239 A,2012.02.16,说明书第[0016]-[0022]段.

CN 102239228 A,2011.11.09,说明书第[0093]-[0095]段.

审查员 张玉仙

(54)发明名称

冷冻机用工作流体组合物

(57)摘要

本发明的冷冻机用工作流体组合物含有:含有一氟乙烷的制冷剂;和冷冻机油,其含有选自多元醇酯、聚乙烯醚和聚亚烷基二醇化合物中的至少1种作为基础油,该基础油的碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下。

权利要求书1页 说明书15页

1. 一种冷冻机用工作流体组合物,其含有:

制冷剂,所述制冷剂含有一氟乙烷以及选自下述通式(A)所示的化合物和二氧化碳中的至少1种;和

冷冻机油,其含有选自多元醇酯中的至少1种作为基础油,该基础油的碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下,所述多元醇酯为由多元醇与羧酸合成的酯,所述多元醇为季戊四醇、或季戊四醇和二季戊四醇,

所述通式(A)所示的化合物为选自二氟甲烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、五氟乙烷、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、丙烷即R290、和异丁烷即R600a中的至少1种,所述制冷剂的地球温室效应系数为300以下,

$C_pH_qF_r$ (A)

式(A)中,p表示1~4的整数、q表示1~10的整数、r表示0~5的整数。

2. 根据权利要求1所述的冷冻机用工作流体组合物,其中,所述制冷剂与所述冷冻机油的质量比为90:10~30:70。

3. 根据权利要求1或2所述的冷冻机用工作流体组合物,其中,所述基础油含有碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下的多元醇酯,该多元醇酯为由碳数4~9的脂肪酸与碳数4~12的多元醇合成的多元醇酯。

冷冻机用工作流体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及冷冻机用工作流体组合物,更详细而言,涉及含有含一氟乙烷(也称“HFC-161”或“R161”)的制冷剂的冷冻机用工作流体组合物。

背景技术

[0002] 由于近年臭氧层破坏的问题,以往用作冷冻机器的制冷剂的CFC(氯氟烃)和HCFC(氢氯氟烃)成为限制的对象,逐渐使用HFC(氢氟烃)作为制冷剂代替它们。

[0003] HFC制冷剂之中,HFC-134a、R407C、R410A一般用作汽车空调用、冰箱用或室内空调用的制冷剂。但是,这些HFC制冷剂虽然臭氧破坏系数(ODP)为0,但地球温室效应系数(GWP)高,因此逐渐成为限制的对象。研究二氟甲烷作为这些制冷剂的代替候选之一,但其未充分降低地球温室效应系数、沸点过低、热力学特性不能原样应用于现行的冷冻系统,还存在与现有的HFC制冷剂所使用的多元醇酯、聚乙烯醚等润滑油(冷冻机油)难以相容的问题点。另一方面,不饱和氟代烃类的ODP和GWP双方都非常小、根据结构而为不燃性,其中,HFO-1234yf的制冷剂性能的尺度即热力学特性与HFC-134a几乎相同或在其以上,因此提出使用不饱和氟代烃类作为制冷剂的方案(专利文献1~3)。

[0004] 另外,提出有如下方案:由以选自1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1-三氟-2-一氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟-2,2-二氟乙烷(HFC-125)中的1种以上作为第1成分、且第1成分为80质量%以上,以二氧化碳(R744)作为第2成分、且为20质量%以下构成的工作介质(专利文献4)。

[0005] 另外,也对虽然为可燃性,但ODP为0且GWP极小、约为3的异丁烷(R600a)、丙烷(R290)这样的烃进行了研究(专利文献5~7)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开W02004/037913号小册子

[0009] 专利文献2:国际公开W02005/105947号小册子

[0010] 专利文献3:国际公开W02009/057475号小册子

[0011] 专利文献4:日本特开平10-265771号公报

[0012] 专利文献5:日本特开2000-044937号公报

[0013] 专利文献6:日本特开2000-274360号公报

[0014] 专利文献7:日本特开2010-031728号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 冷冻・空调系统的课题在于发现完全满足以下许多特性的工作流体:对于制冷剂,地球温室效应系数(GWP)小、对环境的不良影响少、难以燃烧・爆炸而可以安全地使用、热力学特性适宜于用途、化学结构简单且可以廉价地大量供给,作为制冷剂与冷冻机油共

存的体系的特性,相互溶解(相容性)、稳定性优异、为了不磨损而维持油膜(润滑性)。

[0017] 代替GWP大的现行的HFC制冷剂,作为低GWP的下一代制冷剂,前述那样的HFC-32 (GWP:675)、HF0-1234yf (GWP:4)、HFC-152a (GWP:120)、丙烷 (R290、GWP:3) 等作为有力的候补而正在进行研究,但分别存在课题。

[0018] 冷冻・空调机器的制冷剂循环周期中,用于润滑制冷剂压缩机的冷冻机油与制冷剂一同在周期内循环,因此要求冷冻机油与制冷剂的相容性。但是,使用HFC-32的冷冻・空调系统中,存在难以与冷冻机油相容的课题。即,在冷冻・空调机器中,根据制冷剂所使用的冷冻机油的选择,制冷剂与冷冻机油不能得到充分的相容性,从制冷剂压缩机喷出的冷冻机油变得容易滞留在周期内的温度低的地方。其结果,产生制冷剂压缩机内的油量降低而润滑不良从而造成磨损、堵塞内径为1mm以下的细管即毛细管等膨胀机构这样的问题。另外,HFC-32的沸点为-52℃,与室内空调、制冷机等使用的现行制冷剂的HCFC-22相比,约低10℃,在相同温度下变为更高压从而还存在喷射温度过度升高这样的热力学特性的问题,进而GWP为675也不够充分小。

[0019] 在使用不饱和氟代烃、GWP也极小的HF0-1234yf的冷冻・空调系统中,与现行的HFC中使用的多元醇酯、醚化合物等冷冻机油有相容性,可以考虑应用。但是,根据本发明人等的研究明确了:不饱和氟代烃的分子内具有不稳定的双键因而热/化学稳定性差这样的稳定性方面的课题。另外,HF0-1234yf的沸点为-25℃、可以应用在使用沸点为-26℃的HFC-134a的汽车空调、冰箱领域,但在使用沸点为-41℃且压力比较高的HCFC-22等的制冷剂使用量多的室内空调、制冷机、工业用冷冻机等领域中,效率变得极差而不能应用。

[0020] HFC-152a除了可燃性的方面,为GWP也小特性平衡的良好的制冷剂。但是,沸点为-25℃,从其热力学特性来看,只能应用在使用HFC-134a领域。在使用HFC-134a的主要领域之中,制冷剂加注量少的冰箱领域中,已在进行GWP低至3的异丁烷 (R600a) 的转换。但是,异丁烷也存在如下问题:从热力学特性、安全性的方面来看不能应用在制冷剂加注量多的用途中。

[0021] 丙烷的沸点为-42℃,GWP也极小,在使用HCFC-22来作为其代替的ODP为0且HFC-32与HFC-125各50质量%的混合制冷剂即R410A的领域中,制冷剂特性优异。但是,为强燃性,爆炸性也高,存在安全方面的课题。

[0022] 需要说明的是,如专利文献4记载的那样,由80质量%以上的作为第1成分的1,1-二氟乙烷等与20质量%以下的作为第2成分的二氧化碳构成的制冷剂的情况下,ODP为0但GWP不够充分小。

[0023] 本发明是鉴于这样的情况完成的,目的在于提供一种冷冻机用工作流体组合物,其对环境不良影响少,在高效率的系统中,可以高水准达成相容性、热/化学稳定性和润滑性。

[0024] 用于解决问题的方案

[0025] 本发明人等为了达成上述目的反复进行了深入研究,结果发现,通过使用含有一氟乙烷 (HFC-161) 的制冷剂、和以特定的酯或者醚作为基础油的冷冻机油,可以解决上述课题,从而完成本发明。

[0026] 即,本发明提供一种冷冻机用工作流体组合物,其含有:

[0027] 含有一氟乙烷的制冷剂;和

[0028] 冷冻机油,其含有选自多元醇酯、聚乙烯醚和聚亚烷基二醇化合物中的至少1种作

为基础油,该基础油的碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下。

[0029] 上述制冷剂也可进一步含有选自下述通式 (A) 所示的化合物和二氧化碳中的至少1种。

[0030] $C_pH_qF_r$ (A)

[0031] [式中,p表示1~4的整数、q表示1~10的整数、r表示0~5的整数。]

[0032] 进而,上述制冷剂含有通式 (A) 所示的化合物时,作为该化合物,优选为选自二氟甲烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、五氟乙烷、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、丙烷 (R290) 和异丁烷 (R600a) 中的至少1种。

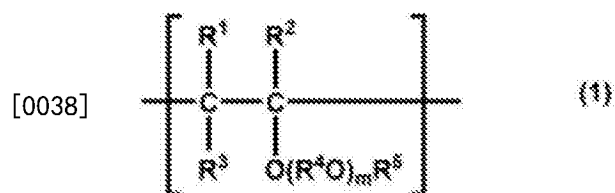
[0033] 另外,上述制冷剂与上述冷冻机油的质量比为90:10~30:70是优选的。

[0034] 另外,上述制冷剂的地球温室效应系数优选为300以下。

[0035] 上述基础油含有碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下的多元醇酯时,作为该多元醇酯的优选的例子,可列举出由碳数4~9的脂肪酸与碳数4~12的多元醇合成的多元醇酯。

[0036] 上述基础油含有碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下的聚亚烷基二醇时,作为该聚亚烷基二醇化合物的优选的例子,可列举出具有环氧丙烷的均聚链或环氧丙烷与环氧乙烷的共聚链、其两末端的至少一端以醚键封闭的化合物。

[0037] 上述基础油含有碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下的聚乙烯醚时,作为该聚乙烯醚的优选的例子,可列举出具有下述通式 (1) 所示的结构单元的聚乙烯醚。



[0039] [式中, R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同也可以不同,分别表示氢原子或碳数1~8的烃基; R^4 表示碳数1~10的二价的烃基或碳数2~20的二价的含醚键氧的烃基; R^5 表示碳数1~20的烃基;m表示使所述聚乙烯醚的m的平均值为0~10的数; R^1 ~ R^5 在每个结构单元中可以相同也可以不同,在一个结构单元中m为2以上时,多个 R^4O 可以相同也可以不同。]

[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明,提供一种冷冻机用工作流体组合物,其对环境的不良影响少,在高效率的系统中,可以高水准达成相容性、热/化学稳定性和润滑性。

具体实施方式

[0042] 以下对本发明适宜的的实施方式进行详细地说明。

[0043] 本实施方式的冷冻机用工作流体组合物含有:

[0044] 含有一氟乙烷的制冷剂;和

[0045] 冷冻机油,其含有选自多元醇酯、聚乙烯醚和聚亚烷基二醇化合物中的至少1种作为基础油,该基础油的碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下。

[0046] 本实施方式的冷冻机用工作流体组合物中,对制冷剂与冷冻机油的混合比例没有特别的限制,制冷剂与冷冻机油的质量比优选为90:10~30:70、更优选为80:20~40:60。

[0047] 接着,对冷冻机用工作流体组合物的含有成分进行详细叙述。

[0048] [制冷剂]

[0049] 本实施方式的制冷剂含有一氟乙烷(HFC-161)。一氟乙烷的分子内具有1个氟、显示特征性的特性。

[0050] 即,首先,在作为制冷剂使用HCFC-22的领域中,作为低GWP制冷剂,从热力学特性方面来看最合适的是丙烷(R290)。但是,由于丙烷为强燃性而在安全方面存在大的问题,且在与冷冻机油共存时,过度溶解于冷冻机油而存在大幅降低油的粘度、降低润滑性这样的课题。

[0051] 与其相对,一氟乙烷的GWP低至100以下、沸点为-37℃,与HCFC-22的沸点-41℃接近且热力学特性类似,即使单独存在,作为制冷剂的热力学特性、与冷冻机油的相容性、稳定性也良好。另外,虽然是可燃性,但相对于丙烷的爆炸下限值2.1容量%,HFC-161的爆炸下限值为5.0容量%,进一步,比丙烷的沸点高5℃、低压而难以引起制冷剂泄漏,明显安全性高。几乎没有室内的制冷剂浓度达到5.0容量%的情况。另外,由于分子内具有氟而与丙烷相比明显对冷冻机油的溶解量少、每一个冷冻·空调装置的制冷剂加注量少即可,认为通过相应的安全对策可以实用化。对共存的冷冻机油的溶解量少,从而冷冻机油的粘度降低也少,关于润滑性也是有利的方向,分子内没有双键所以稳定性也没有问题。

[0052] 另外,本实施方式的制冷剂在一氟乙烷的基础上,也可以进一步含有选自下述通式(A)所示的化合物和二氧化碳中的至少1种。

[0053] $C_pH_qF_r$ (A)

[0054] [式中,p表示1~4的整数、q表示1~10的整数、r表示0~5的整数。]

[0055] 本实施方式的制冷剂含有选自上述通式(A)所示的化合物和二氧化碳中的至少1种,从而可以降低来自一氟乙烷的可燃性。另外,通过制冷剂组成的调整,可以容易且可靠地进行根据使用目的调整制冷剂的热力学特性,在系统的高效率化的方面是有效的。

[0056] 对于与一氟乙烷组合的优选成分,括号内附注沸点、GWP、燃烧性地列举,可列举出HFC-32(-52℃、675、微燃性)、HFC-152a(-25℃、120、可燃性)、HFC-143a(-47℃、4300、微燃性)、HFC-134a(-26℃、1300、不燃性)、HFC-125(-49℃、3400、不燃性)、HF0-1234ze(-19℃、6、微燃性)、HF0-1234yf(-29℃、4、微燃性)、丙烷(-42℃、3、强燃性)、异丁烷(-12℃、3、强燃性)、二氧化碳(-78℃、1、不燃性)。这些成分也可以组合2种以上。

[0057] 例如,为了提高本实施方式的制冷剂(混合制冷剂)的安全性,混合不燃性制冷剂为佳,但总的来说,不燃性的HFC制冷剂的GWP高。因此,有混合微燃性制冷剂来达到特性的平衡的方法。尤其,二氧化碳为不燃、以GWP的基准化合物计低至1,因此,在不对热力学特性产生影响的范围内混合是有效的。

[0058] 另外,为了提高效率而混合高压的制冷剂、即沸点低的制冷剂,但由于丙烷为强燃性,因此HFC-32、HFC-143a、HFC-125成为候补。

[0059] 为了减小GWP,HF0-1234ze、HF0-1234yf、二氧化碳以及丙烷、异丁烷是优选的。

[0060] 另外,为了应用在使用HCFC-22的领域以外而降低混合制冷剂的压力时,考虑综合的特性平衡,从沸点高于-30℃的HFC-134a、HF0-1234ze、HF0-1234yf等压力比较低的制冷剂中选择。

[0061] 本实施方式的制冷剂为一氟乙烷与上述成分的混合制冷剂时,该混合制冷剂中的一氟乙烷的含有比率优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上。另外,对于GWP,使其为300以下,从地球环境保护的观点来看优选200以下、进一步更优选150以下。本实施方式使

用的混合制冷剂优选为共沸混合物,但只要具有作为制冷剂必要的物性,也并不必须是共沸混合物。

[0062] [冷冻机油]

[0063] 本实施方式中的冷冻机油含有选自多元醇酯、聚乙烯醚和聚亚烷基二醇化合物中的至少1种作为基础油,该基础油的碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下。对于基础油中的碳和氧,可以通过一般的元素分析法进行定量分析。对于碳分析,有通过燃烧转换为二氧化碳后的热导法、气相色谱法等,对于氧分析,一般是通过碳导出一氧化碳进行定量分析的碳还原法,Shutze-Unterzaucher法被广泛实用化。

[0064] 需要说明的是,基础油为2种以上的混合基础油时,只要混合基础油的碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下,则对混合基础油中包含的各成分的碳/氧摩尔比没有特别的限制,多元醇酯、聚乙烯醚和聚亚烷基二醇化合物的各自的碳/氧摩尔比为2.5以上且5.8以下是优选的。之后对这些优选的例子进行叙述。

[0065] [多元醇酯]

[0066] 多元醇酯为由多元醇与羧酸合成的酯,碳/氧摩尔比优选为2.5以上且5.8以下、更优选为3.2以上且5.0以下、进一步优选为4.0以上且5.0以下。作为羧酸,脂肪酸(1元脂肪族羧酸)、尤其是饱和脂肪酸是优选使用的,其碳数为4以上且9以下、尤其是为5以上且9以下是优选的。多元醇酯可以是多元醇的羟基的一部分未被酯化而以羟基的形式残留的偏酯,也可以是所有羟基都被酯化的全酯,另外,也可以是偏酯与全酯的混合物,优选的是,羟值优选为10mgKOH/g以下、进一步优选为5mgKOH/g以下、最优选为3mgKOH/g以下。

[0067] [脂肪酸]

[0068] (a) 作为制冷剂的主要成分的上述通式(A)所示的氢氟乙烷、二氟甲烷和2,3,3,3-四氟丙烯之中,与冷冻机油的相容性差的二氟甲烷的比率多时,例如制冷剂中的二氟甲烷的比率为40质量%以上时,构成多元醇酯的脂肪酸之中,支链脂肪酸的比率为50~100摩尔%、尤其为70~100摩尔%、进一步为90~100摩尔%是优选的。

[0069] 作为碳数4~9的支链脂肪酸,具体而言,可列举出支链状的丁酸、支链状的戊酸、支链状的己酸、支链状的庚酸、支链状的辛酸、支链状的壬酸。进一步具体而言,优选在 α 位和/或 β 位具有支链的脂肪酸,异丁酸、2-甲基丁酸、2-甲基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-甲基庚酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸等是优选的,其中,2-乙基己酸和/或3,5,5-三甲基己酸是最优选的。需要说明的是,也可以包含碳数4~9的支链脂肪酸以外的脂肪酸。

[0070] (b) 制冷剂的主要成分之中,与上述通式(A)所示的氢氟乙烷与二氟甲烷的含量的总计相比,2,3,3,3-四氟丙烯的含量的总计多时,变得容易与冷冻机油相容,因此脂肪酸内直链脂肪酸的比率为50~95摩尔%、尤其是为60~90摩尔%、进一步为70~85摩尔%是优选的。

[0071] 作为碳数4~9的直链脂肪酸,具体而言,可列举出丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸。其中,戊酸和/或庚酸、尤其是两者的混合酸是最优选的。尤其是从相容性的观点来看,直链的戊酸的含量优选为30摩尔%以上,另一方面,尤其是从水解稳定性的观点来看,为50摩尔%以下、尤其是为45摩尔%以下是优选的。从润滑性的观点来看,庚酸的含量为20摩尔%以上、尤其是为25摩尔%以上、进一步为30摩尔%以上是优选的。另一方面,尤其是从水解稳定性的观点来看,为50摩尔%以下、优选为45摩尔%以下。作为直链脂肪酸以外的支

链脂肪酸,碳数5~9的支链脂肪酸、尤其是2-乙基己酸和/或3,5,5-三甲基己酸是优选的。尤其是从水解稳定性的观点来看,3,5,5-三甲基己酸的含量为5摩尔%以上、尤其是为10摩尔%以上是优选的,另一方面,尤其是从相容性和润滑性的观点来看,为30摩尔%以下、尤其是为25摩尔%以下是优选的。

[0072] 作为上述(b)的情况下优选的脂肪酸,具体而言,直链的戊酸和直链的庚酸和3,5,5-三甲基己酸的混合酸是优选的,该混合酸为含有30~50摩尔%直链的戊酸、20~50摩尔%直链的庚酸以及5~30摩尔%3,5,5-三甲基己酸的物质是更优选的。

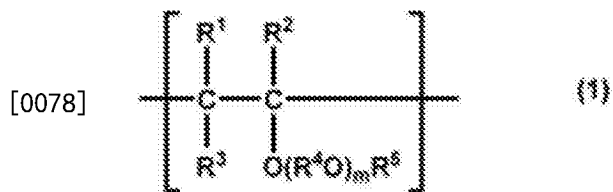
[0073] [多元醇]

[0074] 作为构成多元醇酯的多元醇,优选使用具有2~6个羟基的多元醇。作为多元醇的碳数,为4~12、尤其是为5~10是优选的。新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、双(三羟甲基丙烷)、三(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二(季戊四醇)等受阻醇是优选的。由于季戊四醇或季戊四醇与二(季戊四醇)的混合酯与制冷剂的相容性和水解稳定性特别优异,所以是最优选的。

[0075] [聚乙烯醚]

[0076] 聚乙烯醚的碳/氧摩尔比优选为2.5以上且5.8以下、更优选为3.2以上且5.8以下、进一步优选为4.0以上且5.0以下。碳/氧摩尔比不足该范围则吸湿性变高、超过该范围则相容性降低。另外,聚乙烯醚的重均分子量优选为200以上且3000以下、更优选为500以上且1500以下。

[0077] 本实施方式中优选使用的聚乙烯醚具有下述通式(1)所示的结构单元。



[0079] [式中, R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同也可以不同,分别表示氢原子或碳数1~8的烃基; R^4 表示碳数1~10的二价的烃基或碳数2~20的二价的含醚键氧的烃基; R^5 表示碳数1~20的烃基; m 表示使前述聚乙烯醚的 m 的平均值为0~10的数; R^1 ~ R^5 在每个结构单元中可以相同也可以不同,在一个结构单元中 m 为2以上时,多个 R^4O 可以相同也可以不同。]

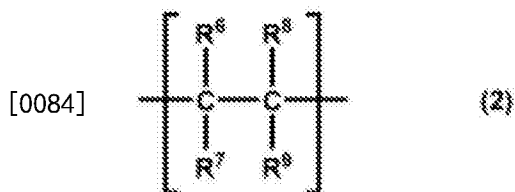
[0080] 上述通式(1)中的 R^1 、 R^2 和 R^3 的至少1个优选为氢原子、尤其优选全部为氢原子。通式(1)中的 m 为0以上且10以下、尤其是为0以上且5以下、进一步为0是优选的。通式(1)中的 R^5 表示碳数1~20的烃基。作为该烃基,可列举出烷基、环烷基、苯基、芳基、芳烷基等,烷基、尤其是碳数1以上且5以下的烷基是优选的。

[0081] 本实施方式中的聚乙烯醚可以是通式(1)所示的结构单元相同的均聚物,也可以是由2种以上的结构单元构成的共聚物,通过制成共聚物,具有可以满足相容性并且进一步提高润滑性、绝缘性、吸湿性等的效果。此时,通过选择作为原料的单体的种类、引发剂的种类以及共聚物的比率,能够使油剂的上述性能符合目标水平。因此,具有能够自由地获得满足了因冷冻系统或者空调系统中的压缩机的型号、润滑部的材质和冷冻能力、制冷剂的种类等而不同的润滑性、相容性等要求的油剂这样的效果。共聚物可以为嵌段共聚物或无规共聚物的任一者。

[0082] 本实施方式的聚乙烯醚为共聚物时,该共聚物优选包含用上述通式(1)表示且 R^5

为碳数1~3的烷基的结构单元(1-1)以及用上述通式(1)表示且 R^5 为碳数3~20、优选为3~10、进一步优选为3~8的烷基的结构单元(1-2)。作为结构单元(1-1)中的 R^5 ,尤其优选乙基,另外,作为结构单元(1-2)中的 R^5 ,尤其优选异丁基。进而,本实施方式的聚乙烯醚为包含上述的结构单元(1-1)和(1-2)的共聚物时,结构单元(1-1)与结构单元(1-2)的摩尔比优选为5:95~95:5、更优选为20:80~90:10、进一步优选为70:30~90:10。该摩尔比脱离上述范围时,存在与制冷剂的相容性变得不充分的倾向,还存在吸湿性变高的倾向。

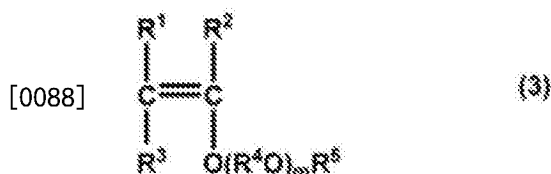
[0083] 本实施方式的聚乙烯醚可以是仅由上述通式(1)所示的结构单元构成的物质,也可以是进一步包含下述通式(2)所示的结构单元的共聚物。此时,共聚物可以为嵌段共聚物或无规共聚物的任一者。



[0085] [式中, $R^6 \sim R^9$ 可以相互相同也可以不同,分别表示氢原子或碳数1~20的烃基。]

[0086] (聚乙烯醚的末端结构)

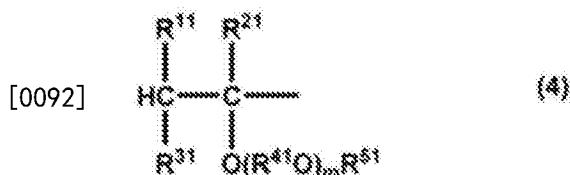
[0087] 本实施方式中的聚乙烯醚可以通过各自对应的乙烯基醚系单体的聚合、以及对应的具有烯属双键的烃单体与对应的乙烯基醚系单体的共聚来制造。作为与通式(1)所示的结构单元对应的乙烯基醚系单体,下述通式(3)所示的单体是适宜的。



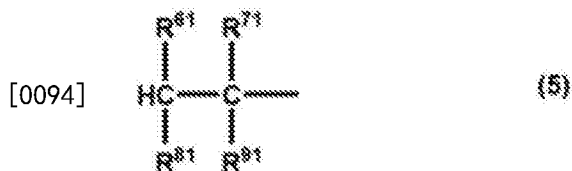
[0089] [式中, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 和 m 分别与通式(1)中的 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 和 m 表示同一定义内容。]

[0090] 作为本实施方式中的聚乙烯醚,具有以下的末端结构的物质是适宜的。

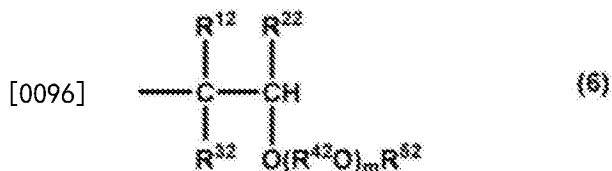
[0091] (A) 具有一个末端用通式(4)或(5)表示且另一末端用通式(6)或(7)表示的结构物质。



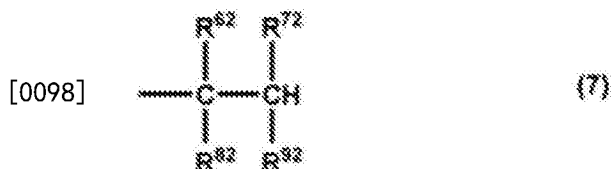
[0093] [式中, R^{11}, R^{21} 和 R^{31} 可以相互相同也可以不同,分别表示氢原子或碳数1~8的烃基; R^{41} 表示碳数1~10的二价的烃基或碳数2~20的二价的含醚键氧的烃基; R^{51} 表示碳数1~20的烃基; m 表示使聚乙烯醚的 m 的平均值为0~10的数; m 为2以上时,多个 $R^{41}O$ 可以相同也可以不同。]



[0095] [式中, R^{61} 、 R^{71} 、 R^{81} 和 R^{91} 可以相互相同也可以不同, 分别表示氢原子或碳数1~20的烃基。]

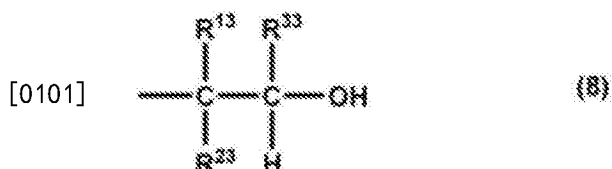


[0097] [式中, R^{12} 、 R^{22} 和 R^{32} 可以相互相同也可以不同, 分别表示氢原子或碳数1~8的烃基; R^{42} 表示碳数1~10的二价的烃基或碳数2~20的二价的含醚键氧的烃基; R^{52} 表示碳数1~20的烃基; m 表示使聚乙烯醚的 m 的平均值为0~10的数; m 为2以上时, 多个 $R^{42}O$ 可以相同也可以不同。]



[0099] [式中, R^{62} 、 R^{72} 、 R^{82} 和 R^{92} 可以相互相同也可以不同, 分别表示氢原子或碳数1~20的烃基。]

[0100] (B) 具有一个末端用上述通式(4)或(5)表示且另一末端用下述通式(8)表示的结构物质。



[0102] [式中, R^{13} 、 R^{23} 和 R^{33} 可以相互相同也可以不同, 分别表示氢原子或碳数1~8的烃基。]

[0103] 这样的聚乙烯醚系化合物之中, 尤其是接下来列举的物质适宜作为本实施方式的冷冻机油的主要成分。

[0104] (1) 具有一个末端用通式(5)或(6)表示且另一末端用通式(7)或(8)表示的结构, 通式(1)中的 R^1 、 R^2 和 R^3 均为氢原子, m 为0~4的数, R^4 为碳数2~4的二价的烃基和 R^5 为碳数1~20的烃基的物质。

[0105] (2) 仅具有通式(1)所示的结构单元, 具有一个末端用通式(5)表示且另一末端用通式(7)表示的结构, 通式(1)中的 R^1 、 R^2 和 R^3 均为氢原子, m 为0~4的数, R^4 为碳数2~4的二价的烃基和 R^5 为碳数1~20的烃基的物质。

[0106] (3) 具有一个末端用通式(5)或(6)表示且另一末端用通式(7)或(8)表示的结构, 通式(1)中的 R^1 、 R^2 和 R^3 均为氢原子, m 为0~4的数, R^4 为碳数2~4的二价的烃基和 R^5 为碳数1~20的烃基的物质。

[0107] (4)为上述(1)~(3)各自的物质、且具有通式(1)中的 R^5 为碳数1~3的烃基的结构单元和该 R^5 为碳数3~20的烃基的结构单元的物质。

[0108] [聚乙烯醚的制造]

[0109] 本实施方式中的聚乙烯醚可以通过将前述的单体进行自由基聚合、阳离子聚合、辐射聚合等制造。聚合反应结束后,根据需要,通过实施通常的分离·精制方法来得到作为目标的、具有通式(1)所示的结构单元的聚乙烯醚系化合物。

[0110] 本实施方式的聚乙烯醚的前述那样的碳/氧摩尔比需要处于规定的范围,通过调节原料单体的碳/氧摩尔比,可以制造该摩尔比处于前述范围的聚合物。即,碳/氧摩尔比大的单体的比率大,则得到碳/氧摩尔比大的聚合物,碳/氧摩尔比小的单体的比率大,则得到碳/氧摩尔比小的聚合物。需要说明的是,在使乙烯基醚系单体与具有烯属双键的烃单体共聚时,得到与乙烯基醚系单体的碳/氧摩尔比相比碳/氧摩尔比大的聚合物,其比率可以通过要使用的具有烯属双键的烃单体的比率、其碳数来调节。

[0111] 另外,上述通式(1)所示的聚乙烯醚的制造工序中,有时引起副反应而在分子中形成芳基等不饱和基团。在聚乙烯基醚分子中形成不饱和基团时,则容易引发以下现象:聚乙烯醚自身的热稳定性降低,生成聚合物而生成淤渣,或者抗氧化性(防氧化性)降低而生成过氧化物。尤其,若生成过氧化物,则分解生成具有羰基的化合物,进而具有羰基的化合物生成淤渣而变得容易引起毛细管堵塞。因此,作为本实施方式的聚乙烯醚,优选来自不饱和基团等的不饱和度低的物质,具体而言,优选为0.04meq/g以下、更优选为0.03meq/g以下、最优选为0.02meq/g以下。另外,过氧化物值优选为10.0meq/kg以下、更优选为5.0meq/kg以下、最优选为1.0meq/kg。进而,羰基值优选为100重量ppm以下、更优选为50重量ppm以下、最优选为20重量ppm以下。

[0112] 需要说明的是,本发明中的不饱和度、过氧化物值和羰基值分别是指通过日本油化学会制定的标准油脂分析试验法测定的值。即,本发明的不饱和度是指:使试样与威杰斯-氯化碘溶液(ICl-醋酸溶液)进行反应,放置于暗处,其后将过量的ICl还原成碘,用硫代硫酸钠滴定碘成分而算出碘值,将此碘值换算为乙烯基当量而得到的值(meq/g);本发明的过氧化物值是指:在试样中加入碘化钾,用硫代硫酸钠滴定所生成的游离的碘,将此游离的碘换算为相对于试样1kg的毫当量数而得到的值(meq/kg);本发明的羰基值是指:使2,4-二硝基苯基肼作用于试样,产生具有发色性的醌离子,测定此试样在480nm处的吸光度,并依据预先以肉桂醛作为标准物质而求出的标准曲线换算为羰基量而得到的值(重量ppm)。另外,对羟值没有特别的限定,10mgKOH/g、优选为5mgKOH/g、进一步优选为3mgKOH/g是理想的。

[0113] [聚亚烷基二醇化合物]

[0114] 本实施方式中的聚亚烷基二醇(PAG)化合物的碳/氧摩尔比优选为2.5以上且5.8以下、优选为2.5以上且4.0以下、进一步优选为2.7以上且3.5以下。摩尔比不足该范围则吸湿性高、电绝缘性变低,超过该范围则相容性降低。该聚亚烷基二醇化合物的重均分子量优选为200以上且3000以下、更优选为500以上且1500以下。

[0115] [聚亚烷基二醇的结构单元]

[0116] 聚亚烷基二醇具有各种化学结构,可以通过以聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等为基本化合物,单元结构为氧代亚乙基、氧代亚丙基、氧代亚丁基,各自单体即环氧乙烷、环氧

丙烷、环氧丁烷作为原料,进行开环聚合得到。

[0117] 作为聚亚烷基二醇,例如可列举出由下述通式(9)表示的化合物。

[0118] $R^{101}-[(OR^{102})_f-OR^{103}]_g$ (9)

[0119] [式(9)中, R^{101} 表示氢原子、碳数1~10的烷基、碳数2~10的酰基或具有2~8个羟基的化合物的残基, R^{102} 表示碳数2~4的亚烷基, R^{103} 表示氢原子、碳数1~10的烷基或碳数2~10的酰基,f表示1~80的整数,g表示1~8的整数。]

[0120] 上述通式(9)中, R^{101} 、 R^{103} 表示的烷基可以是直链状、支链状、环状中的任一种。该烷基的碳数优选为1~10、更优选为1~6。烷基的碳原子数大于10时,存在与工作介质的相容性降低的倾向。

[0121] 另外, R^{101} 、 R^{103} 表示的酰基的烷基部分可以是直链状、支链状、环状中的任一种。酰基的碳数优选为2~10、更优选为2~6。该酰基的碳原子数大于10时,与工作介质的相容性降低,有时会发生相分离。

[0122] R^{101} 、 R^{103} 表示的基团均为烷基时,或者均为酰基时, R^{101} 、 R^{103} 表示的基团可以相同也可以不同。进而,g为2以上时,同一分子中多个 R^{101} 、 R^{103} 表示的基团可以相同也可以不同。

[0123] R^{101} 表示的基团为具有2~8个羟基的化合物的残基时,该化合物可以为链状,也可以为环状。

[0124] 上述通式(9)所示的聚亚烷基二醇之中, R^{101} 、 R^{103} 之中的至少1个为烷基(更优选为碳数1~4的烷基)是优选的,尤其是从与工作介质的相容性的观点来看,优选为甲基。

[0125] 进而,从热/化学稳定性的观点来看, R^{101} 与 R^{103} 双方为烷基(更优选为碳数1~4的烷基)是优选的、尤其优选双方为甲基。

[0126] 从制造容易性和成本的观点来看, R^{101} 或 R^{103} 的任一者为烷基(更优选为碳数1~4的烷基)且另一者为氢原子是优选的,尤其,一者为甲基且另一者为氢原子是优选的。另外,从润滑性和淤渣溶解性的观点来看, R^{101} 和 R^{103} 双方为氢原子是优选的。

[0127] 上述通式(9)中的 R^{102} 表示碳数2~4的亚烷基,作为这样的亚烷基,具体而言可列举出亚乙基、亚丙基、亚丁基等。另外,作为 OR^{102} 表示的重复单元的氧代亚烷基,可列举出氧代亚乙基、氧代亚丙基、氧代亚丁基。同一分子中的氧代亚烷基可以相同,另外也可包含2种以上的氧代亚烷基。

[0128] 上述通式(9)所示的聚亚烷基二醇之中,从与工作介质的相容性和粘度-温度特性的观点来看,优选包含氧代亚乙基(E0)与氧代亚丙基(P0)的共聚物,此时,从烧结负荷、粘度-温度特性的观点来看,氧代亚乙基占氧代亚乙基与氧代亚丙基的总和的比例($E0/(P0+E0)$)优选处于0.1~0.8的范围、更优选处于0.3~0.6的范围。

[0129] 另外,从吸湿性、热/氧化稳定性的观点来看, $E0/(P0+E0)$ 的值优选处于0~0.5的范围、更优选处于0~0.2的范围、最优选为0(即环氧丙烷均聚物)。

[0130] 上述通式(9)中的f表示氧代亚烷基 OR^{102} 的重复数(聚合度),为1~80的整数。另外,g为1~8的整数。例如 R^{101} 为烷基或酰基时,g为1。 R^{101} 为具有2~8个羟基的化合物的残基时,g为该化合物具有的羟基的数目。

[0131] 另外,对f与g的乘积($f \times g$)没有特别的限制,为了平衡良好地满足作为前述的冷冻机用润滑油的要求性能, $f \times g$ 的平均值优选为6~80。

[0132] 通式(9)所示的聚亚烷基二醇的数均分子量优选为500~3000、进一步优选为600

~2000、更优选为600~1500,f优选为使该聚亚烷基二醇的数均分子量满足上述条件的数。聚亚烷基二醇的数均分子量过低时,在制冷剂共存下的润滑性变得不充分。另一方面,数均分子量过高时,在低温条件下对制冷剂显示相容性的组成范围变窄,容易引起制冷剂压缩机的润滑不良、蒸发器的热交换的阻碍。

[0133] 对聚亚烷基二醇的羟值没有特别的限定,100mgKOH/g以下、优选为50mgKOH/g以下、进一步优选为30mgKOH/g以下、最优选为10mgKOH/g以下是理想的。

[0134] 本实施方式的聚亚烷基二醇可以使用以往公知的方法合成(“アルキレンオキシド重合体”、柴田满太及其他、海文堂出版株式会社、1990年11月20日发行)。例如,在醇($R^{101}OH$; R^{101} 表示与上述通式(9)中的 R^{101} 相同的定义内容)上加聚1种以上规定的环氧烷,进而将末端羟基进行醚化或者酯化来得到上述通式(9)所示的聚亚烷基二醇。需要说明的是,上述的制造工序中使用不同的2种以上的环氧烷时,得到的聚亚烷基二醇可以是无规共聚物、嵌段共聚物的任一种,但倾向于氧化稳定性和润滑性更优异则优选嵌段共聚物、倾向于低温流动性更优异则优选无规共聚物。

[0135] 本实施方式的聚亚烷基二醇的100℃的运动粘度优选为5~20mm²/s、优选为6~18mm²/s、更优选为7~16mm²/s、进一步优选为8~15mm²/s、最优选为10~15mm²/s。100℃的运动粘度不足前述下限值时,在制冷剂共存下的润滑性变得不充分,另一方面,超过前述上限值时,对制冷剂显示相容性的组成范围变窄,变得容易引起制冷剂压缩机的润滑不良、蒸发器的热交换的阻碍。另外,该聚亚烷基二醇的40℃的运动粘度优选为10~200mm²/s、更优选为20~150mm²/s。40℃的运动粘度不足10mm²/s则倾向于润滑性、压缩机的密闭性降低,另外,超过200mm²/s时,则存在变得容易引起低温条件下对制冷剂显示相容性的组成范围变窄、制冷剂压缩机的润滑不良、蒸发器的热交换的阻碍的倾向。

[0136] 另外,上述通式(9)所示的聚亚烷基二醇的倾点优选为-10℃以下、更优选为-20~-50℃。使用倾点为-10℃以上的聚亚烷基二醇,则低温时在制冷剂循环系统内冷冻机油存在容易固化的倾向。

[0137] 另外,由上述通式(9)表示的聚亚烷基二醇的制造工序中,有时环氧丙烷等环氧烷引起副反应而在分子中形成芳基等不饱和基团。在聚亚烷基二醇分子中形成不饱和基团时,则容易引发以下现象:聚亚烷基二醇自身的热稳定性降低,生成聚合物而生成淤渣,或者抗氧化性(防氧化性)降低而生成过氧化物。尤其,若生成过氧化物,则分解生成具有羰基的化合物,进而具有羰基的化合物生成淤渣而变得容易引起毛细管堵塞。

[0138] 因此,作为本实施方式的聚亚烷基二醇,优选来自不饱和基团等的不饱和度低的物质,具体而言,优选为0.04meq/g以下、更优选为0.03meq/g以下、最优选为0.02meq/g以下。另外,过氧化物值优选为10.0meq/kg以下、更优选为5.0meq/kg以下、最优选为1.0meq/kg。进而,羰基值优选为100重量ppm以下、更优选为50重量ppm以下、最优选为20重量ppm以下。

[0139] 本实施方式中,为了得到不饱和度、过氧化物值及羰基值低的聚亚烷基二醇,优选使环氧丙烷进行反应时的反应温度为120℃以下(更优选为110℃以下)。另外,若在制造时使用碱催化剂,则在为了将其去除而使用无机系的吸附剂例如活性炭、活性白土、膨润土、白云石、铝硅酸盐等时,可减小不饱和度。另外,在制造或使用该聚亚烷基二醇时通过极力避免与氧的接触、或者添加抗氧化剂也可防止过氧化物值或者羰基值的提高。

[0140] 本实施方式中,聚亚烷基二醇化合物的碳/氧摩尔比需要处于规定的范围,可以通过原料单体的类型、选择混合比进行调节来制造该摩尔比处于前述范围的聚合物。

[0141] 由于润滑性、相容性、热/化学稳定性、电绝缘性等冷冻机油所要求的特性优异,因此冷冻机油中的多元醇酯、聚乙烯醚或者聚亚烷基二醇化合物的含量以冷冻机油总量为基准,总计为80质量%以上、尤其是为90质量%以上是优选的。作为基础油,除后述的多元醇酯、聚乙烯醚、聚亚烷基二醇化合物以外,也可以并用矿物油、烯烃聚合物、萘化合物、烷基苯等烃系油、以及碳酸酯、酮、聚苯醚、有机硅、聚硅氧烷、全氟醚等含氧合成油。作为含氧合成油,优选使用上述之中的碳酸酯、酮。

[0142] 对冷冻机油的运动粘度没有特别的限定,40℃的运动粘度可优选为 $3\sim 1000\text{mm}^2/\text{s}$ 、更优选为 $4\sim 500\text{mm}^2/\text{s}$ 、最优选为 $5\sim 400\text{mm}^2/\text{s}$ 。另外,100℃的运动粘度优选为 $1\sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ 、更优选为 $2\sim 50\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0143] 对冷冻机油的体积电阻率没有特别的限定,可优选为 $1.0\times 10^9\Omega\cdot\text{m}$ 以上、更优选为 $1.0\times 10^{10}\Omega\cdot\text{m}$ 以上、最优选为 $1.0\times 10^{11}\Omega\cdot\text{m}$ 以上。特别是用于密闭型的冷冻机用途时往往需要高的电绝缘性。需要说明的是,本发明中,体积电阻率是按照JIS C 2101“电气绝缘油试验方法(電気絶縁油試験方法)”测定的25℃下的值的含义。

[0144] 对冷冻机油的水分含量没有特别的限定,以冷冻机油总量为基准,可优选为200ppm以下、更优选为100ppm以下、最优选为50ppm以下。特别在用于密闭型的冷冻机用途的情况下,从对冷冻机油的热/化学稳定性、电绝缘性的影响的观点出发,要求水分含量少。

[0145] 对冷冻机油的酸值没有特别的限定,为了防止对冷冻机或配管使用的金属的腐蚀、以及防止本实施方式的冷冻机油中含有的酯的分解,可优选为 0.1mgKOH/g 以下、更优选为 0.05mgKOH/g 以下。需要说明的是,本发明中,酸值是按照JISK2501“石油制品和润滑油—中和值试验方法(石油製品および潤滑油—中和価試験方法)”测定的酸值的含义。

[0146] 对冷冻机油的灰分没有特别的限定,为了提高本实施方式的冷冻机油的热/化学稳定性、抑制淤渣等的发生,可优选为100ppm以下、更优选为50ppm以下。需要说明的是,本发明中,灰分是按照JISK2272“原油和石油制品的灰分以及硫酸灰分试验方法(原油及び石油製品の灰分ならびに硫酸灰分試験方法)”测定的灰分的值的含义。

[0147] 本实施方式的冷冻机用工作流体组合物根据需要还可以使用混合各种添加剂的形式。需要说明的是,以下的说明中,对于添加剂的含量,以冷冻机油组合物总量为基准表示,冷冻机用流体组合物中的这些成分的含量以冷冻机油组合物总量为基准,含量为5质量%以下、尤其是为2质量%以下是优选的。

[0148] 为了进一步改良本实施方式的冷冻机用工作流体组合物的耐磨耗性、耐负荷性,可混合选自磷酸酯、酸式磷酸酯、硫代磷酸酯、酸式磷酸酯的胺盐、氯代磷酸酯和亚磷酸酯组成的组中的至少1种磷化合物。这些磷化合物为磷酸或亚磷酸与烷醇、聚醚型醇的酯或者其衍生物。

[0149] 另外,本实施方式的冷冻机用工作流体组合物,为了进一步改良其热/化学稳定性,可以含有选自苯基缩水甘油醚型环氧化合物、烷基缩水甘油醚型环氧化合物、缩水甘油酯型环氧化合物、烯丙氧基硅烷化合物、烷氧基硅烷化合物、脂环式环氧化合物、环氧化脂肪酸单酯和环氧化植物油中的至少1种环氧化合物。

[0150] 另外,本实施方式的冷冻机用工作流体组合物,为了进一步提高其性能,根据需要

可以含有现有公知的冷冻机油用添加剂。作为所述添加剂,例如可列举出二-叔丁基-对甲酚、双酚A等酚系抗氧化剂、苯基- α -萘胺、N,N-二(2-萘基)-对苯二胺等胺系抗氧化剂、二硫代磷酸锌等耐磨耗剂、氯代烷烃、硫化合物等极压剂、脂肪酸等油性剂、有机硅系等消泡剂、苯并三唑等金属惰化剂、粘度指数提高剂、降凝剂、清洗分散剂等。这些添加剂可单独使用1种,也可组合使用2种以上。

[0151] 本实施方式的冷冻机用工作流体组合物优选用于具有往复运动式、旋转式的密闭型压缩机的室内空调、冰箱、或者开放型或密闭型的汽车空调。另外,本实施方式的冷冻机用工作流体组合物和冷冻机油可优选用于除湿机、热水器、冷冻柜、冷冻冷藏仓库、自动售货机、展示柜、化工厂等的冷却装置等。进而,本实施方式的冷冻机用工作流体组合物和冷冻机油可优选用于具有离心式的压缩机的装置。

[0152] 实施例

[0153] 以下,基于实施例和比较例,更具体地说明本发明,但是,本发明完全不限于以下实施例。

[0154] [冷冻机油]

[0155] 首先,向以下所示的基础油1~4中添加作为抗氧化剂的二-叔丁基-对甲酚(DBPC) 0.1质量%,制备冷冻机油1~4。冷冻机油1~4的各种性状示于表1。

[0156] [基础油]

[0157] 基础油1:2-乙基己酸和3,5,5-三甲基己酸的混合脂肪酸(混合比(摩尔比):50/50)与季戊四醇的酯。碳/氧摩尔比:4.8

[0158] 基础油2:正戊酸、正庚酸、3,5,5-三甲基己酸的混合脂肪酸(混合比(摩尔比):40/40/20)与季戊四醇的酯。碳/氧摩尔比:3.3

[0159] 基础油3:乙基乙烯基醚与异丁基乙烯基醚的共聚物(乙基乙烯基醚/异丁基乙烯基醚=7/1(摩尔比))。重均分子量:910、碳/氧摩尔比:4.3

[0160] 基础油4:聚丙二醇的两末端进行了甲醚化后的化合物。重均分子量:1100、碳/氧摩尔比:2.9

[0161] 基础油5:聚氧乙二醇与聚氧丙二醇的共聚物,单个末端进行了甲醚化后的化合物。重均分子量:1700、碳/氧摩尔比:2.7

[0162] [表1]

[0163]

	冷冻机油 1	冷冻机油 2	冷冻机油 3	冷冻机油 4	冷冻机油 5
基础油	基础油 1	基础油 2	基础油 3	基础油 4	基础油 5
碳 / 氢摩尔比	4.8	3.3	4.3	2.9	2.7
40℃ 的运动粘度 [mm ² /s]	68.3	28.5	66.4	46.5	73.2
100℃ 的运动粘度 [mm ² /s]	8.31	5.50	8.15	9.70	15.3
体积电阻率 [Ω·m]	5×10^{11}	6×10^{11}	9×10^{16}	1×10^9	1×10^9
水分含量 [ppm]	45	56	87	95	97
酸值 [mgKOH/g]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
羟值 [mgKOH/g]	2.1	1.8	1.5	4.8	
灰分 [质量 ppm]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0164] [实施例1~11、比较例1~9]

[0165] 实施例1~11和比较例1~9中,对于分别组合上述冷冻机油1~4的任一者与表2~4所示的制冷剂的冷冻机用工作流体组合物实施以下所示的评价试验。需要说明的是,如后所述,冷冻机用工作流体组合物中的制冷剂与冷冻机油的质量比根据试验进行变更。

[0166] 作为制冷剂,实施例中单独使用HFC-161,或者使用在HFC-161中,考虑综合的特性而混合非强燃性、可燃性且GWP比较小的HFC-134a、HFC-32、HFO-1234yf、二氧化碳(R744)从而使GWP为300以下的混合制冷剂A、B、C。需要说明的是,对于GWP,由于HFC-161的确定的值未公布,因此使用最大值100进行计算。

[0167] 比较例中,由GWP值、燃烧性、热力学特性来看,使用HFC-32、HFO-1234yf作为新制冷剂的有力候补。

[0168] [制冷剂]

[0169] HFC-161:一氟乙烷 (GWP:约100)

[0170] HFC-134a:1,1,1,2-四氟乙烷 (GWP:1300)

[0171] HFC-32:二氟甲烷 (GWP:675)

[0172] HFO-1234yf:2,3,3,3-四氟丙烯 (GWP:4)

[0173] 混合制冷剂A:HFC-161/HFC-134a=85/15 (质量比、GWP:280)

[0174] 混合制冷剂B:HFC-161/HFC-32/R744=60/20/20 (质量比、GWP:195)

[0175] 混合制冷剂C:HFC-161/HFO-1234yf=60/40 (质量比、GWP:62)

[0176] 接着,对于实施例1~11和比较例1~9的冷冻机用工作流体组合物,实施以下所示的评价试验。其结果示于表2~4。

[0177] [相容性的评价]

[0178] 按照JIS-K-2211“冷冻机油(冷凍機油)”的“与制冷剂的相容性试验方法(冷媒との相溶性試験方法)”,分别相对于包含混合制冷剂的上述制冷剂18g混合冷冻机油2g,观察制冷剂与冷冻机油在0℃是否相互溶解。得到的结果示于表2~4。表中,“相容”是制冷剂与冷冻机油相互溶解的含义、“分离”是制冷剂与冷冻机油分离成2层的含义。

[0179] [热/化学稳定性的评价]

[0180] 按照JIS-K-2211,将水分调节为100ppm以下的冷冻机油(初期色相L0.5)1g、和上

述各种制冷剂1g、和催化剂(铁、铜、铝的各线)封入玻璃管后,放入铁制的保护管并加热至175℃保持1周进行试验。试验后,评价冷冻机油的色相和催化剂的颜色变化。色相按照ASTM D156进行评价。另外,催化剂的颜色变化通过目视观察外观,评价其是否符合无变化、无光泽、黑化的任一种。为无光泽、黑化的情况,就可以说冷冻机油与制冷剂的混合液体即工作流体发生了劣化。得到的结果示于表2~4。

[0181] [表2]

[0182]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
冷冻机油		冷冻机油 1	冷冻机油 2	冷冻机油 3	冷冻机油 4	冷冻机油 1	冷冻机油 3
制冷剂		HFC-161	HFC-161	HFC-161	HFC-161	混合制冷剂 A	混合制冷剂 A
GWP		100	100	100	100	280	280
相容性		相容	相容	相容	相容	相容	相容
热/化学 稳定性	色相 (ASTM D156)	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	催化剂的外观 Cu	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
	催化剂的外观 Fe	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
	催化剂的外观 Al	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化

[0183] [表3]

[0184]

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 1	比较例 2
冷冻机油		冷冻机油 2	冷冻机油 3	冷冻机油 1	冷冻机油 4	冷冻机油 5	冷冻机油 1	冷冻机油 2
制冷剂		混合制冷剂 B	混合制冷剂 B	混合制冷剂 C	混合制冷剂 C	混合制冷剂 C	HFC-32	HFC-32
GWP		195	195	62	62	62	675	675
相容性		相容	相容	相容	相容	相容	分离	分离
热/化学 稳定性	色相 (ASTM D156)	L0.5	L0.5	L1.0	L1.0	L1.0	L0.5	L0.5
	催化剂的外观 Cu	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
	催化剂的外观 Fe	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
	催化剂的外观 Al	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化

[0185] [表4]

[0186]

		比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
冷冻机油		冷冻机油 3	冷冻机油 4	冷冻机油 1	冷冻机油 2	冷冻机油 3	冷冻机油 4	冷冻机油 5
制冷剂		HFC-32	HFC-32	HFC- 1234yf	HFC- 1234yf	HFC- 1234yf	HFC- 1234yf	HFC-32
GWP		675	675	4	4	4	4	675
相容性		分离	分离	相容	相容	相容	相容	分离
热/化学 稳定性	色相 (ASTM D156)	L0.5	L0.5	L1.0	L1.0	L1.0	L2.0	L0.5
	催化剂的外观 Cu	无变化	无变化	无光泽	无光泽	无光泽	无光泽	无变化
	催化剂的外观 Fe	无变化	无变化	无光泽	无光泽	无光泽	无光泽	无变化
	催化剂的外观 Al	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化

[0187] 产业上的可利用性

[0188] 本发明为使用含有HFC-161的制冷剂的冷冻・空调机所使用的工作流体组合物,可以用作具有压缩机、冷凝器、挤压装置、蒸发器等且使制冷剂在它们之间循环的冷却效率高的冷冻系统、尤其是具有回转式、摆动式、涡旋式压缩机等压缩机的冷冻・空调机的工作流体,可以适宜地用于室内空调、制冷机、工业用冷冻机、冰箱、汽车空调等的领域。