〔19〕中华人民共和国专利局　　〔11〕公开号 CN 1044292A

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕申请号 90100249.6　　〔51〕Int.Cl⁵ C10M107/32

〔43〕公开日 1990年8月1日

〔22〕申请日 90.1.17

〔30〕优先权

〔32〕89.11.7 〔33〕US 〔31〕432958

〔32〕89.1.18 〔33〕US 〔31〕298534

〔71〕申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

〔72〕发明人 菲利普·W·麦格劳

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 王 杰

//(C10N 40:30)

说明书页数: 7　　附图页数:

〔54〕发明名称 用于冷冻机的聚乙二醇润滑剂及其制备方法

〔57〕摘要

其溶液临界温度上限大于或等于60℃，用压缩制冷的液体组合物，其中含有(A)选自含氯氟烃和氟代烃的制冷剂与(B)其粘度在38℃下大于80厘沲($8\times10^{-5}m^2/s$)、数均分子量为400—2000以及其中羟元醇为诸如甘油或乙二胺之类活泼氢化合物残基的聚醚多元醇。

1．其溶液临界温度上限大于或等于65℃，用于压缩制冷的液体组合物，其中含有

（A）选自氟代烃和含氯氟烃的制冷剂，以及

（B）其在38℃下的粘度大于80厘沲（8×10^{-5} m²／s）、下式所示的聚醚多元醇

$$Z-\left[(CH_2-CH(R_1)-O-)_n-(CH_2-CH(CH_3)-O-)_m-H\right]_p$$

式中Z为选自甘油、季戊四醇、山梨醇、乙二胺、二乙三胺、肼、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺和三异丙醇胺之类活泼氢化合物的残基，

R　为氢、乙基或其混合物，

n为0或正数，

m为正数，

m＋n的取值将使所形成的聚醚多元醇的数均分子量为400－2000，

p为等于Z的活泼氢数目的整数。

2．其溶液临界温度上限大于或等于60℃用于压缩制冷的液体组合物，其中含有

（A）选自氟代烃和含氯氟烃的制冷剂，以及

（B）含有其粘度在38℃下大于80厘沲（8×10^{-5} m²／s）、下式所示的聚醚多元醇的润滑剂组合物

$$Z-\left[-(CH_2-CH(CH_3)-O-)_n-H\right]_p$$

式中Z为选自甘油、季戊四醇、山梨醇、乙二胺、二乙三胺、肼、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺和三异丙醇胺之类活泼化合物的残基，

n的取值将使所形成的聚醚多元醇的数均分子量为400－2000，

p为等于Z的活泼氢数目的整数。

3．按照权利要求1或2所述的组合物，其中所述润滑剂组合物的溶液临界度上限为65－110℃。

4．按照权利要求1或2所述的组合物，其中所述聚醚多元醇在38℃下的粘度聚值范围为90－800厘泊（9×10^{-5} －8×10^{-4} m^2 ／s）。

5．按照权利要求1或2所述的组合物，其中所述液体组合物含有浓度约为1－25℃（重）的润滑剂组合物。

6．按照权利要求1或2所述的组合物，其中所述的含氯氟烃选自氯二氟甲烷、氯氟甲烷、2，2－二氯－1，1，1－三氟乙烷、1－氯－1，2，2，2－四氟乙烷、2－氯－1，1，2，2－四氟乙烷、1－氯－2，2，2－三氟乙烷、1，1－二氯－1－氟乙烷和2－氯－2，2－二氟乙烷，所述的氟代烃选自1，1，1，2－四氟乙烷、1，1，2，2－四氟乙烷、1，1，1－三氟乙烷、2。2－二氟乙烷、三氟甲烷、二氟甲烷、氟甲烷、二氟乙烷和五氟乙烷。

7．按照权利要求2所述的组合物，其溶液临界温度上限为65－110℃，其中组分（A）为1，1，1，2－四氟乙烷，

组分（B）为含有其粘度在38℃下为90－800厘沲（9×10^{-5}－8×10^{-4} m^2／s），下式所示聚醚多元醇的润滑剂组合物

$$Z-\left[-(CH_2-CH(CH_3)-O-)_n-H\right]_p$$

式中Z为甘油，

n的取值将使所形成的聚醚多元醇的数均分子量为400－2000，

p＝3。

8．按照权利要求2所述的组合物，其溶液临界温度上限为65－110℃，其中组分（A）为1，1，1，2－四氟乙烷，（B）为含有其粘度在38℃下为90－800厘沲（9×10^{-5}－8×10^{-4} m^2／s）、下式所示聚醚多元醇的润滑剂组合物

$$Z-\left[-(CH_2-CH(CH_3)-O-)_n-H\right]_p$$

式中Z为乙二胺，

n的聚值将使所形成的聚醚多元醇的数均分子量为400－2000。

p＝4。

9．其溶液临界温度上限大于或等于65℃、用于压缩制冷的液体组合物的制备方法包括，其中使下列组分混合：

（A）选自氟代烃和含氯氟烃的制冷剂，

（B）在38℃下粘度大于80厘沲（8×10^{-5} m^2／s）并且如下式所示的聚醚多元醇

$$Z-\left[(CH_2-CH(R_1)-O-)_n-(CH_2-CH(CH_3)-O-)_m-H\right]_p$$

式中Z为选自甘油、季戊四醇、山梨醇、乙二胺、二乙三胺、肼、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺和三异丙醇胺之类活泼氢化合物的残基，

R为氢、乙基或其混合物，

n为9或正数，

m为正数，

n＋m的取值使所形成的聚醚多元醇的数均分子量为400－2000，

p为等于Z的活泼氢数目的整数。

10．其溶液临界温度上限大于或等于60℃用于压缩制冷的液体组合物的制备方法，其中包括使下列组分混合：

（A）选自含氯氟烃和氟代烃的制冷剂，

（B）含有在38℃下粘度大于80厘沲并且如上式所示的聚醚多元醇的润滑剂组合物

$$Z-\left[-(CH_2-CH(CH_3)-O-)_n-H\right]_p$$

式中Z为选自甘油、季戊四醇、山梨醇、乙二胺、二乙三胺、肼、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺和三异丙醇胺之类活泼氢化合物的残基，

n的取值使所形成的聚醚多元醇的数均分子量为400－2000。

说　　明　　书

用于冷冻机的聚乙二醇润滑剂及其制备方法

本发明涉及用于润滑热泵及空调压缩机、含有聚乙二醇以及氟代烃和氟氯烃制冷剂的组合物。

制冷剂R12（二氯二氟甲烷）被用于汽车空调机以及许多其它种类的冷冻机和空调压缩机。业已发现，含氯氟烃会耗尽大气中的臭氧。蒙特利尔条约将于1990年限制R12的生产。制冷剂R134a（1，1，1，2－四氟乙烷）具备与R12非常相似的蒸汽压，其优点在于它不会消耗大气层中的臭氧。R134a可以在现有设备不进行大规模重建的条件下代替R12用于大多数制冷系统。汽车制造厂家可以在不进行任何或只进行小规模设备改装的条件下将其用于汽车空调机。

使用R134a的主要问题是诸如环烷基矿物油之类传统的润滑剂在不同的冷冻应用场合常见的操作温度范围－20－80℃下呈不溶性。某些聚乙二醇在25℃以及更低的温度下能够溶解于R134a中，但是在低于60℃时便会产生析相现象。润滑剂与制冷剂之间的析相作用会引起压缩机的润滑效果下降，从而加大磨损并且缩短压缩机使用寿命。在制冷行业，众所周知，基于热力学方面的考虑，制冷剂中润滑剂的浓度以10－20%（重）为佳。然而，1－25%（重）被视为适用于本发明的取值范围。

本发明的有用性在于能够使得压缩机制造厂家以R134a和其它氟代烃或含氯氟烃代替诸如R12之类的含氯氟烃在无需进行

机械改进的前提下便可以用于现有的压缩机中并且可以在较宽的温度范围内进行操作。

有关空调机中润滑的基本原理参阅H．H．Kruse等人所著《制冷体系与热泵中润滑的基本原理》第763－783页，ASHRAE会刊第90卷，2B部分（1984）。

美国专利4248726介绍了用于各种冷冻机的润滑剂。该专利表明官能度为1至6的聚醚多元醇或聚乙二醇适用作与诸如R11、R12和R22之类各种制冷剂组合的制冷润滑剂。聚乙二醇可以具有游离OH基或者可以被醚或酯封端并且含有酸性净化添加剂整套配方。这些流体在98.8℃下的粘度为50至200CS（5×10^{-5} 至2×10^{-4} m^2 ／s），其粘度指数至少为150。该专利的着重点在于能够防止回转式制冷机中高粘度聚乙二醇降解的添加剂整套配方。该专利的高分子量聚乙二醇在25℃下不溶于R134a。

美国专利4267064基本上与美国专利4248726相同，所不同的是064专利使用了其粘度在98．8℃下为25－50CS（25×10^{-6} －5×10^{-5} m^2 ／s）的聚醚多元醇。该专利的高分子量聚乙二醇在25℃下不溶于R134a。

美国专利4755316披露了一种含有一种或多种聚醚多元醇、适用于润滑采用R134a的冷冻机的组合物。然而，业已发现（对照物D）基于该专利所述三羟甲基丙烷的聚丙二醇所产生的效果出乎预料地低于本文所用的聚乙二醇。

日本专利J57051795同样介绍了用于各种冷冻机的润

滑剂。该专利指出基于甘油的高分子量聚丙二醇适用作制冷润滑剂。然而，这种二醇的溶液临界温度上限正如本文对照物E所示的那样不确切。

本发明涉及含有聚醚多元醇润滑剂与氟代烃以及含氯氟烃制冷剂、其溶液临界温度上限等于或高于60℃的组合物。一般说来，该组合物由（A）选自氟代烃与含氯氟烃的制冷剂以及（B）下式所示在38℃的粘度大于80CS（8×10^{-5} m^2 ／s）的聚醚多元醇组成

$$Z-\left[(CH_2-CH(R_1)-O-)_n-(CH_2-CH(CH_3)-O-)_m-H\right]_p$$

式中Z为选自甘油、季戊四醇、山梨醇、乙二胺、二乙三胺、肼、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺和三异丙醇胺之类活泼氢化合物的残基，

R　为氢、乙基或其混合物，

n为0或正数，

m为正数，

m＋n的取值将使所形成的聚醚多元醇的数均分子量为400－2000，

p为等于Z的活泼氢数目的整数。

多元醇润滑剂组合物的溶液临界温度上限以65－110℃为佳。

聚醚多元醇的粘度在38℃下以90－800CS（9×10^{-5} －8×10^{-4} m^2 ／s）为佳。

用于本发明的聚醚多元醇或聚氧化亚烷基多元醇的实例为由环氧乙烷、环氧丙烷、1－2或2－3环氧丁烷衍生的物质。上述氧化物可以发生均聚或共聚。共聚期间这些氧化物可进行无规共聚或嵌段共聚。某些上述化合物可以是亲水性物质，以诸如由环氧丙烷环氧丁烷或其组合体衍生而呈疏水性的物质为佳。

适宜的聚氧化亚烷基二醇的实例由环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷衍生而成，其中烯化氧以已知方式来源于含3－6个活泼氢的化合物。关于这些聚醚多元醇及其制备方法，参见Saunders 与Frisch 所著《聚氨酯》一书Interscience Publishers（1962），第33－39页。

适用于制备上述聚醚多元醇的引发剂化合物的实例为诸如甘油、季戊四醇、山梨醇、乙二胺、二乙三胺、肼、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺与三异丙醇胺之类含有3－6个活泼氢的化合物。

上述聚醚多元醇的数均分子量取值范围为400－2000，以400－1500为佳。

本发明的润滑剂组合物成品可以根据需要含有有效量诸如抗氧剂、缓蚀剂、金属减活剂、润滑添加剂、特压添加剂以及粘度指数改进剂之类无灰添加剂。

适用于本发明的无灰抗氧剂的实例为苯基萘基胺即α－和β－萘基胺、二苯胺、二苄胺、p，p－二丁基－二苯胺、p，p′－二辛基二苯胺及基混合物。其它适宜的抗氧剂为诸如6－叔丁基苯酚、2，6－二叔丁基苯酚与4－甲基－2，6－二叔丁基酚之类

具有空间位阻的酚类。

适宜的无灰金属缓蚀剂的实例有如Ｃｉｂａ－Ｇｅｉｇｙ公司出品的Ｉｒｇａｌｕｂｅ　３４９。该化合物为磷酸单己酯的脂族胺盐。其它适用的金属缓蚀剂为Ｗｈｉｔｅ化学公司出品的ＮＡ－ＳＵＬＤＴＡ和ＮＡ－ＳＵＬＥＤＳ（二亚乙基三胺二壬基萘磺酸酯和亚乙基二胺二壬基萘磺酸酯）以及Ｎ－甲基油酰肌氨酸。

适用的无灰亚铜金属减活剂的实例为咪唑、苯并咪唑、吡唑、苯并三唑、甲基苯并三唑、２－甲基苯并咪唑、３，５－二甲基吡唑以及亚甲基二苯并三唑。

用于空调压缩机的上述添加剂的有效用量取值范围通常为０．１－５．０％（重）抗氧剂、０．１－５．０％（重）缓蚀剂和０．００１－０．５％（重）金属减活剂。上述重量百分比以聚醚多元醇的总重为基准计。依据最终组合物的应用环境选择添加剂的用量用于本发明的制冷剂实例为诸如氯二氟甲烷、氯氟甲烷、２，２－二氯－１，１，１－三氟乙烷、１－氯－１，２，２，２－四氟乙烷、２－氯－１，１，２，２－四氟乙烷、１－氟－２，２，２－三氟乙烷、１，１－二氯－１－氟乙烷和２－氯－２，２－二氟乙烷之类的含氯氟烃。

其它适用于本发明的制冷剂实例为诸如１，１，１，２－四氟乙烷、１，１，２，２－四氟乙烷、１，１，１－三氟乙烷、２，２－二氟乙烷、三氟甲烷、二氟甲烷、氟甲烷、二氟乙烷和五氟乙烷之类的氟代烃。

下文给出了制备对照物的一般方法与借助制冷剂Ｒ１３４ａ完

成的本发明实施例。其数据见下表所示。

真空汽提所选用的多元醇。用丙酮洗涤玻璃安瓿并且在110℃下对其进行真空干燥。称量空安瓿或试管并且将待测定的混合物注射入试管中。再次称量该试管以便确定润滑剂的重量。蒸发后脱除空气随后将其浸于处在真空瓶中的干冰／二氯甲烷淤浆之中。将R134a以8psig的压力转移至试管中以便使润滑剂浓度达到所需数值。随后使安瓿在室温下经过均化过程。将安瓿瓶放在温度控制浴中，温度变化范围为－20－85℃，此时可观察到析相现象。析相温度被称作溶液临界温度上限（USCT），以摄氏温度标记。由于玻璃安瓿瓶对压力的取值范围有所限制，所以无法测定高于85℃的温度。其USCT高于这一温度测定范围的体系均被视作大于85℃。

该对照物类似于美国专利4755316（Magid等人）的TPF－740实例，它表明润滑剂的USCT值太低。

该对照物类似于美国专利4267064（Sasaki等人）与美国专利4244872 6（Uchinuma等人）的实例，它表明高分子量润滑剂的USCT值太低。

表

R134a溶液临界温度上限数据

试验编号	润滑剂—粘度（厘沲）100°F或38℃ （m^2/s）	R134a中润滑剂的重量百分比	USCT °C
对照物A	正丁醇 + PO to 1170 Mol Wt — 57 cs (57×10^{-6})	16	60
对照物B	丙二醇 + PO to 2000 Mol Wt — 160 cs (16×10^{-5})	12	<25
对照物C	丙二醇 + PO to 1000 Mol wt — 73 cs (73×10^{-6})	25	70
对照物D *	三羟甲基丙烷 + PO to 720 Mol Wt — 133 cs (133×10^{-6})	16	52
对照物E **	甘油 + PO to 3000 Mol Wt-230 cs 粘度指数 180 (23×10^{-5})	22	< 25
实施例1	甘油 + PO to 700 Mol Wt —108 cs (108×10^{-6})	16	78-80
实施例2	乙二胺 + PO to 511 Mol Wt—753 cs (753×10^{-6})	15	>85
实施例3	乙二胺 + PO to 951 Mol Wt—263 cs (263×10^{-6})	15	70