



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105916958 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(21)申请号 201580004785.2

(22)申请日 2015.01.15

(30)优先权数据

61/928,331 2014.01.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/011608 2015.01.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/109095 EN 2015.07.23

(71)申请人 瑞孚化工产品有限公司

地址 美国,德克萨斯州

(72)发明人 E.狄克逊

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 王磊

(51)Int.Cl.

G09K 5/04(2006.01)

C10M 105/32(2006.01)

C10M 107/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

干燥的合成制冷润滑剂组合物

(57)摘要

本发明涉及一种用于压缩制冷、空调或热泵系统的工作流体,其包括:含有氟代烯烃的制冷剂、以及含有多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇的混合物的润滑剂,基于上述多元醇酯和上述聚氧化亚烷基二醇的总重量,上述多元醇酯以至少50wt%的量存在。还描述了并要求保护新型润滑剂。

1. 一种用于压缩制冷、空调或热泵系统的工作流体,其包括(A)含有氟代烯烃的制冷剂 and (B) 润滑剂,所述润滑剂含有多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇的混合物,基于所述多元醇酯和所述聚氧化亚烷基二醇的总重量,所述多元醇酯以至少50wt%的量存在。

2. 根据权利要求1所述的工作流体,其中所述多元醇酯为所述润滑剂的主要组分,所述聚氧化亚烷基二醇是所述润滑剂的次要组分。

3. 根据权利要求2所述的工作流体,其中基于所述多元醇酯和所述聚氧化亚烷基二醇的总重量,所述多元醇酯以至少65wt%的量存在。

4. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中基于所述多元醇酯和所述聚氧化亚烷基二醇的总重量,所述聚氧化亚烷基二醇以至少10wt%的量存在。

5. 根据权利要求1所述的工作流体,其中基于所述多元醇酯和所述聚氧化亚烷基二醇的总重量,所述多元醇酯以70-80wt%的量存在。

6. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中所述多元醇酯能够通过一种或多种选自新戊二醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇或者它们的二聚体和三聚体中的多元醇与一种或多种碳原子数为C₅-C₁₅的一元酸的反应而制备。

7. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中所述聚氧化亚烷基二醇具有以下通式:



其中:

R为包含1-10个碳原子的烷基、具有1-10个碳原子的酰基或者3-12个碳原子的杂环取代基,其中杂原子为氧或硫;

X=O;

R^a为C₂和/或C₃烯基;

R^b为包含1-10个碳原子的烷基、具有1-10个碳原子的酰基或者3-12个碳原子的杂环取代基,其中杂原子为氧或硫;

此外,

R或R^b也可以是氢,但是不可以都是氢;并且

y=5-100。

8. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中所述多元醇酯和所述聚氧化亚烷基二醇分别具有小于0.05mgKOH/g的酸值。

9. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中所述多元醇酯和所述聚氧化亚烷基二醇在40℃分别具有22-170cSt和32-150cSt的运动粘度。

10. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中所述多元醇酯和所述聚氧化亚烷基二醇分别具有高于95和高于160的粘度指数。

11. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中所述多元醇酯和所述聚氧化亚烷基二醇分别具有高于 1×10^{10} ohm cm和高于 1×10^7 ohm cm的体积电阻率。

12. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中除了所述多元醇酯和所述聚氧化亚烷基二醇之外,所述润滑剂还包括一种或多种选自极压剂、抗磨剂、抗氧剂、腐蚀抑制剂、金属钝化剂、消泡剂和酸度调节剂的添加剂。

13. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中所述氟代烯烃为氢氟烯烃。

14. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中所述制冷剂除了氟代烯烃之外,还包括一种或多种另外的选自氢氟烃、二氧化碳、三氟碘甲烷、全氟酮、氢氟酮、氢氯氟酮和氢氯氟烯烃的制冷剂。

15. 根据前述权利要求任一项所述的工作流体,其中所述制冷剂包括2,3,3,3-四氟丙-1-烯的氢氟烯烃和反式-1,3,3,3-四氟丙-1-烯的氢氟烯烃的至少一种,任选地还包括氢氟烃制冷剂。

16. 一种压缩制冷、空调或热泵系统,其包括含有权利要求1-15任一项所述的工作流体的压缩机。

17. 一种用于压缩制冷、空调或热泵系统的润滑剂,所述润滑剂如权利要求1-13中任一项所定义,基于所述多元醇酯和所述聚氧化亚烷基二醇的总重量,所述润滑剂包括至少10wt%的所述聚氧化亚烷基二醇。

18. 如权利要求17所述的润滑剂,其用于与包括氟代烯烃的制冷剂共同在压缩制冷、空调或热泵系统中使用。

19. 一种用作压缩制冷、空调或热泵系统用润滑剂中的干燥剂的聚氧化亚烷基二醇,所述润滑剂如权利要求1-13中任一项所定义。

20. 一种用作压缩制冷、空调或热泵系统用工作流体中的干燥剂的聚氧化亚烷基二醇,所述工作流体如权利要求1-15中任一项所定义。

干燥的合成制冷润滑剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年1月16日提交的、US临时申请第61/928,331号、Dixon的“Novel Desiccating Synthetic Refrigeration Oil Composition For Hydrofluoro-Olefin Refrigerant Based Refrigeration Systems”的优先权,并将其整体引入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种用于压缩制冷以及类似系统的新型工作流体,特别是用于制冷剂为氟代烯烃、特别是氢氟烯烃(HFO)的制冷和类似系统。本发明还涉及在这样的系统中使用的一种新型润滑剂,以及一种润滑这样的系统的方法。

背景技术

[0004] 本发明涉及一种用于制冷系统压缩机的新型润滑油。通常压缩型制冷回路包括压缩机、冷凝器、膨胀装置(expansion device)和蒸发器。制冷剂和压缩机润滑剂最常见应当在整个系统中循环而没有相分离。相分离的潜在后果可以包括压缩机的润滑不足以及热交换效率降低。用于制冷系统的润滑油最优选还显示出高粘度指数,从而保证了粘度保持性并因此保证了在系统的温度范围内足够的润滑。需要合适的压力、粘度和温度动态。进而,在操作温度范围内,在与制冷剂和系统部件的接触中,润滑剂组合物需要合适水平的化学、热和水解稳定性。最常见地,低水平的吸湿性也被认为是润滑剂的必要条件,以限制膨胀装置的冰封可能性、和过量水分含量存在下形成的酸性种引起的可能的构件腐蚀所造成的化学不稳定性。

[0005] 作为车用以及固定式空调和制冷系统用的更加环保的制冷剂,正在积极地开发部分或全部由氟代烯烃(含氟烯烃)组成的制冷剂、特别是氢氟烯烃型制冷剂。这样的制冷剂类型的新颖性需要提供特定于这种制冷剂类型的性质的制冷压缩机润滑剂,这样的性质具体地包括合适的制冷剂相容性以及由于与传统氢氟烃制冷剂相比氢氟烯烃制冷剂的潜在反应性的、水平提高的化学、热和水解稳定性。随着汽车产业更多地关注于使用混合动力和电动空调压缩机以实现车辆燃料的节省,对于针对皮带传动压缩机的润滑剂技术在电力驱动压缩机中应当同样可用,有进一步的需求,其中润滑剂的电性质也需要规范。被认为适合于新型氢氟烯烃制冷剂使用的润滑剂组合物包括那些具有更高极性、从而具有与制冷剂更高的可混溶性的例如多元醇酯(POEs)和聚亚烷基二醇(在本文中也已知为,是指聚氧亚烷基二醇,PAGs),相反地,较低极性的润滑剂类型例如矿物油和烷基苯缺乏所需的极性,因此显示出与氢氟烯烃的不混溶性。

[0006] Honeywell的US 2007/0069175公开了多种含氟烯烃制冷剂与多种润滑剂的混合物,润滑剂可以包括PAG和POE型的有机润滑剂。该文献公开了多种润滑剂类型,但是并未说明一种润滑剂类型与另一种相比的具体适用性或其命名。本申请人的US2010/0205980公开了特殊结构的PAGs,其是用于与氟代烯烃制冷剂一起使用的特别有效的润滑剂基液。

[0007] 在制冷剂产业中,对于混合的、杂化的润滑剂有强烈的反感。在某些情况下使用不

同润滑剂基液的混合物会导致严重的缺陷,主要做法是使用单一基液作为润滑剂。制冷设备的制造商努力保证在设备维护期间,使用正确的基液,担心使用不同于最初使用的基液可能会导致损坏。

[0008] US2011/019-184参考Weissler的MACS Service Report, March 2008, p.1-8,记载了“Denso已经表明,电机驱动的压缩机系统中1%的PAG油(例如其ND8)将电阻降低至大约1兆欧,远低于使用100%的其ND11油、POE所提供的超过10兆欧”。Weissler的报告本身指出:“当制定了SAE J2788、目前对于回收/再循环/充电装置的标准时,我们意识到在某些混合动力的电机驱动的压缩机中油交叉污染的问题。这对于使PAG进入POE油最小化明显是很重要的……出于这样的原因,SAE J2788设定了1%的限度,远低于曾经听说的可以容忍的高达8%的估计。结果是两个数字都是很离谱的。随着新的、严格的测试,该限度可能会降低至仅0.1%(在POE油中PAG为百万分之100),以留有对于安全性而言的富余。”这代表了本领域中对于使用PAG和POE的混合物作为制冷系统用基液的偏见。

[0009] 令人惊奇地,当前我们发现,使用具有氟代烯烃、特别是HFO的特定组成的POE/PAG混合物,制冷剂显示出预料不到的令人惊奇的效果。特别是,向POE基液中加入少量PAG具有吸湿或干燥的作用,当与这样的制冷剂一起使用时,这相应地降低或消除了向POE基液中加入酸度调节剂的需要。这使得这样的混合物特别适合与这样的制冷剂一起使用。

发明内容

[0010] 公开的示例性实施方式提供了用于压缩制冷、空调或热泵系统的工作流体,其包括(A)含有氟代烯烃的制冷剂、以及(B)含有多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇的混合物的润滑剂,基于多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇的总重量,上述多元醇酯以至少50wt%的量存在。

[0011] 某些实施方式进一步提供了压缩制冷、空调或热泵系统,其包括含有根据本发明的的工作流体的压缩机。

[0012] 在压缩制冷、空调或热泵系统使用的、特别是在制冷剂包括氟代烯烃的系统中使用的润滑剂是新型的,并构成了本发明的一部分,其中基于多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇的总重量,上述润滑剂包括至少10wt%的聚氧化亚烷基二醇。

[0013] 某些公开的示例性实施方式还提供了作为用于如本文所述的压缩制冷、空调或热泵系统的润滑剂中的干燥剂使用的聚氧化亚烷基二醇。某些示例性实施方式进一步提供了在根据本发明的工作流体中用作干燥剂的聚氧化亚烷基二醇。

具体实施方式

[0014] 本发明涉及一种用于制冷系统的压缩机的新型合成润滑油。尤其是本发明涉及一种包含多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇作为主要组分的冰箱用润滑油,其中两种组分与氢氟烃型制冷化合物例如1,1,1,2-四氟乙烷(下文被称为“R134a”)均具有良好的相容性,更特别地,与氢氟烯烃型制冷剂化合物例如2,3,3,3-四氟丙-1-烯(下文被称为“HFO1234yf”)或者反式-1,3,3,3-四氟丙-1-烯(下文被称为“HFO-1234zeE”)具有良好相容性,并且涉及包括氟代烯烃和氢氟烃制冷剂的混合物,其可以还包括或不另外包括二氧化碳、长度为C₃-C₆的饱和或不饱和烃、三氟碘甲烷(CF₃I)、全氟酮、氢氟酮、氢氟酮或者氢氟烯烃。

[0015] 用在某些示例性实施方式中的制冷剂包括氟代烯烃(或者可以被称为含氟烯烃)。

优选地,氟代烯烃包含2-4个碳原子和至少一个但不多于2个的双键。该氟代烯烃优选为优选包含2-4个碳原子和至少一个但不多于2个双键的氢氟烯烃,特别是HF0 1234yf或者HF01234zeE。除了上下文另有需要,本文提及的氟代烯烃应当被解释为包括对HF0和分别对那两种具体的制冷剂的具体引用。制冷剂可以由单一氟代烯烃或者两种或多种氟代烯烃的混合物组成,或者其可以包含与一种或多种其他类型的制冷剂的掺合物中的一种或多种氟代烯烃,例如以上提及的那些氟代烯烃的一种或多种。在一个示例性实施方式中,制冷剂为单独的或者在与氢氟烃制冷剂特别是R134a的掺合物中的氟代烯烃、特别是氢氟烯烃、特别是HF0 1234yf或者HF01234zeE。

[0016] 新型合成润滑组合物显示出对于与全部或部分由氢氟烯烃组成的制冷剂一起使用而言优选的性质,与用于基于氢氟烃的系统的传统制冷润滑剂(其基于整体上以选择性的低水平添加的多元醇聚酯或者聚亚烷基二醇)相比,其对于化学/热/水解稳定性和粘度性质而言进行了进一步的优化。

[0017] 公开的是一种用于压缩型冰箱的润滑油,作为主要基础油组分其包括优选作为其主要组分的至少50%的多元醇酯以及优选作为其次要组分的不高于50%的聚氧化亚烷基二醇。特别地,基础油组分包括至少55%(重量计)的多元醇酯和至多45%(重量计)的聚氧化亚烷基二醇,更优选至少65%(重量计)的多元醇酯和至多35%(重量计)的聚氧化亚烷基二醇,尤其是,70%-80%(重量计)的多元醇酯和20%-30%(重量计)的聚氧化亚烷基二醇。申请人证实了,基液的特定组合提供了预料不到的干燥优势,导致增强的系统稳定性,这无法通过对单独的基液组分的性质的考察被预见到。进而,申请人证实了上述基础油组分的特定组合还提供了预料不到且有益的润滑剂粘度效果。

[0018] 除非另有规定或者上下文需要,否则整个说明书和权利要求书的所有POE和PAG的份数均以POE和PAG的总重量为基础的重量计。

[0019] 在一个优选的实施方式中,PAG以至少10wt%的量存在。例如,其可以以至少15wt%的量存在,例如至少16.7wt%(如本文实施例2所示)。因此,在一个实施方式中,POE:PAG混合物中的PAG的重量百分数为10-50%、例如15-50%、例如16.7-50%、例如20-50%、例如35-50、例如45-50。通常优选的是PAG相对于POE以较少的量存在,在一些情况下例如以10-45%、例如以15-45%、例如以16.7-45%、例如以20-45%、例如以35-45的量存在。具体的POE:PAG的重量比包括,例如90:10、83.3:16.7、80:20、70:30、65:35、55:45和50:50。特别优选的是POE:PAG的重量比在70:30-80:20范围内的POE:PAG的混合物。

[0020] 某些示例性实施方式提供了一种制冷压缩机用润滑油,其通过特定基液组合的方式提供了与氢氟烯烃型制冷剂高度有利的热/化学/水解稳定性,从而抑制了由于系统中存在的游离水分造成的酸性种的形成,其中,特定基液组合提供了防止水分与基液反应的干燥作用。某些示例性实施方式与基于单独组分合理预见到的相反,不仅提供了与HF0型制冷剂的有利稳定性,还提供了有利的润滑性质,这提供了在制冷剂稀释下改善的粘度保持性以及压缩机受到操作温度影响下的预料不到的粘度保持性。本发明提供了基液类型和任选的添加剂组分的优选组合,其设计为提供在HF0制冷和空调系统中使用所需的性质的优化平衡。

[0021] 某些示例性实施方式对包括两种基液类型的润滑油进行了详述:主要基础油组分为多元醇酯,其次要组分为聚氧化亚烷基二醇。具体而言,基础油包括至少55%(以重量计)

的多元醇酯和至多45%(以重量计)的聚氧化亚烷基二醇、更优选至少65%(以重量计)的多元醇酯和至多35%(以重量计)的聚氧化亚烷基二醇、最特别地至少70%-80%(以重量计)的多元醇酯和20%-30%(以重量计)的聚氧化亚烷基二醇。

[0022] 基液I:包括优选作为主要组分的至少一种多元醇酯,特别是一种通过多元醇和一元羧酸的反应制得的多元醇酯。最优选的多元醇酯通过一种或多种多元醇与一种或多种线型和/或支化的酸的反应制得,上述多元醇选自新戊二醇(NPG)、三羟甲基丙烷(TMP)和季戊四醇或其二聚体和三聚体,上述酸具有C₅-C₁₅、优选C₅-C₁₃、最优选C₅-C₉的碳原子数。

[0023] 基液的多元醇酯组分可以包括单一的POE或者不同POE的混合物。

[0024] 优选的多元醇酯具有小于0.05mg KOH/g的酸值。

[0025] 优选的多元醇酯在40℃具有22-170cSt的粘度、更优选46-100cSt、最优选60-90cSt。

[0026] 优选的多元醇酯具有大于95的粘度指数。

[0027] 优选的多元醇酯在低于50℃的温度下、在制冷剂中的润滑剂浓度范围在0.01-100.0wt%之内,显示与HF0制冷剂、特别是HF0 1234yf/ze充分的混溶性。

[0028] 优选的多元醇酯具有高于 1×10^{10} ohm cm的体积电阻率。

[0029] 基液II:包括优选作为次要组分的至少一种聚氧化亚烷基二醇,特别是由通式RX(R^aO)_yR^b表示的PAG衍生物,

[0030] 其中:

[0031] R为包含1-10个碳原子的烷基、具有1-10个碳原子的酰基或者3-12个碳原子的杂环取代基,其中杂原子优选为氧但也可以为硫;

[0032] X=O,

[0033] R^a为C₂和/或C₃烯基,

[0034] R^b为包含1-10个碳原子的烷基、具有1-10个碳原子的酰基或者3-12个碳原子的杂环取代基,其中杂原子优选为氧但也可以为硫,

[0035] R和R^b可以相同或不同,

[0036] R或R^b也可以是氢,但是不可以都是氢。

[0037] y=5-100。

[0038] R^a可以是C₂烯基、C₃烯基或者C₂和C₃烯基的混合。优选R^a为C₃烯基。优选R和R^b均不为氢。优选R和R^b的至少一种、特别是R和R^b均为包含1-10个碳原子、特别是1-4个碳原子的烷基。当R和R^b均表示这样的基团时,它们可以相同或不同,但它们优选相同。在一个特别优选的实施方式中,R为C₁或C₄的烷基,且R^b为C₁或C₄的烷基或者氢原子、特别是C₁或C₄的烷基。

[0039] 基液的聚氧化亚烷基二醇组分可以包括单一的PAG或者不同的PAG的混合物。

[0040] 优选的聚氧化亚烷基二醇具有小于0.05mg KOH/g的酸值。

[0041] 优选的聚氧化亚烷基二醇具有大于160的粘度指数。

[0042] 优选的聚氧化亚烷基二醇在40℃具有32-150cSt、更优选32-100cSt、最优选46-80cSt的粘度。

[0043] 优选的聚氧化亚烷基二醇在低于10℃的温度下、在制冷剂中润滑剂浓度在0.01-100.0wt%的范围之内,显示与HF0制冷剂、特别是制冷剂HF01234yf充分的混溶性。

[0044] 优选的聚氧化亚烷基二醇具有高于 1×10^7 ohm cm的体积电阻率。

[0045] 适当地,聚烯烃酯和聚亚烷基二醇是本文所述的某些示例性实施方式的组合中仅有的润滑油。然而,润滑剂组合还可以例如在0.001%-25.0%范围内(以基于POE和PAG的总重量的重量计)、更优选0.01-15.0%(以重量计)范围内、最优选0.05-5.0%(以重量计)范围的水平下,包括一种或多种功能已知的添加剂。合适的添加剂包括极压剂、抗磨剂、抗氧剂和腐蚀抑制剂。其他添加剂可选地包括金属钝化剂、消泡剂和酸度调节剂。优选包括选自抗磨剂或极压剂、抗氧剂、腐蚀抑制剂和除酸剂的至少一种添加剂。例如,润滑剂可以包括至少一种选自苯丙酸、3,5-双(1,1-二甲基-乙基)-4-羟基、C₇-C₉支化烷基酯以及苯胺、-N-苯基、与2,4,4-三甲基戊烯的反应产物中的抗氧剂;至少一种选自N,N-双(2-乙基己基)-4-甲基-1H-苯并三唑-1-甲胺和N,N-双(2-乙基己基)-5-甲基-1H-苯并三唑-1-甲胺的异构体混合物的腐蚀抑制剂;选自C₁₁-C₁₄-支化的烷基胺,磷酸单己酯和磷酸二己酯的极压或抗磨添加剂;和/或包括环氧官能团的除酸剂。

[0046] 如果存在,抗氧剂以基于POE和PAG的总重量的重量计,优选以至多4%的量存在,例如以0.1-2%、例如以0.2-0.8%存在。如果存在,腐蚀抑制剂以基于POE和PAG的总重量的重量计,优选以至多1%的量存在,例如以0.01-0.5%、例如以0.05-0.15%存在。如果存在,极压剂或抗磨剂以基于POE和PAG的总重量的重量计,优选以至多1%的量存在,例如以0.01-0.5%、例如以0.05-0.15%存在。

[0047] 与使用其中基液单独为POE的润滑剂相比,减少或者排除对于除酸剂的需要是有利的。优选地,本文公开的某些实施方式的润滑剂包含小于10wt%、特别是小于5wt%的除酸剂。优选地,组合物不含有除酸剂。

[0048] 优选的聚氧化亚烷基二醇经过纯化,以使阳离子的含量小于30ppm,例如小于20ppm、特别是小于10ppm。

[0049] 优选使用加强的干燥技术将基液进行适当地干燥,以减少水分含量。例如,其可以被干燥至水分含量低于300ppm、例如低于200ppm、例如低于100ppm。

[0050] 本文提及的所有参数可以用行业标准测试进行测量。例如,总酸值(mgKOH/g)用ASTM法D974进行测量。水分含量(ppm)用ASTM法E203进行测量。粘度用ASTM法D445进行测量。粘度指数用ASTM法D2270进行测量。体积电阻率用IEC 247进行测量。

[0051] 润滑剂以足以提供有效润滑的量存在于制冷、空调或热泵系统中。这样的量以基于制冷剂重量的重量计可以例如至多为50%、例如至多25%、优选至多10%。润滑剂组合物能够适当地与制冷剂、特别是HF0制冷剂、特别是与HF0 1234yf和HF0 1234zeE在-60°C-+10°C的温度范围内保持单独的液相。

[0052] 本文公开的示例性实施方式在任何制冷、空调或热泵系统中、特别是在电机集成压缩机例如车辆或电动压缩机中有实用性,其中需要高纯度的基液,因为当其与电机绕组直接接触时,基液需要良好的电性能。

[0053] 一些具体的根据本发明的润滑组合物包括以下组分:

[0054] 1)50:50、75:25或者80:20的POE与式RX(R^aO)_yR^b的PAG的混合物,POE为通过多元醇和碳原子数在C₅-C₁₅范围内的线型/支化酸的反应制备的多元醇酯,

[0055] 其中:

[0056] R为包含小于5个碳原子的简单烷基,

[0057] X=0,

[0058] R^a 为 C_3 烯基,

[0059] R^b 为氢,

[0060] Y为5-100范围内的整数,以提供在40°C时60.0cSt的粘度;

[0061] 2)80:20的POE与以上(1)中定义的PAG的混合物,POE是采用一元支化的 C_8 和 C_9 的酸、基于季戊四醇得到的;

[0062] 3)一种80wt%的以上(1)中定义的POE、5wt%的以上定义的PAG和15wt%的包括式 $RX(R^aO)_yR^b$ 的PAG的PAG组合物的混合物,

[0063] 其中:

[0064] R为甲基,

[0065] $X=0$,

[0066] R^a 为 C_3 烯基,

[0067] R^b 为甲基,

[0068] Y为5-100的整数,以提供在40°C时46.0cSt的粘度;

[0069] 以及还包括总计22.1wt%的、其中大于9.0wt%为酸调节剂的添加剂(additisation)。

[0070] 这些具体组分分别可以与合适的制冷剂、特别是HFO制冷剂、优选与HFO 1234yf混合,以形成根据本发明的工作流体。

[0071] 某些方面和示例性实施方式在以下项目中列出:

[0072] 1.一种用于与制冷/空调系统中的含氟烯烃制冷剂结合使用的润滑剂基液,其中润滑剂作为主要基础油组分包括作为其主要组分的多元醇酯以及作为次要组分的聚氧化亚烷基二醇。特别是,基础油组分包括至少55%(以重量计)的多元醇酯和至多45%(以重量计)的聚氧化亚烷基二醇,更优选至少65%(以重量计)的多元醇酯和至多35%(以重量计)的聚氧化亚烷基二醇,最特别地70%-80%(以重量计)的多元醇酯和20%-30%(以重量计)的聚氧化亚烷基二醇。最特别地,聚氧化亚烷基二醇组分以足以能将进入的水分从主要的POE组分中充分干燥的浓度存在。

[0073] 2.根据项目1的组合物,其中主要组分包括至少一种通过多元醇和一元酸的反应制备的多元醇酯。更特别地是至少一种通过选自新戊二醇(NPG)、三羟甲基丙烷(TMP)和季戊四醇或其二聚体和三聚体的一种或多种多元醇与一种或多种碳原子数为 C_5 - C_{15} 、特别是 C_5 - C_{13} 、最优选 C_5 - C_9 的线型和/或支化的酸的反应制得的多元醇酯。

[0074] 3.根据项目1的组合物,其中次要组分包括至少一种由以下通式表示的聚氧化亚烷基二醇衍生物:

[0075] $RX(R^aO)_yR^b$

[0076] 其中:

[0077] R为包含1-10个碳原子的烷基、具有1-10个碳原子的酰基或者3-12个碳原子的杂环取代基,其中杂原子优选为氧但也可以为硫,

[0078] $X=0$,

[0079] R^a 为 C_2 和/或 C_3 烯基,

[0080] R^b 为包含1-10个碳原子的烷基、具有1-10个碳原子的酰基或者3-12个碳原子的杂环取代基,其中杂原子优选为氧但也可以为硫,

- [0081] R和R^b可以相同或不同，
- [0082] R或R^b也可以是氢，但是不可以都是氢，
- [0083] Y=5-100，
- [0084] 更特别地，其中R为C1或C4的烷基，R^a为C3的烯基，R^b为C1烷基、C4烷基或者氢。
- [0085] 4. 根据项目1的组合物，其中多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇均分别具有小于0.05mgKOH/g的酸值。
- [0086] 5. 根据项目1的组合物，其中多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇在40℃分别具有22-170cSt和32-150cSt的运动粘度。
- [0087] 6. 根据项目1的组合物，其中多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇分别具有大于95和160的粘度指数。
- [0088] 7. 根据项目1的组合物，其中多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇分别具有大于 1×10^{10} ohm cm和 1×10^7 ohm cm的体积电阻率。
- [0089] 8. 根据项目1的组合物，其中多元醇酯和聚氧化亚烷基二醇在低于50℃和低于10℃的温度下、在制冷剂中0.01-100.0wt%的润滑剂浓度范围之内，分别显示出与制冷剂HF01234yf的完全混溶性。
- [0090] 9. 一种用于压缩制冷、空调和热泵体系中的工作流体组合物，其包括部分或全部由含有2-4个碳原子和至少一个但不多于2个双键的含氟烯烃组成的制冷剂(A)以及对于提供润滑有效量的项目1的润滑剂组合物(B)。
- [0091] 9a. 根据项目9的组合物，其中制冷剂包括2,3,3,3-四氟丙-1-烯的氢氟烯烃。
- [0092] 9b. 根据项目9的组合物，其中制冷剂包括反式-1,3,3,3-四氟丙-1-烯的氢氟烯烃。
- [0093] 9c. 根据项目9的组合物，其中制冷剂包括含有2,3,3,3-四氟丙-1-烯氢氟烯烃以及选自氢氟烃、二氧化碳、三氟碘甲烷(CF₃I)、全氟酮、氢氟酮、氢氯氟酮或氢氯氟烯烃的一种或多种的共混物。
- [0094] 9d. 根据项目9的组合物，其中制冷剂包括反式-1,3,3,3-四氟丙-1-烯氢氟烯烃和选自氢氟烃、二氧化碳、三氟碘甲烷(CF₃I)、全氟酮、氢氟酮、氢氯氟酮或氢氯氟烯烃的一种或多种的共混物。
- [0095] 9e. 根据项目9的组合物，其中制冷剂包括二氧化碳。
- [0096] 10. 一种压缩型制冷系统，其包括压缩机、含氟烯烃或氢氟烃型制冷剂或者其混合物、以及润滑剂，上述润滑剂包括项目1的润滑油。其他的实施例
- [0097] 在以下实施例中，表中给出的重量百分比基于实际使用的商购产品的重量，即，其包括任何存在的添加剂的重量。
- [0098] 实施例1：预料不到的粘度效果的证明

[0099]

性质	方法	PAG1	POE1	50/50 wt/wt POE1/ PAG1	计 算 的 50/50 wt/wt POE1/PAG 1	75/25 wt/wt POE1/ PAG1	计 算 的 75/25 wt/wt POE1/PAG1
40℃的粘 度 (cSt)	ASTM D445	60.0	85.7	62.1	71.5	67.8	78.2
100℃的粘 度 (cSt)	ASTM D445	11.0	10.9	10.3	10.95	10.2	10.93
粘度指数	ASTM D2270	178	113	154	143	136	128
体积电阻 率 (ohm·cm)	IEC 247	1.5×10^8 (335 ppm 的水)	0.6×10^{12} (48ppm 的 水)	0.7×10^{11} (233 ppm 的水)	-	0.8×10^{10} (210 ppm 的水)	-

[0100] 测试完全根据说明的方法进行。

[0101] PAG1是来自Dow的RL897,用作HFC类型空调系统中的可商购的聚氧化亚烷基二醇,其由式RX(R^aO),R^b表示

[0102] 其中:

[0103] R为包含小于5个碳原子的简单烷基,特别为丁基,

[0104] X=0,

[0105] R^a为C₃的烯基,

[0106] R^b为氢。

[0107] Y为5-100范围内的整数,以提供在40℃时60.0cSt的粘度。

[0108] PAG1不包含任何添加剂。

[0109] POE1是来自CPI Engineering的Emkarate RL85HM,一种通过多元醇与碳原子数在C₅-C₁₅的范围内的线型/支化的酸反应制得的多元醇酯。

[0110] POE1不包含任何添加剂。

[0111] 50/50wt/wt的POE1/PAG1和75/25wt/wt的POE1/PAG1共混物显示出与那些简单共混物合理预测(以及通过计算显示)的值相反的粘度性质,这些特定共混物的相反的粘度性质对本领域技术人员来说是无法预测的。可观察到PAG在共混物粘度上的显著影响,该影响通过低于40℃的预期粘度并高于预期的粘度指数而表明。通过50/50和75/25POE1/PAG1共混物的粘度指数的保持力均与计算值相比得到改进,这简单地证明了比预期的PAG润滑性保持力和粘度对共混物温度的耐受性高。观察从已知粘度的两种组分得到的共混物的非线性粘度性质,这在希望的应用中是明显有益的,并且表明在操作条件下的压缩机中会有更好的润滑保持性。

[0112] 为了对比,用具有PAG主要部分和POE次要部分的混合物进行了测试。POE:PAG重量比为45:55的混合物测定的(ASTM D2270)粘度指数为147,而POE:PAG重量比为25:75的混合物测定的(ASTM D2270)粘度指数为159,实质上与160的计算值一致。

[0113] 实施例2:预料不到的干燥效果的证明:Ashrae97密封玻璃管稳定性测试。

[0114]

样品 号 码	油的类型, 基础油的 wt%									测试后润滑剂总酸值 (mgKOH/g)		
	% PAG	% POE	PAG1 (无 AR)	PAG2 (无 AR)	PAG3 (无 AR)	PAG3 (+AR)	POE3 (无 AR)	POE2 (无 AR)	POE1 (无 AR)	抽空的样 品 <50ppm 的水)	200ppm 的水	Spec 最大 (800ppm POE /2000ppmPAG)
1	100	0			100.0					1.50		
2	100	0				100.0				0.00		
3	100	0				100.0						0.46
4	0	100							100.0		1.10	
5	0	100					100.0				0.08	

[0115]

样品 号 码	油的类型, 基础油的 wt%									测试后润滑剂总酸值 (mgKOH/g)		
	% PAG	% POE	PAG1 (无 AR)	PAG2 (无 AR)	PAG3 (无 AR)	PAG3 (+AR)	POE3 (无 AR)	POE2 (无 AR)	POE1 (无 AR)	抽空的样 品 <50ppm 的水)	200ppm 的水	Spec 最大 (800ppm POE /2000ppmPAG)
6	0	100							100.0			2.30
7	0	100					100.0					0.44
8	0	100					100.0					0.42
9	0	100					50.0		50.0			1.90
10	0	100							100.0	0.11		
11	0	100					100.0			0.17		
12	0	100						100.0		0.49		
13	0	100						100.0		0.86		
14	0	100							100.0	0.32		
15	0	100					100.0			0.27		
16	20	80	20.0									0.00
17	20	80	5.0			15.0						0.00
18	20	80	20.0					80.0		0.00		

[0116] 注意:AR指代夹杂物或者另外的进一步添加的酸度调节剂。

[0117] 根据Ashrae97密封玻璃管测试进行测试,其是用于测定制冷系统组分例如制冷剂、润滑剂和弹性体/金属组分的稳定性的标准测试。其需要将组分在密封的玻璃环境中在175°C加热14天,存在有Cu/Al/Fe试样(coupons),存在有HF0 1234yf制冷剂。

[0118] PAG2是来自Idemitsu的ND8,其是一种用在HFC型空调系统中的可商购的聚氧化亚烷基二醇,由式RX(R^a)_yR^b表示,

[0119] 其中:

[0120] R为甲基,

[0121] X=0,

[0122] R^a为C₃烯基,

[0123] R^b为甲基,

[0124] Y为5-100的整数,以提供在40°C时46.0cSt的粘度,

[0125] PAG2不包含任何添加剂。

[0126] PAG3是来自Idemitsu的PSD1,其是开发用于HF0型空调系统中的聚氧化亚烷基二醇,其由式RX(R^a)_yR^b表示,

[0127] 其中:

[0128] R为甲基,

[0129] X=0,

[0130] R^a为C₃烯基,

[0131] R^b为甲基,

[0132] Y为5-100的整数,以提供在40°C时46.0cSt的粘度。

[0133] PAG3包含总计22.1wt%的、其中大于9.0wt%的为酸度调节剂的添加剂。(在测试中在进一步加入酸度调节剂之前)。这意味着样品17中POE与PAG的基于POE和PAG的总重量的实际重量比为16.7%。

[0134] POE2是来自CPI Engineering的Emkarate RL68HB,一种用在基于HFC的空调和制冷系统中的可商购POE,其是采用一元支化C₈和C₉酸、基于季戊四醇得到的。不存在添加剂。

[0135] POE3是来自Idemitsu的ND11,一种用在基于HFC的空调系统用电机集成压缩机中的可商购POE,其是采用一元支化C₈和C₁₁酸、基于季戊四醇及其二聚体的混合物得到的。添加剂以丁基羟基甲苯(1.0wt%)抗氧剂的形式存在,极压剂为磷酸三甲苯酯1.0wt%。

[0136] 实施例2的数据显示对于包含基液I和基液II的润滑剂的示例性实施方式,不存在酸形成,其如样品16-18所示。酸生成作为反向酯化过程的结果而发生,其中多元醇酯与水反应产生酸性种,其如通过纯的润滑剂样品4-15所示。主要与制冷剂HFO 1234yf在水分的存在下的反应性相关联的化学不稳定性具有与纯的PAG样品类似的结果,虽然由于酸性种不是PAG分解到通过POE观察到的程度的主要结果,而程度较低,因此对于测试后润滑剂样品1和3,总酸值也相关且可测量。对于样品2而言没有测试后酸值,这是因为测试中使用的酸度调节剂的总剂量(在对测试进一步加入酸度调节剂之前>9.0wt%)。结论是,PAG的吸湿效果(其中,进入的水分与聚氧化亚烷基二醇的醚键合进行氢键键合)充当干燥作用,使得不存在多元醇酯组分的反向酯化反应,从而使得不存在酸性种的生成。因此,结论是,本发明的示例性实施方式的润滑剂组合物在消除HFO 1234yf系统中大剂量的酸度调节剂的需求上是有利的,其中,当过量使用酸度调节剂时可能会导致与制冷回路的弹性体组分(软管/密封件)不相容。