



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101258227 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 23

(21) 申请号 200680032406. 1

F25B 1/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 09. 06

C10N 40/30 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10N 30/02 (2006. 01)

259882/2005 2005. 09. 07 JP

C10N 30/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C10N 20/04 (2006. 01)

2008. 03. 04

C10N 20/02 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2006/317666 2006. 09. 06

US 5403503 A, 1995. 04. 04, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

US 6734151 B1, 2004. 05. 11, 全文.

W02007/029746 JA 2007. 03. 15

JP 8193196 A, 1996. 07. 30, 全文.

(73) 专利权人 出光兴产株式会社

US 6306803 B1, 2001. 10. 23, 全文.

地址 日本东京都

US 5908818 A, 1999. 06. 01, 全文.

(72) 发明人 永尾智 寺田泉 清水延晃

US 5399631 A, 1995. 03. 21, 说明书摘要、说明书第5栏第50行-第6栏第5行、第12栏第13行-第13栏第10行、第34栏表1、第2栏第5-10行.

金子正人

JP 10088161 A, 1998. 04. 07, 全文.

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

审查员 周华

代理人 吴娟 李平英

(51) Int. Cl.

C10M 105/18 (2006. 01)

C10M 107/24 (2006. 01)

C10M 107/34 (2006. 01)

C09K 5/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 1 页

(54) 发明名称

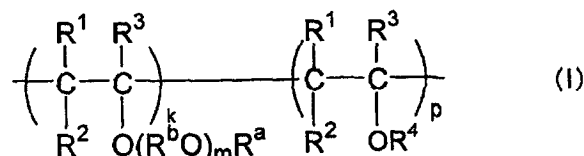
压缩式冷冻机用润滑油以及使用该润滑油的
冷冻装置

(57) 摘要

本发明提供压缩式冷冻机用润滑油, 其特征在于: 该压缩式冷冻机用润滑油含有聚乙烯基醚类化合物, 该聚乙烯基醚类化合物分子中具有亚烷基二醇单元或聚氧亚烷基二醇单元和乙烯基醚单元, 分子量在 300-3000 范围内, 该润滑油在二氧化碳等天然制冷剂气氛下相容性良好, 且粘度指数高。

1. 压缩式冷冻机用润滑油, 该润滑油含有聚乙烯基醚类化合物, 该聚乙烯基醚类化合物的分子中具有亚烷基二醇单元或聚氧亚烷基二醇单元和乙烯基醚单元, 分子量在 300-3,000 的范围内,

该聚乙烯基醚类化合物具有通式 (I) 所示的结构:



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别表示氢原子或碳原子数 1-8 的烃基, 它们各自相同或不同, R^b 表示碳原子数 2-4 的二价烃基, R^a 表示氢原子、碳原子数 1-20 的脂族或脂环式烃基、碳原子数 1-20 的可具有取代基的芳基、碳原子数 2-20 的酰基或碳原子数 2-50 的含氧烃基, R^4 表示碳原子数 1-10 的烃基, R^a 、 R^b 和 R^4 有多个时, 各自相同或不同, m 的平均值为 1-50, k 为 1-50 的数, p 为 0-50 的数, k 和 p 有多个时, 各自为嵌段或者无规, 有多个 R^bO 时, 多个 R^bO 相同或不同,

其特征在于: 该聚乙烯基醚类化合物的碳 / 氧摩尔比为 4.0 以下。

2. 权利要求 1 的压缩式冷冻机用润滑油, 其中, 通式 (I) 中 m 为 2 以上。
3. 权利要求 1 的压缩式冷冻机用润滑油, 其在温度 100°C 下的运动粘度为 $1-50\text{mm}^2/\text{秒}$ 。
4. 权利要求 1 的压缩式冷冻机用润滑油, 其粘度指数为 80 以上。
5. 权利要求 1 的压缩式冷冻机用润滑油, 其用于应用天然制冷剂的压缩式冷冻机。
6. 权利要求 5 的压缩式冷冻机用润滑油, 其中, 天然制冷剂是二氧化碳制冷剂、氨制冷剂、烃制冷剂的任一种或它们的组合。

7. 冷冻装置, 其特征在于: 该冷冻装置包括至少由压缩机、冷凝器、膨胀机构和蒸发器构成的应用天然制冷剂的压缩式冷冻机, 同时使用天然制冷剂和权利要求 5 的压缩式冷冻机用润滑油。

8. 权利要求 7 的冷冻装置, 其中, 上述天然制冷剂是二氧化碳制冷剂。

压缩式冷冻机用润滑油以及使用该润滑油的冷冻装置

技术领域

[0001] 本发明涉及压缩式冷冻机用润滑油,更具体地说,涉及使用天然制冷剂的压缩式冷冻机用润滑油、以及使用该润滑油的冷冻装置。

背景技术

[0002] 以往,在冷冻机例如含有压缩机、冷凝器、膨胀阀和蒸发器的压缩式冷冻循环中,使用 CFC(含氟氯烃)或 HCFC(氢氯氟烃)作为制冷剂,还与它们一起制备了很多种润滑油使用。然而,以往作为制冷剂使用的该氟利昂化合物在释放到大气中时会破坏臭氧层,可能引发环境污染问题。近来,从应对环境污染的角度考虑,人们开发了可作为其替代品的 HFC(氢氟烃),以 1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)为代表的、对环境污染的危险性小的各种所谓替代氟利昂已经出现在市场中。但是,上述 HFC 也有使地球暖化的能力高等问题,近年来人们开始考虑使用没有上述问题的天然制冷剂。

[0003] 另一方面,作为几乎不会破坏臭氧层或对地球暖化有影响的天然制冷剂,作为未来的制冷剂,人们对二氧化碳、氨、烃气体进行了研究。

[0004] 例如,二氧化碳对环境无害,在对人体的安全性方面优异,并且还具有以下优点: i) 接近于经济的最佳水准的压力, ii) 与以往的制冷剂相比有非常小的压力比, iii) 与通常的油和机械的结构材料具有优异的相适性, iv) 可随处简单地获得, v) 无需回收,非常便宜等,以往一直作为一些冷冻机等制冷剂使用,近年来,人们探讨将其作为汽车空调和热水用加热泵的制冷剂使用。

[0005] 通常,压缩式冷冻机至少由压缩机、冷凝器、膨胀结构(膨胀阀等)、蒸发器等构成,在上述压缩式冷冻机润滑油中,冷冻装置的润滑油——冷冻机油与制冷剂的混合液体在该密闭体系内循环。上述压缩式冷冻机中,通常压缩机内是高温,而冷却器内为低温,因此必须确保制冷剂和润滑油在由低温至高温的宽温度范围内不会相分离地在该体系内循环。当然这也根据装置的种类而不同。

[0006] 通常,使制冷剂与润滑油不发生相分离地相容的温度区域优选 -20°C 以下、 0°C 以上的范围,特别是高温侧优选 10°C 以上。如果在冷冻机的运转中发生相分离,则对装置的寿命或效率有显著不良影响。例如,如果在压缩机部分发生制冷剂与润滑油的相分离,则可动部分润滑不良,引发烧结等,装置的寿命显著缩短,而在蒸发器内发生相分离,则存在粘度高的润滑油,导致热交换效率降低。另外,压缩式冷冻机用润滑油是为了润滑冷冻机的可动部分而使用的,因此润滑性能当然也非常重要。

[0007] 特别是由于压缩机内是高温,可保持润滑时必要的油膜的粘度是很重要的。所必需的粘度根据所使用的压缩机的种类、使用条件而不同,通常,在与制冷剂混合之前的润滑油的粘度(运动粘度)优选在 100°C 下为 $1\text{--}50\text{mm}^2/\text{s}$,特别优选 $5\text{--}20\text{mm}^2/\text{s}$ 。粘度比该范围低则油膜变薄,容易引发润滑不良,比该范围高则热交换效率降低。另一方面,在像汽车空调那样设想在寒冷地区使用的情况下,为了确保低温下的启动性,必须保证在低温下润滑油的粘度不会过高,要求流点低和粘度指数高。通常,流点为 -20°C ,优选 -30°C 以下,进一

步优选 -40°C 以下,粘度指数至少为 80 以上,优选 100 以上,进一步优选 120 以上。

[0008] 并且,冷冻机油除制冷剂相容性、低温流动性之外,还要求润滑性或水解稳定性等各种特性。但是,这些冷冻机油的特性容易受制冷剂种类的影响,以往在将通常使用的氟利昂类制冷剂用冷冻机油与天然制冷剂例如二氧化碳制冷剂共同使用时,难以满足所要求的很多特性。

[0009] 人们对适合与天然制冷剂、尤其是二氧化碳制冷剂共同使用的新型冷冻机油进行了开发,发现聚亚烷基二醇 (PAG) 与二氧化碳制冷剂的相容性较高,低温流动性、水解稳定性也优异,因此作为一种二氧化碳制冷剂用冷冻机油的基材受到人们的关注 (例如参照专利文献 1)。

[0010] 但是,上述现有技术的 PAG 类冷冻机油虽然在二氧化碳制冷剂的比例低的组成中显示相容性,但其相容区域并不足够。因此,为了在上述冷冻机油中获得充分的制冷剂相容性,采取了使 PAG 粘度降低的方法,但这种情况下容易发生润滑性或稳定性不充分的恶性循环。

[0011] 专利文献 1:日本特开平 10-46169 号公报

发明内容

[0012] 本发明是在上述状况下实现的,其目的在于提供在天然制冷剂、尤其是在二氧化碳气氛下相容性良好且粘度指数高的压缩式冷冻机用润滑油、以及使用该润滑油的冷冻装置。

[0013] 本发明人为了开发具有上述优选性质的压缩式冷冻机用润滑油进行了深入的研究,结果发现:以具有特定结构的醚类化合物作为主要成分的润滑油可以解决上述课题。

[0014] 即,本发明提供:

[0015] (1) 压缩式冷冻机用润滑油,其特征在于:该润滑油含有聚乙烯基醚类化合物,该聚乙烯基醚类化合物的分子中具有聚亚烷基二醇单元或聚氧亚烷基二醇单元和聚乙烯基醚单元,分子量在 300-3,000 的范围内;

[0016] (2) 压缩式冷冻机用润滑油,其特征在于:该润滑油含有聚乙烯基醚类化合物,该聚乙烯基醚类化合物是在聚合引发剂的存在下使乙烯基醚类化合物聚合得到的,分子量在 300-3,000 的范围内,上述聚合引发剂和乙烯基醚类化合物的至少一方含有亚烷基二醇残基或聚氧亚烷基二醇残基;以及

[0017] (3) 冷冻装置,其特征在于:该冷冻装置包括至少由压缩机、冷凝器、膨胀机构和蒸发器构成的应用天然制冷剂的压缩式制冷剂循环系统,同时使用天然制冷剂和上述式 (1) 或 (2) 所述的压缩式冷冻机用润滑油。

[0018] 附图简述

[0019] 图 1 是本发明的冷冻装置中压缩冷冻机的一个例子的要部纵切面图。

[0020] 符号说明

[0021] 1:外壳

[0022] 2:定子

[0023] 3:马达转子

[0024] 4:旋转轴

[0025] 5:绕线部分

[0026] 6:上部压缩室

[0027] 7:下部压缩室

[0028] 8:消音器

[0029] 9:蓄电池

[0030] 10:吸管

[0031] 实施发明的最佳方式

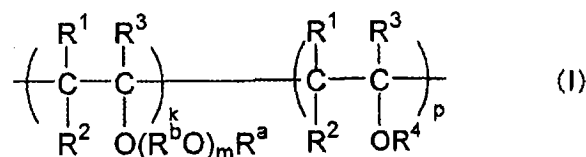
[0032] 本发明的压缩式冷冻机用润滑油(以下可简称为润滑油)具有两种形式,即(1)润滑油 I,其特征在于:该润滑油 I 含有聚乙烯基醚类化合物,该聚乙烯基醚类化合物的分子中具有聚亚烷基二醇单元或聚氧亚烷基二醇单元和聚乙烯基醚单元,分子量在 300-3,000 的范围内;和(2)润滑油 II,其特征在于:该润滑油含有聚乙烯基醚类化合物,该聚乙烯基醚类化合物是在聚合引发剂的存在下使乙烯基醚类化合物聚合得到的,分子量在 300-3,000 的范围内,并且上述聚合引发剂和乙烯基醚类化合物的至少一方含有亚烷基二醇残基或聚氧亚烷基二醇残基。

[0033] 本发明中,满足上述润滑油 I 或 II 的润滑油可列举含有下述聚乙烯基醚类化合物 1-4 的润滑油。

[0034] [聚乙烯基醚类化合物 1]

[0035] 聚乙烯基醚类化合物 1 是具有通式 (I) 所示的构成单元的醚类化合物。

[0036]



[0037] 式中, R^1 、 R^2 和 R^3 分别表示氢原子或碳原子数 1-8 的烃基,它们各自相同或不同, R^b 表示碳原子数 2-4 的二价烃基, R^a 表示氢原子、碳原子数 1-20 的脂族或脂环式烃基、碳原子数 1-20 的可具有取代基的芳基、碳原子数 2-20 的酰基或碳原子数 2-50 的含氧烃基, R^4 表示碳原子数 1-10 的烃基, R^a 、 R^b 和 R^4 有多个时,各自相同或不同, m 的平均值为 1-50, k 为 1-50 的数, p 为 0-50 的数, k 和 p 有多个时,各自为嵌段或者无规,有多个 R^bO 时,多个 R^bO 相同或不同。

[0038] 这里, R^1 - R^3 中的碳原子数 1-8 的烃基具体有:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基的烷基,环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种二甲基环己基等的环烷基,苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、各种二甲基苯基的芳基,苄基、各种苯基乙基、各种甲基苄基的芳基烷基。这些 R^1 、 R^2 和 R^3 分别特别优选为氢原子。

[0039] R^b 所示的碳原子数 2-4 的二价烃基具体有:亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、各种亚丁基等的二价亚烷基。

[0040] 通式 (I) 中的 m 表示 R^bO 的重复数,其平均值为 1-50,优选 2-20,进一步优选 2-10,特别优选 2-5 范围的数。 R^bO 有多个时,多个 R^bO 可以相同或不同。

[0041] k 为 1-50,优选 1-10,进一步优选 1-2,特别优选 1, p 为 0-50,优选 2-25,进一步优选 5-15 的数, k 和 p 有多个时,各自为嵌段或者无规。

[0042] R^a 中,碳原子数 1-20 的脂族或脂环式烃基优选碳原子数 1-10 的烷基或碳原子数 5-10 的环烷基,具体有:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基、环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种丙基环己基、各种二甲基环己基等。

[0043] R^a 中,碳原子数 1-20 的可具有取代基的芳族基团具体有:苯基、各种甲苯基、各种乙基苯基、各种二甲苯基、各种三甲苯基、各种丁基苯基、各种萘基等的芳基,苄基、各种苯基乙基、各种甲基苄基、各种苯基丙基、各种苯基丁基的芳基烷基等。

[0044] R^a 中,碳原子数 2-20 的酰基有:乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基、新戊酰基、苯甲酰基、甲苯酰基等。

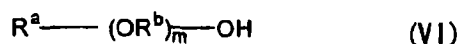
[0045] R^a 中,碳原子数 2-50 的含氧烃基的具体例子有:甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、1,1-二甲氧基丙基、1,2-二甲氧基丙基、乙氧基丙基、(2-甲氧基乙氧基)丙基、(1-甲基-2-甲氧基)丙基等。

[0046] 通式 (I) 中, R^4 所示的碳原子数 1-10 的烃基具体有:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基的烷基,环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种丙基环己基、各种二甲基环己基等的环烷基,苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、各种二甲苯基、各种丙基苯基、各种三甲苯基、各种丁基苯基、各种萘基等的芳基,苄基、各种苯基乙基、各种甲基苄基、各种苯基丙基、各种苯基丁基的芳基烷基等。

[0047] R^1-R^3 、 R^a 、 R^b 和 m 以及 R^1-R^4 各自的每个构成单元可以相同或不同。

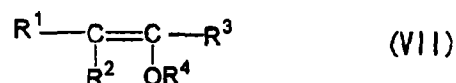
[0048] 该聚乙烯基醚类化合物 1 例如可以以通式 (VI) 所示的亚烷基二醇化合物或聚氧亚烷基二醇化合物作为引发剂,

[0049]



[0050] 使通式 (VII) 所示的乙烯基醚化合物聚合获得。

[0051]



[0052] 上式中, R^a 、 R^b 和 m 以及 R^1-R^4 如上述的说明。

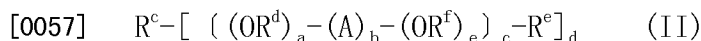
[0053] 具体的亚烷基二醇化合物和聚氧亚烷基二醇化合物有:乙二醇、乙二醇一甲醚、二甘醇、二甘醚一甲醚、三甘醇、三甘醇一甲醚、丙二醇、丙二醇一甲醚、一缩二丙二醇、一缩二丙二醇一甲醚、二缩三丙二醇、二缩三丙二醇一甲醚等的亚烷基二醇,或聚氧亚烷基二醇以及它们的一醚化合物等。

[0054] 通式 (VII) 所示的乙烯基醚类化合物例如有:乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基正丙基醚、乙烯基异丙基醚、乙烯基正丁基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基仲丁基醚、乙烯基叔丁基醚、乙烯基正戊基醚、乙烯基正己基醚等的乙烯基醚类,1-甲氧基丙烯、1-乙氧基丙烯、1-正丙氧基丙烯、1-异丙氧基丙烯、1-正丁氧基丙烯、1-异丁氧基丙烯、1-仲丁氧基丙烯、1-叔丁氧基丙烯、2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯、2-正丙氧基丙烯、2-异丙氧基丙烯、2-正丁氧基丙烯、2-异丁氧基丙烯、2-仲丁氧基丙烯、2-叔丁氧基丙烯等的丙烯类,1-甲

氧基-1-丁烯、1-乙氧基-1-丁烯、1-正丙氧基-1-丁烯、1-异丙氧基-1-丁烯、1-正丁氧基-1-丁烯、1-异丁氧基-1-丁烯、1-仲丁氧基-1-丁烯、1-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-1-丁烯、2-乙氧基-1-丁烯、2-正丙氧基-1-丁烯、2-异丙氧基-1-丁烯、2-正丁氧基-1-丁烯、2-异丁氧基-1-丁烯、2-仲丁氧基-1-丁烯、2-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-2-丁烯、2-乙氧基-2-丁烯、2-正丙氧基-2-丁烯、2-异丙氧基-2-丁烯、2-正丁氧基-2-丁烯、2-异丁氧基-2-丁烯、2-仲丁氧基-2-丁烯、2-叔丁氧基-2-丁烯等的丁烯类。这些乙烯基醚类单体可通过公知的方法制备。

[0055] [聚乙烯基醚类化合物 2]

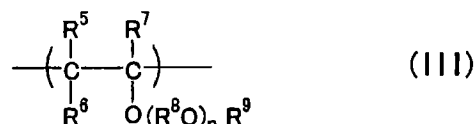
[0056] 聚乙烯基醚类化合物 2 是具有通式 (II) 所示结构的醚类化合物。



[0058] 上述通式 (II) 中, R^c 表示氢原子、碳原子数 1-10 的烷基、碳原子数 2-10 的酰基或具有 2-6 个键合部位的碳原子数 1-10 的烃基, R^d 和 R^e 表示碳原子数 2-4 的亚烷基, a 和 e 的平均值为 0-50, c 为 1-20 的整数, R^e 表示氢原子、碳原子数 1-10 的烷基、碳原子数 1-10 的烷氧基、碳原子数 2-10 的酰基, a 和 / 或 e 为 2 以上时, (OR^d) 和 / 或 (OR^e) 与 (A) 可以是无规也可以是嵌段。

[0059] (A) 由通式 (III) 表示,

[0060]



[0061] 式中, R^5 、 R^6 和 R^7 分别表示氢原子或碳原子数 1-8 的烃基, 它们各自相同或不同, R^8 表示碳原子数 1-10 的二价烃基或碳原子数 2-20 的二价含醚键氧烃基, R^9 表示氢原子、碳原子数 1-20 的烃基, n 是平均值为 0-10 的数, n 有多个时, 每个构成单元可以相同也可以分别不同, R^5 - R^9 的每个构成单元可以相同也可以分别不同, 有多个 R^8O 时, 多个 R^8O 相同或不同,

[0062] b 为 3 以上, d 为 1-6 的整数, a 为 0 时, 构成单元 A 中的任一个 n 表示 1 以上的整数。

[0063] 上述 R^c 和 R^e 中, 碳原子数 1-10 的烷基例如有: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基的烷基, 环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种丙基环己基、各种二甲基环己基等, 碳原子数 2-10 的酰基例如有乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基、新戊酰基、苯甲酰基、甲苯酰基等。

[0064] R^e 中, 碳原子数 1-10 的烷氧基例如有: 甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基等。

[0065] R^c 中, 具有 2-6 个键合部位的碳原子数 1-10 的烃基例如有: 除去了乙二醇、二甘醇、丙二醇、一缩二丙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、二(三羟甲基)丙烷、双甘油、季戊四醇、一缩二季戊四醇、山梨糖醇等多元醇的羟基的残基。

[0066] R^d 所表示的碳原子数 2-4 的亚烷基例如有亚乙基、亚丙基、三亚甲基、各种亚丁基等。

[0067] 通式 (III) 中, R^5-R^7 中的碳原子数 1-8 的烃基例如有: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基等的烷基, 环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种二甲基环己基等的环烷基, 苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、各种二甲基苯基等的芳基, 苄基、各种苯基乙基、各种甲基苄基等的芳基烷基等。这些 R^5 、 R^6 和 R^7 分别特别优选为氢原子。

[0068] R^8 中, 碳原子数 1-10 的二价烃基具体有: 亚甲基、亚乙基、苯基亚乙基、1,2-亚丙基、2-苯基-1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、各种亚丁基、各种亚戊基、各种亚己基、各种亚庚基、各种亚辛基、各种亚壬基、各种亚癸基等的二价脂族基团, 环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、二甲基环己烷、丙基环己烷等的脂环式烃上具有两个键合部位的脂环式基团, 各种亚苯基、各种甲基亚苯基、各种乙基亚苯基、各种二甲基亚苯基、各种亚萘基等的二价芳族烃基, 甲苯、二甲苯、乙基苯等的烷基芳族烃的烷基部分和芳族部分分别具有一价键合部位的烷基芳族基团, 二甲苯、二乙基苯等的多烷基芳族烃的烷基部分具有键合部位的烷基芳族基团等。其中特别优选碳原子数 2-4 的脂族基团。

[0069] R^8 中, 碳原子数 2-20 的二价含醚键氧烃基的具体例子有: 甲氧基亚甲基、甲氧基亚乙基、甲氧基甲基亚乙基、1,1-二甲氧基甲基亚乙基、1,2-二甲氧基甲基亚乙基、乙氧基甲基亚乙基、(2-甲氧基乙氧基) 甲基亚乙基、(1-甲基-2-甲氧基) 甲基亚乙基等。

[0070] R^9 中, 碳原子数 1-20 的烃基具体有: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基等的烷基, 环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种丙基环己基、各种二甲基环己基等的环烷基, 苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、各种二甲基苯基、各种丙基苯基、各种三甲基苯基、各种丁基苯基、各种萘基等的芳基, 苄基、各种苯基乙基、各种甲基苄基、各种苯基丙基、各种苯基丁基等的芳基烷基等。

[0071] 对于上述通式 (II) 所示的聚乙烯基醚类化合物 2, 从作为润滑油的性能的角度考虑, 优选 R^c 为氢原子、 $a=0$ 、 $c=1$ 、 $d=1$ 的化合物, 或者 R^e 为氢原子、 $e=0$ 、 $c=1$ 的化合物; 或者满足上述两者的化合物。

[0072] (A) 中优选 R^5-R^7 均为氢原子, n 的平均值为 0-4, 其中的任意一个 n 为 1 以上, R^8 为碳原子数 2-4 的烃基。

[0073] [聚乙烯基醚类化合物 3]

[0074] 聚乙烯基醚类化合物 3 是具有通式 (IV) 所示结构的醚类化合物。

[0075] $R^c - ((OR^d)_a - (A)_b - (OR^e)_c)_d - R^g$ (IV)

[0076] 通式 (IV) 中, R^c 、 R^d 、 A 、 a 、 b 、 d 和 e 与通式 (II) 相同, R^g 表示氢原子、碳原子数 1-10 的烷基、碳原子数 1-10 的烷氧基、碳原子数 2-10 的酰基或具有 2-6 个键合部位的碳原子数 1-10 的烃基, a 和 / 或 e 为 2 以上时, OR^d 和 / 或 OR^e 与 A 可以是无规也可以是嵌段, a 和 e 均为 0 时, 构成单元 A 中的任意一个 n 表示 1 以上的整数。

[0077] R^f 表示的碳原子数 2-4 的亚烷基例如有亚乙基、亚丙基、三亚甲基、各种亚丁基等。

[0078] R^g 中, 碳原子数 1-10 的烷基、碳原子数 2-10 的酰基和具有 2-6 个键合部位的碳原子数 1-10 的烃基可列举与在上述通式 (II) 中 R^e 的说明中所列举的基团相同的基团。

[0079] R^g 中, 碳原子数 1-10 的烷氧基可列举与在上述通式 (II) 中的 R^e 说明中所列举的基团相同的基团。

[0080] 上述通式 (IV) 所示的聚乙烯基醚类化合物 3 优选 R^e 为氢原子、 $a = 0$ 的化合物； R^g 为氢原子、 $d = 1$ 、 $e = 0$ 的化合物；或者满足它们两者的化合物。

[0081] (A) 中优选 R^5 - R^7 均为氢原子， n 的平均值为 0-4，其中的任意一个为 1 以上， R^8 为碳原子数 2-4 的烃基。

[0082] [聚乙烯基醚类化合物 4]

[0083] 聚乙烯基醚类化合物 4 是具有 (a) 上述通式 (III) 所示构成单元、和 (b) 通式 (V) 所示构成单元的嵌段或无规共聚物。

[0084]

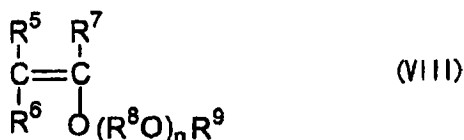


[0085] 式中， R^{10} - R^{13} 分别表示氢原子或碳原子数 1-20 的烃基，它们各自相同或不同， R^{10} - R^{13} 的每个构成单元可以相同也可以分别不同。

[0086] 通式 (V) 中， R^{10} - R^{13} 中的碳原子数 1-20 的烃基可以例举与在上述通式 (III) 中 R^9 说明中所列举的基团相同的基团。

[0087] 该聚乙烯基醚类化合物 4 例如可通过使通式 (VIII) 所示的乙烯基醚类单体

[0088]



[0089] 式中， R^5 - R^9 和 n 与上述相同，

[0090] 与通式 (IX) 所示的具有烯属双键的烃单体共聚来制备，

[0091]



[0092] 式中， R^{10} - R^{13} 与上述相同。

[0093] 上述通式 (VIII) 所示的乙烯基醚类单体例如有：乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基正丙基醚、乙烯基异丙基醚、乙烯基正丁基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基仲丁基醚、乙烯基叔丁基醚、乙烯基正戊基醚、乙烯基正己基醚、乙烯基-2-甲氧基乙基醚、乙烯基-2-乙氧基乙醚、乙烯基-2-甲氧基-1-甲基乙基醚、乙烯基-2-甲氧基-2-甲基醚、乙烯基-3,6-二氧杂庚基醚、乙烯基-3,6,9-三氧杂癸基醚、乙烯基-1,4-二甲基-3,6-二氧杂庚基醚、乙烯基-1,4,7-三甲基-3,6,9-三氧杂癸基醚、乙烯基-2,6-二氧杂-4-庚基醚、乙烯基-2,6,9-三氧杂-4-癸基醚等的乙烯基醚类，1-甲氧基丙烯、1-乙氧基丙烯、1-正丙氧基丙烯、1-异丙氧基丙烯、1-正丁氧基丙烯、1-异丁氧基丙烯、1-仲丁氧基丙烯、1-叔丁氧基丙烯、2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯、2-正丙氧基丙烯、2-异丙氧基丙烯、2-正丁氧基丙烯、2-异丁氧基丙烯、2-仲丁氧基丙烯、2-叔丁氧基丙烯等的丙烯类，1-甲氧基-1-丁烯、1-乙氧基-1-丁烯、1-正丙氧基-1-丁烯、1-异丙氧基-1-丁烯、1-正丁氧基-1-丁烯、1-异丁氧基-1-丁烯、1-仲丁氧基-1-丁烯、1-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-1-丁烯、2-乙氧基-1-丁烯、2-正丙氧基-1-丁烯、2-异丙氧基-1-丁烯、2-正丁氧基-1-丁烯、2-异丁

氧基-1-丁烯、2-仲丁氧基-1-丁烯、2-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-2-丁烯、2-乙氧基-2-丁烯、2-正丙氧基-2-丁烯、2-异丙氧基-2-丁烯、2-正丁氧基-2-丁烯、2-异丁氧基-2-丁烯、2-仲丁氧基-2-丁烯、2-叔丁氧基-2-丁烯等的丁烯类。这些乙烯基醚类单体可通过公知的方法制备。

[0094] 上述通式 (IX) 所示的具有烯属双键的烃单体例如有：乙烯、丙烯、各种丁烯、各种戊烯、各种己烯、各种庚烯、各种辛烯、二异丁烯、三异丁烯、苯乙烯、各种烷基取代的苯乙烯等。

[0095] 本发明中，上述乙烯基醚类化合物 1-4 可通过将对应的乙烯基醚类化合物和根据需要使用具有烯属双键的烃单体进行自由基聚合、阳离子聚合、放射线聚合等来制备。例如对于乙烯基醚类单体，通过使用以下所示方法聚合，可以得到所希望粘度的聚合物。关于聚合的引发，可以使用布朗斯台德酸类、路易斯酸类或有机金属化合物类与水、醇类、酚类、缩醛类或乙烯基醚类和羧酸的加成产物的组合。布朗斯台德酸类例如有：氢氟酸、盐酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、硫酸、三氯乙酸、三氟乙酸等。路易斯酸类例如有三氟化硼、三氯化铝、三溴化铝、四氯化锡、二氯化锌、氯化铁等，这些路易斯酸类中，特别优选三氟化硼。有机金属化合物例如有二乙基氯化铝、乙基氯化铝、二乙基锌等。

[0096] 与它们组合的水、醇类、酚类、缩醛类或乙烯基醚类与羧酸的加成产物可以选择任意物质。这里，醇类例如有：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、各种戊醇、各种己醇、各种庚醇、各种辛醇等碳原子数为 1-20 的饱和脂族醇，烯丙基醇等碳原子数为 3-10 的不饱和脂族醇，乙二醇一甲醚、二甘醇一甲醚、三甘醇一甲醚、丙二醇一甲醚、一缩二丙二醇一甲醚、二缩三丙二醇一甲醚等亚烷基二醇的一醚等。使用乙烯基醚类与羧酸的加成产物时，羧酸例如有：乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、正戊酸、异戊酸、2-甲基丁酸、三甲基乙酸、正己酸、2,2-二甲基丁酸、2-甲基戊酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、庚酸、2-甲基己酸、辛酸、2-乙基己酸、2-正丙基戊酸、正壬酸、3,5,5-三甲基己酸、辛酸、十一碳烷酸等。

[0097] 使用乙烯基醚类与羧酸的加成产物时，乙烯基醚类可以与聚合中使用的醚类相同，也可以不同。该乙烯基醚类与该羧酸的加成产物可通过将两者混合、在 0-100℃左右的温度下反应获得，可以通过蒸馏等分离后用于反应中，也可以无需分离而直接用于反应。

[0098] 在使用水、醇类、酚类时，聚合物的聚合起始端结合氢，在使用缩醛类时，氢或所使用的缩醛类的一个烷氧基脱除。使用乙烯基醚类与羧酸的加成产物时，来自羧酸部分的烷基羰基氧基从乙烯基醚类与羧酸的加成产物中脱除。

[0099] 在使用水、醇类、酚类、缩醛类时，终止端形成缩醛、烯炔或醛。为乙烯基醚类与羧酸的加成产物时，形成半缩醛的羧酸酯。这样得到的聚合物的末端可通过公知的方法变换成所希望的基团。该所希望的基团例如有：饱和的烃、醚、醇、酮、腈、酰胺等残基，优选饱和的烃、醚和醇的残基。

[0100] 通式 (VIII) 所示的乙烯基醚类单体的聚合根据原料或引发剂的种类而不同，可在 -80 至 150℃之间引发，通常可在 -80 至 50℃范围的温度下进行。聚合反应是在反应引发后 10 秒至 10 小时左右终止。关于该聚合反应中分子量的调节，相对于上述通式 (VIII) 所示的乙烯基醚类单体，通过增加水、醇类、酚类、缩醛类和乙烯基醚类与羧酸的加成产物的量来得到平均分子量低的聚合物。

[0101] 通过增加上述布朗斯台德酸类或路易斯酸类的量，可得到平均分子量低的聚合

物。该聚合反应通常在溶剂的存在下进行。关于该溶剂,只要是溶解必需量的反应原料且对反应呈惰性的溶剂即可,没有特别限定,例如可优选使用己烷、苯、甲苯等烃类,以及乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃等醚类的溶剂。该聚合反应可通过加入碱而中止。聚合反应终止后可根据需要实施通常的分离、纯化方法,由此可得到目标聚乙烯基醚类化合物。

[0102] 本发明的润滑油 I 和 II 中分别含有的聚乙烯基醚类化合物优选碳 / 氧摩尔比为 4 以下,该摩尔比超过 4,则与二氧化碳等天然制冷剂的相容性降低。关于该摩尔比的调节,可通过调节原料单体的碳 / 氧摩尔比,制备该摩尔比在上述范围内的聚合物。即,如果碳 / 氧摩尔比大的单体的比例大,则可以得到碳 / 氧摩尔比大的聚合物,如果碳 / 氧摩尔比小的单体的比例大,则可得到碳 / 氧摩尔比小的聚合物。碳 / 氧摩尔比的调节如上述乙烯基醚类单体的聚合方法中所示,也可通过作为引发剂使用的水、醇类、酚类、缩醛类以及乙烯基醚类与羧酸的加成产物、与单体类的组合进行。如果使用碳 / 氧摩尔比比要聚合的单体大的醇类、酚类等作为引发剂,则可以得到碳 / 氧摩尔比比原料单体大的聚合物,而如果使用甲醇或甲氧基乙醇等碳 / 氧摩尔比小的醇类,则可以得到碳 / 氧摩尔比比原料单体小的聚合物。

[0103] 在使乙烯基醚类单体与具有烯属双键的烃单体共聚时,可得到碳 / 氧摩尔比比乙烯基醚类单体的碳 / 氧摩尔比大的聚合物,其比例可通过所使用的具有烯属双键的烃单体的比例或其碳原子数来调节。

[0104] 本发明的压缩式冷冻机用润滑油优选含有 70% 质量以上、更优选 80% 质量以上、进一步优选 90% 质量以上、特别优选 100% 质量上述聚乙烯基醚类化合物。该乙烯基醚化合物可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。对于可以以 30% 质量以下的比例结合使用的聚乙烯基醚类化合物以外的润滑油基油的种类没有特别限定。

[0105] 本发明的润滑油中,与制冷剂混合前的运动粘度在 100℃ 时优选为 1-50mm²/s,特别优选 5-25mm²/s。粘度指数优选为 80 以上,更优选 90 以上,进一步优选 100 以上。

[0106] 并且,本发明的润滑油优选碳 / 氧摩尔比为 4 以下,该摩尔比超过 4,则与二氧化碳的相容性降低。

[0107] 本发明的润滑油中可根据需要适当添加通常使用的各种添加剂,例如以下所例举的耐负荷添加剂、除氯剂、抗氧化剂、金属钝化剂、有机硅等的消泡剂、洗涤分散剂、粘度指数改进剂、脂肪酸等的油性剂、二硫代磷酸锌等抗磨剂、氯化石蜡、硫化合物等的极压剂、防锈剂、抗腐蚀剂、流点降低剂等。

[0108] 上述耐负荷添加剂可以使用一硫化物类、多硫化物类、亚砷类、砷类、硫代亚硫酸酯类、硫化油脂、硫代碳酸酯类、噻吩类、噻唑类、甲磺酸酯类等有机硫化合物类,磷酸单酯类、磷酸二酯类、磷酸三酯类(磷酸三甲苯酯)等磷酸酯类,亚磷酸一酯类、亚磷酸二酯类、亚磷酸三酯类等亚磷酸酯类,硫代磷酸三酯类等硫代磷酸酯类,高级脂肪酸、羟基芳基脂肪酸类、含羧酸多元醇酯类,丙烯酸酯类等脂肪酸酯类,氯化烃类、氯化羧酸衍生物等有机氯类,氟化脂族羧酸类、氟化乙烯树脂、氟化烷基聚硅氧烷类、氟化石墨等有机氟化类,高级醇等醇类,环烷酸盐类(环烷酸铅)、脂肪酸盐类(脂肪酸铅)、硫代磷酸盐类(二烷基二硫代磷酸锌)、硫代氨基甲酸盐类、有机钼化合物、有机锡化合物、有机锗化合物、硼酸酯等金属化合物类。

[0109] 除氯剂有含缩水甘油基醚基的化合物、 α -烯烃氧化物、环氧化脂肪酸一酯类、环

氧化油脂、含有环氧基环烷基的化合物等。抗氧化剂可使用酚类(2,6-二叔丁基-对甲酚)、芳族胺类(α -萘胺)等。金属钝化剂有苯并三唑衍生物等。消泡剂有硅油(二甲基聚硅氧烷)、聚甲基丙烯酸酯类等。洗涤分散剂可使用磺酸盐类、酚盐类、琥珀酸酞亚胺类等。粘度指数改进剂可使用聚甲基丙烯酸酯、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-二烯氢化共聚物等。

[0110] 以润滑油总量为基准,这些添加剂的配合量通常是 0.001-10% 质量左右。

[0111] 本发明的润滑油适合天然制冷剂。天然制冷剂有二氧化碳制冷剂、氨制冷剂、烃制冷剂。

[0112] 烃制冷剂可以使用异丁烷、正丁烷、丙烷或将它们混合所得者。

[0113] 本发明的润滑油与二氧化碳制冷剂的相容性优异,同时润滑性能优异,因此特别适合作为二氧化碳压缩式制冷剂循环系统的润滑油。

[0114] 本发明中也可以使用上述各天然制冷剂的混合制冷剂、上述天然制冷剂与 HFC 制冷剂、含氟醚类制冷剂、二甲醚等非含氟的醚类制冷剂的混合制冷剂。

[0115] 本发明的冷冻装置包含压缩式制冷剂循环系统,该循环系统至少以压缩机、冷凝器、膨胀机构(膨胀阀等)和蒸发器,或者压缩机、冷凝器、膨胀机构、干燥器和蒸发器作为必须的构成,同时优选使用二氧化碳等天然制冷剂与作为润滑油(冷冻机油)的上述本发明的润滑油。

[0116] 这里,干燥器中优选填充含有细孔径为 $3.5 \text{ \AA}$ 以下沸石的干燥剂。该沸石可以是天然沸石或合成沸石。

[0117] 本发明中,如果使用上述干燥剂,则无需吸收冷冻循环中的制冷剂,可以有效除去水分,同时抑制干燥剂本身劣化导致的粉末化,因此无需担心由于粉末化而产生的管路阻塞或侵入到压缩机滑动部分导致的异常磨损等,可以使冷冻装置长时间稳定运转。

[0118] 本发明的冷冻装置构成了作为上述冷冻装置的冷冻循环的循环系统,是压缩机与电动机覆盖在一个罩子中形成的内部高压型或内部低压型的密闭式压缩机,或者压缩机的驱动部分位于外部的开放式压缩机、半密闭式压缩机、密封马达式压缩机。

[0119] 上述任何形式均优选电动机(马达)定子的绕线是芯线(磁线等)用玻璃化转变温度为 130°C 以上的瓷漆包覆,或者将瓷漆包线用玻璃化转变温度为 50°C 以上的清漆固定。该瓷漆包覆优选为聚酯酞亚胺、聚酞亚胺、聚酞胺或聚酞胺酞亚胺等的单层或多层。特别是使玻璃化转变温度低的置于下层、玻璃化转变温度高的置于上层层合的瓷漆包覆,其耐水性、耐软化性、耐溶胀性优异,机械强度、刚性、绝缘性也高,实用价值高。

[0120] 本发明的冷冻装置中,马达部分的电绝缘材料——绝缘膜优选含有玻璃化转变温度在 60°C 以上的结晶性塑料膜。特别优选该结晶性塑料膜中低聚物的含量为 5% 质量以下。

[0121] 上述玻璃化转变温度在 60°C 以上的结晶性塑料例如有:聚醚腈、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯硫、聚醚醚酮、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酞胺酞亚胺或聚酞亚胺。

[0122] 上述马达的绝缘膜可含有上述结晶性塑料膜的单层,还可以制成在玻璃化转变温度低的膜上被覆玻璃化转变温度高的塑料层形成的复合膜。

[0123] 本发明的冷冻装置中,可以在压缩机内部设置防震用橡胶材料,此时,防震用橡胶

材料优选使用选自丙烯腈-丁二烯橡胶 (NBR)、乙烯-丙烯-二烯类橡胶 (EPDM、EPM)、氢化丙烯腈-丁二烯橡胶 (HNBR)、有机硅橡胶和氟橡胶 (FKM) 的材料,特别优选橡胶溶胀率在 10% 质量以下的材料。

[0124] 本发明的冷冻装置中,压缩机内部可以设置各种有机材料(例如导线包覆材料、绑扎线、瓷漆包线、绝缘膜等)。此时,该有机材料优选使用其拉伸强度降低率为 20% 以下的材料。

[0125] 本发明的冷冻装置中,优选压缩机内的垫片的溶胀率为 20% 以下。

[0126] 本发明的冷冻装置的具体例子有密闭涡旋式压缩机、密闭摆动式压缩机、密闭往复式压缩机、密闭旋转式压缩机等。这里,根据附图对密闭旋转式压缩机的一个例子进行说明。

[0127] 图 1 是本发明的冷冻装置的一种——密闭双旋转式压缩机的一个例子的要部纵切面图,在可贮油的密闭容器外壳 1 内,在上部装有马达部分(电动机部分),在下部装有压缩机部分。马达部分含有定子 2 和马达转子(转子)3,马达转子 3 上嵌有旋转轴 4。定子 2 的绕线部分 5 的芯线通常用瓷漆包线包覆,并且在该定子 2 的芯部分和绕线部分之间插有电绝缘膜。压缩机部分包含上部压缩室 6 和下部压缩室 7 两个压缩室。

[0128] 该压缩机中,压缩的制冷剂气体从上下压缩室 6、7 以 180 度的相位差交互喷出。压缩室中,圆筒状的旋转活塞由嵌入到内部的曲柄驱动,与汽缸壁面的一个点接触,进行偏芯旋转。叶片通过弹簧挤压,尖端总是与旋转活塞接触地进行往复运动。这里,旋转活塞进行偏芯旋转,则被叶片分隔的两个空间的一方容积减少,制冷剂气体被压缩。压力达到规定值,则设于轴承凸缘面上的阀打开,制冷剂气体向外部喷出。

[0129] 开放式压缩机有汽车空调,半密闭式压缩机有高速多气缸压缩机,密闭马达式压缩机有氨压缩机。

[0130] 实施例

[0131] 下面通过实施例进一步详细说明本发明,本发明并不受以下实施例的任何限定。

[0132] 催化剂制备例 1

[0133] 在 SUS316L 制的 2L 容积的高压釜中加入 6g 镍硅藻土催化剂(日挥化学社制备,商品名 N113)和 300g 异辛烷。将高压釜内进行氮置换,接着进行氢置换,然后升温,使氢压达到 3.0MPaG,在 140℃ 保持 30 分钟后冷却至室温。将高压釜内进行氮置换,然后向高压釜内加入 10g 乙缩醛,再次氮置换,接着进行氢置换,升温,使氢压为 3.0MPaG。在 130℃ 下保持 30 分钟,然后冷却至室温。通过升温,高压釜内的压力升高,而乙缩醛由于反应,可见氢压力降低。压力降低至 3.0MPaG 以下时补充氢,使其达到 3.0MPaG。冷却至室温后减压,然后将高压釜内进行氮置换,然后减压。

[0134] 制备例 1

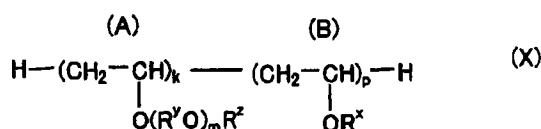
[0135] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、30.0g ($2.50 \times 10^{-1} \text{mol}$) 二甘醇一甲醚和 0.296g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 3 小时 35 分钟加入 216.3g (3.00mol) 乙基乙烯基醚。由于反应而发热,因此将烧瓶浸泡到冰水浴中,使反应液保持在 25℃。然后将反应液转移至 1L 分液漏斗中,用 50ml 5% 质量氢氧化钠水溶液、接着用 100ml 蒸馏水洗涤 6 次,然后用旋转蒸发器在减压下除去溶剂和轻质成分,得到 235.1g 粗产物。

[0136] 该粗产物的运动粘度在 40℃ 下为 $79.97 \text{mm}^2/\text{s}$, 100℃ 下为 $9.380 \text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0137] 接着,打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜,滗析除去液体层,然后加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换,然后进行氢置换,升温,使氢压为 3.0MPaG。在 160℃下保持 3 小时,然后冷却至室温。通过升温,高压釜内的压力升高,而由于反应的进行可以确认氢压力降低。氢压力降低时,适时加入氢,使高压釜内为 3.0MPaG。将高压釜内进行氮置换,然后减压,回收反应液,过滤,除去催化剂。

[0138] 用旋转蒸发器在减压下处理滤液,除去溶剂和轻质成分,得到基油 1。产量为 88.5g。由所加成分推定的基油 1 的理论结构为下式 (X) 中 (A) $R^y = CH_2CH_2$ 、 $m = 2$ 、 $R^z = CH_3$, (B) $R^x = CH_2CH_3$, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = 1/11, $k+p = 12$ (平均值),分子量的计算值为 940。碳/氧的摩尔比为 3.64。

[0139]



[0140] 制备例 2

[0141] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、25.0g ($1.69 \times 10^{-1} \text{mol}$) 一缩二丙二醇一甲醚和 0.200g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 3 小时加入 133.8g (1.86mol) 乙基乙烯基醚。

[0142] 然后与制备例 1 同样地得到 151.8g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40℃下为 $86.24 \text{mm}^2/\text{s}$, 100℃下为 $9.620 \text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0143] 接着,打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜,滗析除去液体层,然后加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换,然后进行氢置换,与制备例 1 同样地得到基油 2。

[0144] 产量为 92.4g。由所加成分推定的基油 2 的理论结构为式 (X) 中 (A) $R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m = 2$ 、 $R^z = CH_3$, (B) $R^x = CH_2CH_3$, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = 1/10, $k+p = 11$ (平均值),分子量的计算值为 896。碳/氧的摩尔比为 3.77。

[0145] 制备例 3

[0146] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 甲苯、25.0g ($1.52 \times 10^{-1} \text{mol}$) 三甘醇一甲醚和 0.180g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 2 小时 25 分钟加入 158.0g (2.19mol) 乙基乙烯基醚。

[0147] 然后与制备例 1 同样地得到 174.7g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40℃下为 $81.98 \text{mm}^2/\text{s}$, 100℃下为 $9.679 \text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0148] 接着,打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜,滗析除去液体层,加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换,然后进行氢置换,与制备例 1 同样地得到基油 3。

[0149] 产量为 93.0g。由所加成分推定的基油 3 的理论结构为式 (X) 中 (A) $R^y = CH_2CH_2$ 、 $m = 3$ 、 $R^z = CH_3$, (B) $R^x = CH_2CH_3$, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = 1/13.4, $k+p = 14.4$ (平均值),分子量的计算值为 1,157。碳/氧的摩尔比为 3.60。

[0150] 制备例 4

[0151] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、51.6g ($2.50 \times 10^{-1} \text{mol}$) 二缩三丙

二醇一甲醚和 0.296g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 3 小时 10 分钟加入 198.4g (2.75mol) 乙基乙烯基醚。与制备例 1 同样地得到 241.7g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40℃ 下为 83.13mm²/s, 100℃ 下为 9.755mm²/s。

[0152] 接着, 打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜, 滗析除去液体层, 加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换, 然后进行氢置换, 与制备例 1 同样地得到基油 4。

[0153] 产量为 92.6g。由所加成分推定的基油 4 的理论结构为式 (X) 中 (A)R^y = CH(CH₃)CH₂、m = 3、R^z = CH₃, (B)R^x = CH₂CH₃, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = 1/10, k+p = 11 (平均值), 分子量的计算值为 954。碳 / 氧的摩尔比为 3.71。

[0154] 制备例 5

[0155] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 43g 甲苯、6.09g (8.00 × 10⁻²mol) 2-甲氧基乙醇和 0.095g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 3 小时 35 分钟加入 102.1g (1.00mol) 甲氧基乙基乙烯基醚。由于反应而发热, 因此将烧瓶浸泡到冰水浴中, 使反应液保持在 25℃。反应结束后将反应液转移至 1L 分液漏斗中, 加入 10% 质量氢氧化钠水溶液, 直至反应液呈碱性。然后将反应液转移至 1L 茄形烧瓶中, 加入离子交换树脂进行搅拌, 制成中性。使用旋转蒸发器、减压下将该液体除去溶剂、水分和轻质成分, 得到 106.4g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40℃ 下为 78.53mm²/s, 100℃ 下为 12.34mm²/s。

[0156] 接着, 打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜, 滗析除去液体层, 加入 300g 异辛烷、50g 2-甲氧基乙醇和 68g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换, 然后进行氢置换, 升温, 使氢压为 3.0MPaG。

[0157] 在 160℃ 下保持 3 小时, 然后冷却至室温。由于升温, 高压釜内的压力升高, 而由于反应的进行, 可见氢压力的降低。

[0158] 氢压力降低时适时加入氢, 使高压釜内为 3.0MPaG。将高压釜内进行氮置换后减压, 回收并过滤反应液, 除去催化剂。

[0159] 将滤液通过旋转蒸发器在减压下进行处理, 除去溶剂和轻质成分, 得到基油 5。产量为 57.3g。由所加成分推定的基油 5 的理论结构为式 (X) 中 (A)R^y = CH₂CH₂、m = 1、R^z = CH₃, (B)p = 0、k = 12.5 (平均值), 分子量的计算值为 1,277。碳 / 氧的摩尔比为 2.50。

[0160] 制备例 6

[0161] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、50.0g (1.85 × 10⁻¹mol) 聚丙二醇一甲醚 (平均分子量约为 270) 和 0.224g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 1 小时 50 分钟加入 122.8g (1.70mol) 乙基乙烯基醚。与制备例 1 同样地得到 167.7g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40℃ 下为 67.23mm²/s, 100℃ 下为 8.991mm²/s。

[0162] 接着, 打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜, 滗析除去液体层, 加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换, 然后进行氢置换, 与制备例 1 同样地得到基油 6。

[0163] 产量为 92.9g。由所加成分推定的基油 6 的理论结构为式 (X) 中 (A)R^y = CH(CH₃)CH₂、m = 4.1 (平均值)、R^z = CH₃, (B)R^x = CH₂CH₃, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = 1/8.2, k+p = 9.2 (平均值), 分子量的计算值为 888。碳 / 氧的摩尔比为 3.62。

[0164] 制备例 7

[0165] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、55.0g ($1.72 \times 10^{-1} \text{mol}$) 聚丙二醇一甲醚 (平均分子量约为 320) 和 0.202g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 1 小时 50 分钟加入 123.0g (1.71mol) 乙基乙烯基醚。与制备例 1 同样地得到 172.6g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40°C 下为 $81.59 \text{mm}^2/\text{s}$, 100°C 下为 $10.50 \text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0166] 接着, 打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜, 滗析除去液体层, 加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换, 然后进行氢置换, 与制备例 1 同样地得到基油 7。

[0167] 产量为 93.3g。由所加成分推定的基油 7 的理论结构为式 (X) 中 (A) $\text{R}^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $m = 5.0$ (平均值)、 $\text{R}^z = \text{CH}_3$, (B) $\text{R}^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = $1/8.9$, $k+p = 9.9$ (平均值), 分子量的计算值为 991。碳/氧的摩尔比为 3.60。

[0168] 制备例 8

[0169] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、70.0g ($1.79 \times 10^{-1} \text{mol}$) 聚丙二醇一甲醚 (平均分子量约为 390) 和 0.218g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 1 小时 35 分钟加入 106.2g (1.47mol) 乙基乙烯基醚。与制备例 1 同样地得到 168.8g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40°C 下为 $59.08 \text{mm}^2/\text{s}$, 100°C 下为 $8.930 \text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0170] 接着, 打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜, 滗析除去液体层, 加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换, 然后进行氢置换, 与制备例 1 同样地得到基油 8。

[0171] 产量为 92.9g。由所加成分推定的基油 8 的理论结构为式 (X) 中 (A) $\text{R}^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $m = 6.2$ (平均值)、 $\text{R}^z = \text{CH}_3$, (B) $\text{R}^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = $1/7.2$, $k+p = 8.2$ (平均值), 分子量的计算值为 938。碳/氧的摩尔比为 3.50。

[0172] 制备例 9

[0173] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、70.0g ($1.59 \times 10^{-1} \text{mol}$) 聚丙二醇一甲醚 (平均分子量约为 440) 和 0.189g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 1 小时 30 分钟加入 103.6g (1.47mol) 乙基乙烯基醚。与制备例 1 同样地得到 167.2g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40°C 下为 $75.63 \text{mm}^2/\text{s}$, 100°C 下为 $10.75 \text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0174] 接着, 打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜, 滗析除去液体层, 加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换, 然后进行氢置换, 与制备例 1 同样地得到基油 9。

[0175] 产量为 93.0g。由所加成分推定的基油 9 的理论结构为式 (X) 中 (A) $\text{R}^y = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $m = 7.0$ (平均值)、 $\text{R}^z = \text{CH}_3$, (B) $\text{R}^x = \text{CH}_2\text{CH}_3$, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = $1/8.2$, $k+p = 9.2$ (平均值), 分子量的计算值为 1,056。碳/氧的摩尔比为 3.51。

[0176] 制备例 10

[0177] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.6g 异辛烷、30.9g ($1.50 \times 10^{-1} \text{mol}$) 二缩三丙二醇一甲醚和 0.178g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 1 小时 44 分钟加入 162.3g (2.25mol) 乙基乙烯基醚。与制备例 1 同样地得到 189.4g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40°C 下为 $257.3 \text{mm}^2/\text{s}$, 100°C 下为 $20.03 \text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0178] 接着, 打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜, 滗析除去液体层, 加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换, 然后进行氢置换, 与制备例 1

同样地得到基油 10。

[0179] 产量为 93.1g。由所加成分推定的基油 10 的理论结构为式 (X) 中 (A) $R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m = 3$ 、 $R^z = CH_3$, (B) $R^x = CH_2CH_3$, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = 1/14, $k+p = 15$ (平均值), 分子量的计算值为 1,242。碳 / 氧的摩尔比为 3.78。

[0180] 制备例 11

[0181] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、60.6g ($1.35 \times 10^{-1} \text{mol}$) 聚丙二醇一甲醚 (平均分子量约为 450) 和 0.166g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 1 小时 20 分钟加入 121.2g (1.68mol) 乙基乙烯基醚。与制备例 1 同样地得到 177.6g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40℃ 下为 $138.2 \text{mm}^2/\text{s}$, 100℃ 下为 $15.61 \text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0182] 接着, 打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜, 滗析除去液体层, 加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换, 然后进行氢置换, 与制备例 1 同样地得到基油 11。

[0183] 产量为 93.7g。由所加成分推定的基油 11 的理论结构为式 (X) 中 (A) $R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m = 7.2$ (平均值)、 $R^z = CH_3$, (B) $R^x = CH_2CH_3$, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = 1/11.4, $k+p = 12.4$ (平均值), 分子量的计算值为 1,298。碳 / 氧的摩尔比为 3.58。

[0184] 制备例 12

[0185] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、76.6g ($1.20 \times 10^{-1} \text{mol}$) 聚丙二醇一甲醚 (平均分子量约为 640) 和 0.148g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 1 小时 10 分钟加入 108.2g (1.50mol) 乙基乙烯基醚。与制备例 1 同样地得到 180.7g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40℃ 下为 $152.1 \text{mm}^2/\text{s}$, 100℃ 下为 $18.36 \text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0186] 接着, 打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜, 滗析除去液体层, 加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换, 然后进行氢置换, 与制备例 1 同样地得到基油 12。

[0187] 产量为 94.9g。由所加成分推定的基油 12 的理论结构为式 (X) 中 (A) $R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m = 10.5$ (平均值)、 $R^z = CH_3$, (B) $R^x = CH_2CH_3$, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = 1/11.5, $k+p = 12.5$ (平均值), 分子量的计算值为 1,497。碳 / 氧的摩尔比为 3.50。

[0188] 制备例 13

[0189] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、112.9g ($1.23 \times 10^{-1} \text{mol}$) 聚丙二醇一甲醚 (平均分子量约为 915) 和 0.148g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 50 分钟加入 72.1g (1.00mol) 乙基乙烯基醚。与制备例 1 同样地得到 178.6g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40℃ 下为 $121.8 \text{mm}^2/\text{s}$, 100℃ 下为 $18.54 \text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0190] 接着, 打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜, 滗析除去液体层, 加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换, 然后进行氢置换, 与制备例 1 同样地得到基油 13。

[0191] 产量为 95.4g。由所加成分推定的基油 13 的理论结构为式 (X) 中 (A) $R^y = CH(CH_3)CH_2$ 、 $m = 15.0$ (平均值)、 $R^z = CH_3$, (B) $R^x = CH_2CH_3$, (A)/(B) 摩尔比 (k/p) = 1/7.1, $k+p = 8.1$ (平均值), 分子量的计算值为 1,441。碳 / 氧的摩尔比为 3.31。

[0192] 制备例 14

[0193] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 异辛烷、149.2g ($1.19 \times 10^{-1} \text{mol}$) 聚丙二醇

一甲醚（平均分子量约为 1250）和 0.148g 三氟化硼二乙醚络合物。接着，一边将反应液温度保持在 25℃，一边用 50 分钟加入 36.1g (0.50mol) 乙基乙烯基醚。与制备例 1 同样地得到 179.4g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40℃下为 121.5mm²/s, 100℃下为 20.88mm²/s。

[0194] 接着，打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜，滗析除去液体层，加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换，然后进行氢置换，与制备例 1 同样地得到基油 14。

[0195] 产量为 96.2g。由所加成分推定的基油 14 的理论结构为式 (X) 中 (A) R^y = CH(CH₃)CH₂、m = 21.0 (平均值)、R^z = CH₃、(B) R^x = CH₂CH₃、(A)/(B) 摩尔比 (k/p) = 1/3.2, k+p = 4.2 (平均值)，分子量的计算值为 1,508。碳/氧的摩尔比为 3.13。

[0196] 制备例 15

[0197] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 60.5g 四氢呋喃、25.5g (2.45×10⁻¹mol) 新戊二醇和 0.579g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 2 小时 35 分钟加入 176.7g (2.45mol) 乙基乙烯基醚。由于反应而发热，因此将烧瓶浸泡到冰水浴中，使反应液保持在 25℃。然后向反应液中加入 50ml 5% 质量氢氧化钠水溶液，中止反应，然后加入 100g 异辛烷，用旋转蒸发器在减压下除去反应溶剂四氢呋喃。接着将反应液转移至 1L 分液漏斗中，除去下层，用 100ml 蒸馏水洗涤 4 次，然后用旋转蒸发器在减压下除去溶剂和轻质成分，得到 155.8g 粗产物。该粗产物的运动粘度在 40℃下为 95.17mm²/s, 100℃下为 9.868mm²/s。

[0198] 接着，打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜，滗析除去液体层，加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换，然后进行氢置换，与制备例 1 同样地得到基油 15。

[0199] 产量为 88.9g。由所加成分推定的基油 10 的理论结构为式 (II) 式 (III) 中 R^c = CH₂C(CH₃)₂CH₂、R^d = CHCH₂、R^e = R⁵ = R⁶ = R⁷ = H、n = 0、R⁹ = CH₂CH₃、一个分子中的 b 的总值为 8 (平均值)、a = 1、c = 1、d = 2，分子量的计算值为 737。

[0200] 碳/氧的摩尔比为 4.10。

[0201] 实施例 16

[0202] 向 1L 玻璃制的可分式烧瓶中加入 50.6g 异辛烷、13.8g (3.00×10⁻¹mol) 乙醇和 0.355g 三氟化硼二乙醚络合物。接着用 3 小时加入 216.3g (3.00mol) 乙基乙烯基醚。由于反应而发热，因此将烧瓶浸泡到冰水浴中，使反应液保持在 25℃。加完所有的单体，再继续搅拌 20 分钟，然后加入 19.6g (3.16×10⁻¹mol) 乙二醇，搅拌 5 分钟。

[0203] 使用旋转蒸发器馏去溶剂和脱除的乙醇，然后向反应液中加入 50g 异辛烷，转移至 2L 洗涤槽中，用 200ml 3% 质量氢氧化钠水溶液、接着用 200ml 蒸馏水洗涤 6 次。将该洗涤液用旋转蒸发器、在减压下除去溶剂和轻质成分，得到 207.8g 粗产物。

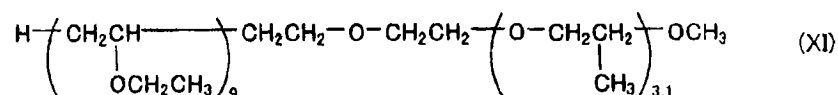
[0204] 接着，打开装有在催化剂制备例 1 中制备的催化剂的高压釜，滗析除去液体层，加入 300g 异辛烷和 100g 上述粗产物。将高压釜内进行氮置换，然后进行氢置换，升温，使氢压为 3.0MPaG。在 160℃下保持 6 小时，然后冷却至室温。由于升温，高压釜内的压力升高，而由于反应的进行可以确认氢压力降低。氢压力降低时，适时加入氢，使高压釜内为 3.0MPaG。将高压釜内进行氮置换，然后减压，回收并过滤反应液，除去催化剂。

[0205] 用旋转蒸发器在减压下处理滤液，除去溶剂和轻质成分，得到 92.3g 末端具有羟基的聚乙烯基醚粗产物。

[0206] 向 30ml 茄形烧瓶中加入 0.80g 氢化钠（油性，60-72%），用己烷洗涤，除去油分，加入 73.8g 上述的末端具有羟基的聚乙烯基醚粗产物。在添加的同时可见起泡，氢化钠溶解。将该溶液转移至 200ml 高压釜中，加入 30ml 三甘醇二甲醚和 23.2g ($4.00 \times 10^{-1} \text{mol}$) 氧化丙烯，升温。在 110℃ 下保持 8 小时，然后冷却至室温。由于升温，高压釜内的压力升高，而由于反应的进行可见压力降低。

[0207] 向 300ml 茄形烧瓶中加入 5.20g 氢化钠（油性，60-72%），用己烷洗涤，除去油分，然后加入 40ml 三甘醇二甲醚和上述聚合液。在添加聚合液的同时可见起泡。接着用 2 小时 30 分钟加入 28.4g ($2.00 \times 10^{-1} \text{mol}$) 甲基碘。加完所有的甲基碘，再继续搅拌 3 小时，然后加入少量乙醇，确认没有起泡后加入 60ml 异辛烷，转移至 500ml 的分液漏斗中。用 60ml 纯水洗涤 10 次，用旋转蒸发器减压下除去溶剂，得到基油 16，产量为 93.2g。由加入成分和最终产物的产量推定的基油 16 的平均理论结构式是式 (XI)，分子量的计算值为 932。碳/氧摩尔比为 3.57。

[0208]



[0209] 实施例 1-16 和比较例 1、2

[0210] 实施例 1-16 分别使用制备例 1-16 中得到的基油 1-16，比较例 1 使用市场销售的聚亚烷基二醇 (PAG 油) [出光兴产 (株) 制备，商品名 Daphne Hermetic Oil PS]，比较例 2 使用市场销售的聚亚烷基二醇 (PAG 油) [出光兴产 (株) 制备，商品名 Daphne Hermetic Oil PZ100S]。

[0211] 分别测定运动粘度 (40℃、100℃)、粘度指数、流点和相容性。结果如表 1 和表 2 所示。

[0212] 各性能按下述方法进行测定、评价。

[0213] (1) 运动粘度

[0214] 按照 JIS K2283，测定样品油在 100℃ 的运动粘度和 40℃ 的运动粘度。

[0215] (2) 粘度指数

[0216] 按照 JIS K2283，由所得的上述运动粘度求出粘度指数。

[0217] (3) 流点

[0218] 按照 JIS K2269 测定。

[0219] (4) 与制冷剂的相容性测试

[0220] 使用二氧化碳作为制冷剂，按照 JIS-K-2211 “冷冻机油”的“与制冷剂的相容性的测试方法”，对各样品油的制冷剂相容性进行评价。更具体地说，向制冷剂中配合各种样品油，使各种样品油分别为 10、20、30% 质量，由 -50℃ 缓慢升温至 20℃，测定分离或白浊时的温度。表 1 中，“20 <”表示在 20℃ 下未见分离或白浊。

[0221] 表 1

[0222]

	润滑油	运动粘度 mm^2/s		粘度 指数	流点 ($^{\circ}\text{C}$)	相容性 ($^{\circ}\text{C}$)		
		在 40°C	在 100°C			油 10% 质量	油 20% 质量	油 30% 质量
实施例 1	基油 1	65.27	8.758	107	-40.0	11.2	17.1	17.1
实施例 2	基油 2	73.17	9.352	104	-37.5	8.6	13.5	20 <
实施例 3	基油 3	69.91	9.351	111	-40.0	5.5	9.6	20 <
实施例 4	基油 4	71.51	9.433	109	-40.0	5.2	10.6	20 <
实施例 5	基油 5	69.99	11.47	158	-47.5	4.0	8.8	20 <
实施例 6	基油 6	61.16	8.955	123	-40.0	0.2	5.7	20 <
实施例 7	基油 7	75.09	10.46	124	-45.0	-7.0	-8.0	20 <
实施例 8	基油 8	58.52	9.359	141	-47.5	-11.8	-5.0	6.7
实施例 9	基油 9	71.75	10.92	142	-42.5	-24.5	-10.1	20 <
实施例 15	基油 15	92.81	10.37	92	-32.5	4.2	11.9	20 <
实施例 16	基油 16	71.43	9.513	111	-37.5	5.6	10.2	20 <
比较例 1	市售油 1	47.49	10.41	215	-52.5	分离	分离	分离

[0223] 表 2

[0224]

	润滑油	运动粘度 mm^2/s		粘度 指数	流点 ($^{\circ}\text{C}$)	相容性 ($^{\circ}\text{C}$)		
		在 40°C	在 100°C			油 10% 质量	油 20% 质量	油 30% 质量
实施例 10	基油 10	234.6	20.10	99	-27.5	6.0	20 <	20 <
实施例 11	基油 11	135.9	16.29	128	-37.5	分离	20 <	20 <
实施例 12	基油 12	151.6	19.10	143	-35.0	-50	-50	20 <
实施例 13	基油 13	118.5	18.54	176	-45.0	分离	-49.0	-40.3

实施例 14	基油 14	96.17	17.10	194	-42.5	分离	-50.0	-50.0
比较例 2	市售油 2	104.9	20.10	217	-42.5	分离	分离	分离

[0225] 表 1 中,在实施例和比较例中显示 100℃下的运动粘度为 10mm/s 左右的基油物性值。实施例 1-9、15、16 的本发明的基油与比较例 1 的 PAG 油相比,均相容性良好。本发明的这些基油特别适合汽车空调用润滑油。

[0226] 表 2 中,在实施例和比较例中显示 100℃的运动粘度为 20mm/s 左右的基油的物性值。实施例 10-14 的本发明的基油与比较例 2 的 PAG 油相比,均相容性良好。本发明的这些基油特别适合陈列柜或自动销售机以及热水器用润滑油。

[0227] 产业实用性

[0228] 本发明的润滑油与作为制冷剂的天然制冷剂的相容性优异,同时润滑性能优异,因此可用作天然制冷剂用压缩式冷冻机的润滑油。本发明的润滑油还可用作二氧化碳类制冷剂天然制冷剂的混合制冷剂用压缩式冷冻机的润滑油。

[0229] 为改善与制冷剂的相容性,可以混合在其它压缩式冷冻机用润滑油例如酯化合物、聚碳酸酯化合物、矿物油、烷基苯、聚 α -烯烃等中利用。

[0230] 本发明的冷冻装置可使用天然制冷剂,使用本发明的润滑油,有效用作压缩式冷冻机的冷冻系统、空调系统、汽车空调系统、陈列柜、热水机、自动销售机、冰箱等压气机式的压缩式冷冻机。

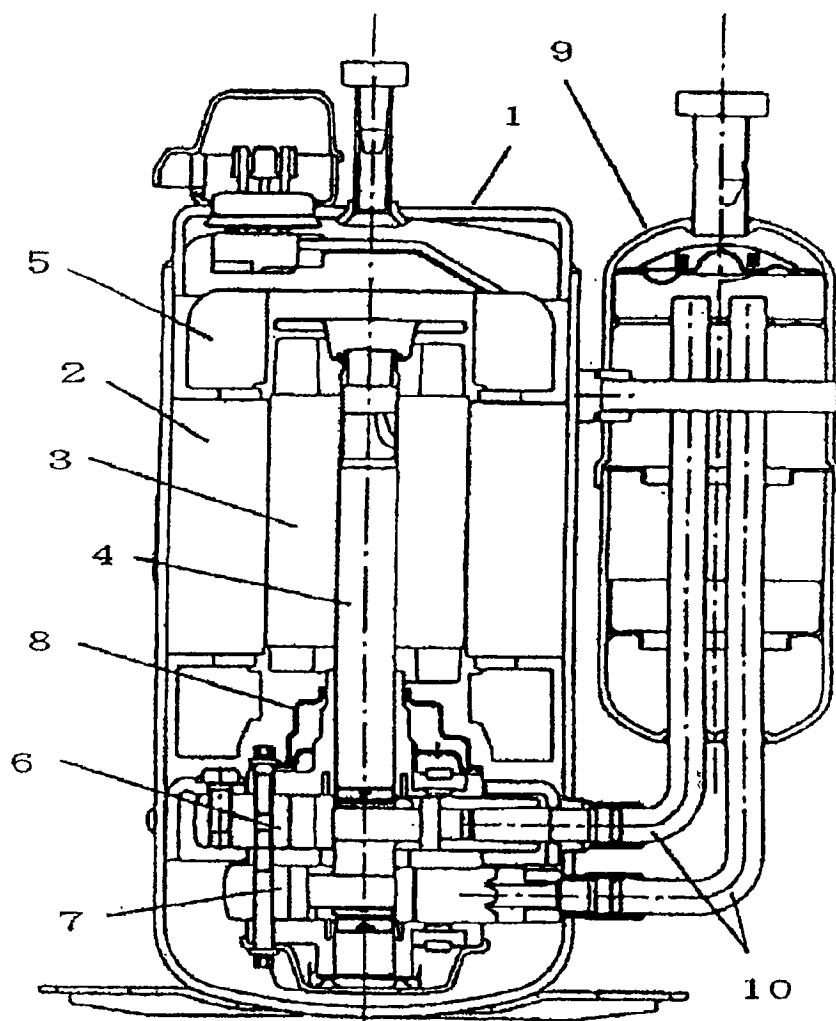


图 1