

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10M 105/32 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410091413.1

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100344738C

[22] 申请日 2004.11.22

[21] 申请号 200410091413.1

[30] 优先权

[32] 2003.11.21 [33] JP [31] 2003-392763

[73] 专利权人 日本油脂株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 山田宗宏 静延彦 目见田道政
宫下弘子

[56] 参考文献

WO 97/23585A1 1997.7.3

EP 0498152A 1992.8.12

US 5833876A 1998.11.10

CN 1315492A 2001.10.3

WO93/24585A1 1993.12.9

US 5021179A 1991.6.4

审查员 张 艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

冷冻机用润滑油组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种不易结晶，具有优良的低温稳定性、润滑性、与无氯氟里昂制冷剂共存下的稳定性以及无氯氟里昂制冷剂的相溶性的冷冻机用润滑油组合物。它是一种以由混合醇和混合羧酸形成的酯为主成分的冷冻机用润滑油组合物，该混合醇含有 65 ~ 99.95 摩尔%的季戊四醇和 0.05 ~ 35 摩尔%的二季戊四醇，该混合酸含有 25 ~ 55 摩尔%的碳原子数为 5 ~ 8 的一元酸和 45 ~ 75 摩尔%的异壬酸，该组合物的羟值小于等于 5.0mg KOH/g，酸值小于等于 0.05mg KOH/g。

1. 冷冻机用润滑油组合物, 以由混合醇和混合羧酸形成的混合酯为主成分, 其特征在于, 所述混合醇含有 65~99.95 摩尔%的季戊四醇和 0.05~35 摩尔%的季戊四醇, 所述混合羧酸含有 25~55 摩尔%的碳原子数 5~8 的一元羧酸和 45~75 摩尔%的异壬酸, 所述组合物的羟值小于等于 5.0mg KOH/g, 酸值小于等于 0.05mg KOH/g,

所述混合酯由满足下述关系式的所述混合醇和所述混合羧酸反应而得,

$$1.09 \leq \frac{\{\sum[A \times B] - [C \times D]\}}{E} \leq 1.33 \quad (1)$$

A: 混合羧酸中的羧酸的主链碳原子数,

B: A 项的羧酸的摩尔分率,

C: 混合羧酸中的具有支链结构的羧酸的最长支链的碳原子数,

D: 具有最长支链的羧酸的摩尔分率,

E: 混合醇的平均元数。

2. 如权利要求 1 所述的冷冻机用润滑油组合物, 其特征在于, 40℃时的运动粘度为 30~150mm²/s。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的冷冻机用润滑油组合物, 其特征在于, 所述异壬酸含 88.50~99.95 摩尔%的 3,5,5-三甲基己酸。

4. 权利要求 1~3 中任一项所述的冷冻机用润滑油组合物用于无氯氟里昂制冷剂的用途。

5. 冷冻机工作流体, 其含有权利要求 1~3 中任一项所述的冷冻机用润滑油组合物和无氯氟里昂制冷剂。

6. 使用权利要求 5 所述的冷冻机工作流体的具有压缩机、冷凝器、膨胀机构及蒸发器的制冷剂压缩式冷冻装置。

冷冻机用润滑油组合物

技术领域

本发明涉及冷冻机用润滑油组合物，具体而言，涉及以多元醇酯为主要成分，具有优良的低温稳定性、润滑性、与无氯氟里昂制冷剂的共存稳定性、以及优异的与无氯氟里昂制冷剂的相溶性的无氯氟里昂制冷剂用冷冻机用润滑油组合物，含有该润滑油组合物的冷冻机工作流体，以及使用该冷冻机工作流体的冷冻装置。

背景技术

含氯的氟里昂制冷剂，一直以来用于室内空调、套装空调等空调器，家用冷藏冷冻箱等低温装置，工业用冷冻机，以及混合式汽车、电动车等汽车空调。但近年来，由于臭氧层破坏等问题，含氯氟里昂制冷剂越来越多地被 1,1,1,2-四氟乙烷 (R-134a)、五氟乙烷 (R-125)、二氟甲烷 (R-32) 这些混合溶剂等无氯氟里昂制冷剂取代。由此，人们提出了具有与无氯氟里昂的良好相溶性的以多元醇酯为基油的各种冷冻机油。

为确保上述机器的稳定性，冷冻机油除需具有与上述无氯氟里昂制冷剂的相溶性之外，还需有润滑性、热稳定性、耐水解性、低温流动性等各种性能。其中，考虑到耐水解性和与无氯氟里昂的相溶性，实际应用中，使用由 α 位或 β 位具有甲基支链或乙基支链的羧酸和季戊四醇形成的耐热性好的受阻酯。例如，专利文献 1（日本特开平 10-8084 号公报）中揭示了以季戊四醇与 2-乙基己酸和 3,5,5-三甲基己酸的混合脂肪酸形成的酯为主成分的冷冻机油，改善了高温下的稳定性。而专利文献 2（日本特开平 5-209181 号公报）则揭示了使用季戊四醇、二季戊四醇以及三季戊四醇的酯，并揭示了酯油的粘性及其与氟里昂的相溶性。专利文献 3（日本特开平 6-330061 号公报）中则揭示了以季戊四醇与碳原子数 6~8 的直链或支链脂肪酸和 3,5,5-三甲基己酸的混合脂肪酸形成的酯为主成分的冷冻机油，改善了与制冷剂的

相容性和电绝缘性。专利文献4（日本特开平10-158215号公报）揭示了润滑性及与制冷剂的相容性得到了改善的由含3,5,5-三甲基己酸以及3,5,5-三甲基己酸之外的侧链有烷基的总碳原子数为9的饱和脂肪酸的脂肪酸混合物与多元醇形成的酯。

一方面，在一般的制冷循环中，冷冻机用润滑油与制冷剂一起在部分循环内循环，以致处于高温区域和低温区域内。而上述受阻酯，特别是专利文献1~4所述的混合酯，能满足在该高温区域内工作的压缩机所要求的高耐热性。而另一方面，在低温区域下，由压缩机排出的冷冻机用润滑油会有部分残留。特别是当冷冻机用润滑油长期残留在低温区域内时，就会出现结晶，降低冷冻循环中的制冷剂的循环量，导致冷却效果不好等问题。因此，从冷冻装置的可靠性方面看，对即使长期处于低温下也无析出的高稳定性冷冻机用润滑油的开发就变得极其重要。而专利文献1~4中所述的由多元醇和特定羧酸组合而得的混合酯均未对保证长期的低温稳定性作充分研究。因此，不能防止低温区域下出现结晶的情况，缺乏长期稳定性。

发明内容

本发明旨在提供不易结晶，即，具有优良的低温稳定性的冷冻机用润滑油组合物。本发明的另一目的是提供一种高粘度冷冻机用润滑油组合物，该组合物与无氯氟里昂制冷剂具有良好的相容性，且具有良好的低温区域下的长期稳定性。

本发明人等人对冷冻机用润滑油组合物的低温稳定性及其与无氯氟里昂制冷剂的相容性进行了深入探讨，将各种多元醇与结构各异的各种羧酸构成的混合酸组合，进行分子设计。结果发现，含特定比率的季戊四醇和二季戊四醇的混合醇与含特定量的异壬酸的混合羧酸反应而得的酯能解决上述问题，从而完成本发明。并且，本发明人等人发现，在上述酯的分子设计时，着眼于主链（直链羧酸和支链羧酸均可）长度和支链羧酸的最长支链的长度构成混合羧酸，使该混合羧酸组成与混合醇的组成满足一定的定量关系，就能得到具有优异的长期低温稳定性和与无氯氟里昂制冷剂的相容性的酯类。

本发明的冷冻机用润滑油组合物以由混合醇和混合酸形成的混合

酯为主成分, 该混合醇含有 65~99.95 摩尔%的季戊四醇和 0.05~35% 的二期戊四醇, 该混合酸含有 25~55 摩尔%的碳原子数为 5~8 的一元酸和 45~75 摩尔%的异壬酸, 该组合物的羟值小于等于 5.0mg KOH / g, 且酸值小于等于 0.05mg KOH / g。

在优选实施方式中, 上述混合酯由满足下述关系式的上述混合醇和上述混合羧酸的反应而得。

$$1.09 \leq \frac{\{\sum[A \times B] - [C \times D]\}}{E} \leq 1.33 \quad (1)$$

其中, A 为混合羧酸中的羧酸的主链碳原子数; B 为 A 项的羧酸的摩尔分率; C 为混合羧酸中的羧酸的最长支链的碳原子数; D 为有最长支链的羧酸的摩尔分率; E 为混合醇的平均元数。

在优选实施方式中, 40℃时的运动粘度为 30~150mm² / s。

在优选实施方式中, 上述异壬酸含 88.50~99.95 摩尔%的 3,5,5-三甲基己酸。

在优选实施方式中, 使用无氯氟里昂制冷剂。

本发明的冷冻机工作流体包括上述冷冻机用润滑油组合物和无氯氟里昂制冷剂。

本发明的制冷剂压缩式冷冻装置具备压缩机、冷凝器、膨胀机构, 使用上述冷冻工作流体。

本发明的冷冻机用润滑油组合物在低温区域即使经过较长时间也不会析出结晶, 具有优异的低温稳定性。并且具有优异的作为冷冻机用润滑油组合物所必需的润滑性、与无氯氟里昂制冷剂共存的稳定性(屏蔽管试验)以及无氯氟里昂制冷剂的相溶性。因此, 本发明的冷冻机用润滑油组合物可有效地用于采用无氯氟里昂制冷剂的冷冻机用润滑油, 或与无氯氟里昂制冷剂混合的冷冻机工作流体。

具体实施方式

本发明人等人发现, 含特定比率的季戊四醇和二期戊四醇的混合醇, 与含特定量的异壬酸以及根据需要添加的其它羧酸的混合羧酸反应而得的酯, 具有优异的低温稳定性。

下面, 对本发明组合物中所含的混合酯、含该混合酯的冷冻机用

润滑油组合物、含该组合物的冷冻机工作流体、以及使用该冷冻机工作流体的制冷剂压缩式冷冻装置进行说明。

混合酯

本发明的冷冻机用润滑油组合物中所含的混合酯是由含 65～99.95 摩尔%的季戊四醇和 0.05～35%的季戊四醇的混合醇与含 25～55 摩尔%的碳原子数为 5～8 的一元酸和 45～75 摩尔%的异壬酸的混合酸反应而得。

在上述反应中，为得到具有更优异的长期低温稳定性的混合酯，特别优选为所用混合醇与混合羧酸以满足下述关系式的反应而得。

$$1.09 \leq \frac{\{\sum [A \times B] - [C \times D]\}}{E} \leq 1.33 \quad (1)$$

其中，A 为混合羧酸中的羧酸的主链碳原子数，B 为 A 项的羧酸的摩尔分率；C 为混合羧酸中的羧酸最长支链的碳原子数；D 为有最长支链的羧酸的摩尔分率；E 为混合醇的平均元数。本发明人等人发现，该酯中所含具有分支结构的羧酸中的具有最长支链的羧酸对酯的低温稳定性影响很大，与之相比，具有较短支链的羧酸对酯的低温稳定性影响几乎可忽略不计。因此，通过对酯进行分子设计，使其能满足上式，就能提供长期低温稳定性更优异的酯。

上式中“A”所定义的“混合羧酸中的羧酸的主链碳原子数”是指，除支链结构中的碳原子数之外的羧酸中的碳原子数。例如，以碳原子数为 8 的直链羧酸的辛酸为例，羧酸主链碳原子数为 8，而以有支链结构的碳原子数为 8 的羧酸的 2-乙基己酸为例，羧酸的主链碳原子数则需减去支链乙基的碳原子数 2，即，主链碳原子数为 6。

上式中“B”所定义的“A 项的羧酸的摩尔分率”是指，当以混合羧酸的总摩尔数为 1 时，具有该项 A 所定义的主链碳原子数的羧酸的摩尔数。

上式中“C”所定义的“混合羧酸中的羧酸的最长支链的碳原子数”是指，混合羧酸中所含的具有支链结构的羧酸的最长支链的碳原子数。例如，当为 2-乙基己酸和 3,5,5-三甲基己酸的混合羧酸时，最长支链的碳原子数是来自于乙基的碳原子数 2。

上式中“D”所定义的“有最长支链的羧酸的摩尔分率”是指，当

以混合羧酸的总摩尔数为 1 时, 具有该最长支链的羧酸的摩尔数。

上式中的“E”所定义的“混合醇的平均元数”是指, 混合醇中所含各醇的羟基数(元数)与以混合醇的总摩尔数为 1 时的各醇的摩尔数值的乘积的总和。例如, 75 摩尔%的季戊四醇(4 元)和 25 摩尔%的二季戊四醇(6 元)组成的混合醇的平均元数为 $4 \times 0.75 + 6 \times 0.25 = 4.5$ 。

作为上述混合酯的原料的混合醇, 如上所述, 含有季戊四醇和第二季戊四醇。混合醇中的季戊四醇含量为 65~99.95 摩尔%, 优选为 70~99.95 摩尔%, 更优选为 75~99.95 摩尔%。而第二季戊四醇的含量为 0.05~35 摩尔%, 优选为 0.05~30 摩尔%, 更优选为 0.05~25 摩尔%。当混合醇中的季戊四醇的含量在 65 摩尔%以上时, 在粘性、低温流动性、以及无氯氟里昂制冷剂的相溶性等方面均能维持较高水平, 而在 99.95 摩尔%以下时, 就能满足长期低温稳定性。而当混合醇中的第二季戊四醇的含量在 0.05 摩尔%以上时, 能满足长期低温稳定性, 在 35 摩尔%以下时, 能抑制与无氯氟里昂制冷剂相溶性的降低及粘性增加。

作为上述混合酯的原料的混合羧酸为碳原子数 5~8 的一元酸和异壬酸。混合羧酸中碳原子数 5~8 的一元酸的含量为 25~55 摩尔%, 优选为 30~55 摩尔%, 更优选为 33~55 摩尔%, 进一步优选为 35~50 摩尔%。混合羧酸中的异壬酸含量为 45~75 摩尔%, 优选为 45~70 摩尔%, 更优选为 45~67 摩尔%, 进一步优选为 50~65 摩尔%。当混合羧酸中的异壬酸含量为 45~75 摩尔%时, 能得到具有优异的长期低温稳定性和与无氯氟里昂制冷剂的相溶性的混合酯。

作为碳原子数 5~8 的一元酸, 可以举出戊酸、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、己酸、2-甲基戊酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、2-乙基丁酸、3-乙基丁酸、庚酸、2-甲基己酸、3-甲基己酸、4-甲基己酸、5-甲基己酸、2,2-二甲基戊酸、2-乙基戊酸、3-乙基戊酸、2-乙基己酸、2-甲基庚酸、3-甲基庚酸、4-甲基庚酸、5-甲基庚酸、6-甲基庚酸、2,2-二甲基己酸、3,5-二甲基己酸等。为使所得润滑油具有良好的润滑性和抗水解稳定性, 并且耐腐蚀, 优选为 2-乙基己酸。上述碳原子数 5~8 的一元酸可单独使用, 也可两个及其以上组合使用。

异壬酸可举出 2,5,5-三甲基己酸、3,5,5-三甲基己酸、4,5,5-三甲基己酸、2,2,4,4-四甲基戊酸、2-乙基-4,4-二甲基戊酸、6,6-二甲基庚酸、

4-乙基-2-甲基己酸、2-甲基辛酸、2-乙基庚酸等。优选为 2,5,5-三甲基己酸、3,5,5-三甲基己酸、4,5,5-三甲基己酸及 6,6-二甲基庚酸，更优选为 3,5,5-三甲基己酸。上述异壬酸可单独使用，也可两个及其以上组合使用。

当异壬酸含 3,5,5-三甲基己酸时，所得润滑油组合物具有优异的与氟里昂的相溶性和低温区域下的长期稳定性。因此，优选为异壬酸中含 88.50~99.95 摩尔%、更优选为含有 90.0~99.5 摩尔%、进一步优选为含 92.0~99.0 摩尔%的 3,5,5-三甲基己酸。

通过使上述满足季戊四醇和季戊四醇混合量的多元醇，与具有支链结构的异壬酸及碳原子数为 5~8 的一元酸组合，就可得到低温稳定性和与无氯氟里昂制冷剂的相容性优异的酯。更优选为，例如，由上述范围内所选羧酸求出上述式 (1) 的分子值，设定满足上述式 (1) 的数值范围的分母平均元数，在上述季戊四醇和季戊四醇混合比例范围内，确定季戊四醇和季戊四醇的量，以达成平均元数。通过这种设计，就能得到具有更优异的长期低温稳定性、润滑性、与无氯氟里昂制冷剂共存下的稳定性、以及与无氯氟里昂制冷剂的相溶性的混合酯。

本发明所用混合酯，可由通常的酯化反应或酯交换反应得到。上述混合醇和混合羧酸的比例优选调整为：使所得混合酯的羟值小于等于 5.0mg KOH / g，且酸值小于等于 0.05mg KOH / g。

具体而言，本发明所用混合酯可由如下方式得到。首先，相对于混合醇的 1 当量羟基，混合 1.0~1.5 当量的羧酸，优选为 1.05~1.3 当量，根据需要加入催化剂。使该混合物在氮气环境下，在 220~260℃ 下反应 3~15 小时，在羟值达到 3.0mg KOH / g 以下时，减压除去过剩的羧酸。然后用碱脱酸，再单独或组合进行用活性白土、酸性白土以及合成吸附剂进行的吸附处理、流动 (streaming) 等操作。

冷冻机用润滑油组合物

本发明的冷冻机用润滑油组合物含有作为主要成分的上述混合酯，根据需要，还可含有混合酯之外的其它酯、添加剂等制得。“主成分”的具体量以冷冻机用润滑油组合物总量为基准，含有 50 重量%以上，优选为 70 重量%以上，更优选为 90 重量%以上。

上述混合酯之外的其它酯，可以举出例如，选自季戊四醇、二季戊四醇、及2~8元且碳原子数为5~15的新戊多醇，如新戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇，三羟甲基乙烷、三羟乙基乙烷、三羟甲基丙烷、三季戊四醇、双季戊四醇中的至少1种醇与上述碳原子数为5~9的一元羧酸形成的酯。

添加剂可举出例如如酚类抗氧化剂，苯并三唑、噻二唑、二硫代氨基甲酸盐等金属惰性剂、环氧化合物、碳酰亚胺等酸捕捉剂，磷类极压添加剂等，所含比例可为任意比例。

本发明的冷冻机用润滑油组合物的羟值小于等于5.0mg KOH / g，优选为小于等于3.0mg KOH / g，更优选为小于等于2.0mg KOH / g，进一步优选为小于等于1.0mg KOH / g。当羟值在5.0mg KOH / g以下时，上述组合物的固有体电阻率不会下降，可得到充分的电绝缘性。因此，在使用上述组合物的机器中，不会产生使用作有机材料的密封剂溶解等不良影响。也不必担心对所含添加剂造成不良影响。

本发明的冷冻机用润滑油组合物的酸值为小于等于0.05mg KOH / g，优选为小于等于0.03mg KOH / g，更优选为小于等于0.01mg KOH / g。当酸值在0.05mg KOH / g以下时，被金属腐蚀的几率很小，且具有优异的耐水解性。

本发明对冷冻机用润滑油组合物的运动粘度无特殊限制。而考虑到润滑性、与氟里昂的相溶性、冷冻机的启动性及节能等观点，优选为40℃下的运动粘度为30~150mm² / s。特别是当上述润滑油组合物用于室内空调、套装空调等空调器，低温装置，产业用冷冻机，及混合式汽车、电动车等汽车空调用压缩机时，考虑到运转效率，优选为55~140mm² / s、更优选为60~130mm² / s。

本发明的冷冻机用润滑油基油，在低温区域也有优异的长期稳定性，且具有优异的与氟里昂的相溶性、耐热性，而在用于空调器、汽车空调等的压缩机时，具有比现有冷冻基油润滑油更高的运转效率。特别是由于本发明的冷冻机用润滑油基油具有优异的与无氯氟里昂的相溶性，因此能用作有效的无氯氟里昂制冷剂用润滑油。

冷冻机工作流体

本发明的冷冻机工作流体含有上述冷冻机用润滑油组合物和无氯

氟里昂制冷剂。对冷冻机用润滑油组合物和无氯氟里昂制冷剂的配比无特殊限制，但优选为，以质量比计，为 10:90~90:10 的比例。无氯氟里昂制冷剂的配比若高于上述范围，会导致所得冷冻机工作流体的粘度下降，以致润滑性差。如低于该范围，所得冷冻机工作流体用于机器时，会导致冷冻效率下降。

无氯氟里昂制冷剂可举出例如，1,1,1,2-四氟乙烷 (R-134a)、五氟乙烷 (R-125)、二氟乙烷 (R-125)、三氟乙烷 (R-23)、1,1,2,2-四氟乙烷 (R-134)、1,1,1-三氟乙烷 (R-143a)、1,1-二氟乙烷 (R-152a) 等。它们既可单独用作制冷剂，也可两种及以上混合使用。

上述混合制冷剂可选用市售的例如，R-407C(R-134a / R-125 / R-32=52 / 25 / 23 重量%)、R-410A(R-125 / R-32=50 / 50 重量%)、R-404A(R-125 / R-143a / R-134a=44 / 52 / 4 重量%)、R-407E(R-134a / R-125 / R-32=60 / 15 / 25 重量%)、R-410B(R-32 / R-125=45 / 55 重量%)等。特别优选至少含有 R-134 及 R-32 其中的 1 种的混合溶剂。

制冷剂压缩式冷冻装置

本发明的制冷剂压缩式冷冻装置具有压缩机、冷凝器、膨胀机构和蒸发器，冷冻装置内的制冷剂，也即上述冷冻机工作流体在如上所述机构构成的装置内循环。该冷冻装置还含有干燥器。这类冷冻装置可以举出例如室内空调、套装空调等空调机；低温装置、工业用冷冻机、以及混合式汽车、电动车等汽车空调。

下面，根据实施例具体说明本发明。

下面阐述了本实施例及比较例制造的酯的试验方法。

运动粘度及粘度指数：根据 JISK-2283，使用 Cannon-Fenske 粘度计，在 40℃ 及 100℃ 下测定运动粘度，算出粘度指数。

酸值：根据 JIS K-2101 测定；

羟值：根据 JIS K-0070 测定；

色度：根据 JOCS 2.2.1.4-1986 测定；

体电阻率：根据 JIS K-2101，测定 25℃ 时的体电阻率 ($T\Omega\cdot m$)；

流动点：根据 JIS K-2269 测定

长期低温试验：将 400g 含水量调至 1000ppm 以下的样品放入不锈钢制方缸中，在 -20℃ 的低温库中放置 1000 小时，目测是否结晶析出。

二相分离温度：将 0.6g 样品（酯）、2.4g 制冷剂 R-134a 和 R-407 封入用装有干冰的乙醇浴冷却的厚壁 Pyrex（注册商标）管（全长 300 mm，外径 10mm，内径 6mm）中，以 1℃ / 分的速度升温或冷却，目测而得的高温和低温下的二相分离温度在 -40℃ ~ +80℃ 的范围内。

屏蔽管试验：在玻璃管中封入 10g 含水量预先调至 200ppm 以下的样品、5g 氟里昂 R-410A 及 10mm 长的铁、铜及铝质金属片各 1 片，然后密闭。然后在 175℃ 的温度下加热 14 天，测定除去金属片后的含氟里昂的样品的酸值及色度（APHA）。

Falex 试验瓶磨损试验：根据 ASTM D-2670，向样品中以 150mL / 分的速率吹入 R-134a，进行 Falex 磨损试验。样品温度设为 100℃，在 150 磅的载荷下进行 1 分钟试运转，然后，在 250 磅的载荷下运转 2 小时，测定运转结束后的磨损量。

实施例 1：酯的调制

在容积 1 升的 4 个口分别插有温度计、氮气导入管、搅拌机和冷却管的四口瓶中，加入表 1 所示的混合醇和混合羧酸，并使混合醇的羟基和混合羧酸的羧基的当量比为 1:1 的比例，在氮气流下，在 220℃ 的温度下，一面蒸馏除去反应生成的水，一面在常压下反应。在反应中监测羟值，当羟值降至 2.0mg KOH / g 以下时，停止反应。然后在 1~5kPa 的减压下汽提，用 1 小时除去未反应羧酸。在所得反应混合物中加入氢氧化钾水溶液进行水洗。水洗重复 5 次，直至排出水的 pH 值为中性。再将所得酯层在 100℃、1kPa 的条件下进行减压脱水，分别添加酸性白土及硅-铝类吸附剂进行吸附处理，以达到酯生成的理论量，即 1.0 重量%。吸附处理温度、压力及吸附处理时间分别为 100℃、1kPa 及 3 小时。再进行过滤而得到酯（酯 A）。对上述所得酯 A，利用上述方法在 40℃ 及 100℃ 下测定运动粘度和粘度指数，结果如表 1 所示。

实施例 2~6

除使用表 1 所示的混合醇和混合羧酸之外，进行与实施例 1 相同的操作，得到酯（酯 B~F）。对所得各酯利用上述方法在 40℃ 及 100℃ 下测定运动粘度和粘度指数，结果如表 1 所示。

比较例 1~5

除使用表 1 所示的混合醇和混合羧酸以外，进行与实施例 1 相同

的操作, 得到酯 (酯 G~K)。对所得各酯利用上述方法在 40℃ 及 100℃ 下测定运动粘度和粘度指数, 结果如表 1 所示。

表 1

		混合醇*1 (摩尔%)	混合羧酸 (摩尔%)	式(1) 的值	酯	运动粘度 (mm ² / S)		粘度 指数
						40℃	100℃	
实 施 例	1	PE(69.5) diPE(30.5)	戊酸 (10) 2-乙基己酸 (39) 3,5,5-三甲基己酸 (51)	1.11	A	106.9	11.14	87
	2	PE(81.4) diPE(18.6)	2-乙基己酸 (48) 3,5,5-三甲基己酸 (50) 2,5,5-三甲基己酸 (2)	1.15	B	90.54	10.02	89
	3	PE(88.2) diPE(11.8)	2-甲基己酸 (5) 2-乙基己酸 (42) 3,5,5-三甲基己酸 (52) 4,5,5-三甲基己酸 (1)	1.22	C	79.76	9.127	87
	4	PE(97.2) diPE(2.8)	2-乙基己酸 (44) 3,5,5-三甲基己酸 (56)	1.26	D	75.82	8.831	87
	5	PE(99.4) diPE(0.6)	2-乙基己酸 (38) 3,5,5-三甲基己酸 (61) 6,6-二甲基庚酸 (1)	1.31	E	76.84	8.812	84
	6	PE(99.5) diPE(0.5)	2-乙基己酸 (49) 3,5,5-三甲基己酸 (50) 2,2,4,4-四甲基戊酸 (1)	1.25	F	68.12	8.142	84
比 较 例	1	PE (100)	2-乙基己酸 (31) 3,5,5-三甲基己酸 (69)	1.35	G	81.95	9.312	87
	2	PE (100)	2-乙基己酸 (100)	1.00	H	44.58	6.264	83
	3	PE (100)	3,5,5-三甲基己酸 (100)	1.25	I	114.2	11.35	83
	4	diPE(100)	2-乙基己酸 (50) 3,5,5-三甲基己酸 (50)	0.83	J	243	19.15	88
	5	NPG(100)	2-乙基己酸 (100)	2.00	K	7.481	2.045	48

*1...PE: 季戊四醇, diPE: 二季戊四醇

实施例 7: 润滑油基油的调制

将上述酯 A 用作润滑油基油 (基油 1)。对所得基油 1 利用上述方法测定其在 40℃ 及 100℃ 下的运动粘度和粘度指数、酸值、羟值、色度、体积电阻率、流动点、二相分离温度及 Falex 试验瓶摩擦量。再进行长期低温试验和屏蔽管试验。结果如表 2 所示。

实施例 8~14

将上述实施例及比较例所得酯 B~F、H 和 K 按照表 2 所示比例混

合调制成润滑油基油（基油 2~8）。对各基油进行与实施例 1 相同的试验。结果如表 2 所示。

比较例 6~8

将上述比较例所得酯 G、I 和 J 按照表 2 所示比例混合调制成润滑油基油（基油 9~11）。对各基油进行与实施例 1 相同的试验。结果如表 2 所示。

表 2

	酯含量 (重量%)	基油	酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)	运动粘度 (mm ² /s)		粘度 指数	色泽 (APHA)	体电 阻率 (TΩ·m)	流动点 (℃)	长期低温 试验*1 (有无结晶)	二相分离温度						屏蔽管试验		Falex 试验
					40℃	100℃						R-134a		R-407C		色泽 (APHA)	酸值 (mgKOH/g)			
												低温 (℃)	高温 (℃)	低温 (℃)	高温 (℃)					
实 施 例	7	A(100)	1	0.01	0.4	106.9	11.14	87	6.2	-32.5	○	-10	80<	5	48	88	0.12	7		
	8	B(100)	2	0.01	1	90.54	10.02	89	5.4	-35.0	○	-10	80<	7	58	74	0.08	8		
	9	C(100)	3	0.01	- 0.5	79.76	9.127	87	5.1	-37.5	○	-16	80<	3	66	60	0.10	9		
	10	D(100)	4	0.01	0.8	75.82	8.831	87	4.3	-37.5	○	-18	80<	-11	80<	55	0.10	9		
	11	E(100)	5	0.01	0.7	76.84	8.812	84	3.2	-37.5	○	-17	80<	-13	80<	49	0.08	10		
	12	F(100)	6	0.01	0.2	68.12	8.142	84	2.9	-40.0	○	-18	80<	-12	80<	47	0.09	11		
	13	F(93) K(7)	7	0.01	0.6	56.24	7.387	90	2.7	-40.0<	○	-21	80<	-14	80<	45	0.14	12		
	14	F(50) H(25) K(25)	8	0.01	0.3	30.87	5.126	91	2.0	-40.0<	○	-30	80<	-10	80<	41	0.07	13		
	6	G(100)	9	0.01	0.6	78.36	9.057	87	2.1	-37.5	×	-19	80<	-15	80<	68	0.06	13		
	7	G(20) J(80)	10	0.01	0.6	175.1	16.31	88	6.5	-32.5	○	3	80<	× ²	× ²	99	0.16	9		
	8	G(7) I(90) J(3)	11	0.01	0.6	111.6	11.31	84	2.5	-25.0	×	-19	80<	-60	80<	63	0.12	10		
	比 较 例																			

*1: -20°C下保持 1000 小时。无析出物时用○表示, 有析出物时用×表示

*2: 不溶解

根据表 2 所示结果可知, 实施例的润滑油基油(基油 1~8)在长期低温试验中也不产生析出物, 具有优异的稳定性。并且, 这些基油 1~8 还能满足流动点低; 从二相分离温度开始, 与氟里昂制冷剂的相溶性优异; 屏蔽管试验中的热氧化劣化小; 及其它冷冻机用润滑油基油应有的性能, 因此是一种优异的基油。反之, 比较例 6 和 8 的润滑油基油(基油 9 和 11)在长期低温试验中会产生析出物, 低温稳定性差。比较例 7 的润滑油基油(基油 10)尽管在长期低温试验中没有析出物, 但低温侧的二相分离温度高, 与氟里昂制冷剂的相溶性差, 屏蔽管试验后的色度也很高, 所以耐用性较差。

产业实用性

本发明的冷冻机用润滑油组合物的低温稳定性优异。并且与氟里昂, 特别是无氯氟里昂具有良好的相溶性, 因此, 特别适于用作采用无氯氟里昂溶剂的冷冻机用润滑油或该组合物与无氯氟里昂制冷剂混合而得的冷冻机用工作流体。本发明的冷冻机用润滑油组合物及含有该润滑油和无氯氟里昂制冷剂的冷冻机工作流体, 具体可用于室内空调、套装空调等空调机; 低温装置; 工业用冷冻机; 以及混合式汽车、电动车等汽车空调的压缩机。