



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **309330**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 10 M 171/00, C 09 K 5/04

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19952377	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1993.12.07, PCT/US93/11894
(22) Inng. dag	1995.06.15	(85) Videreføringsdag	1995.06.15
(24) Løpedag	1993.12.07	(30) Prioritet	1992.12.17, US, 992412
(41) Alm. tilgj.	1995.06.15		
(45) Meddelt dato	2001.01.15		

(71) Patenthaver	Exxon Chemical Patents Inc, P.O. Box 710, Linden, NJ 07036, US
(72) Oppfinner	Martin Anthony Krevalis Jr., Baton Rouge, LA, US Richard Henry Schlosberg, Baton Rouge, LA, US Carolyn Boggus Duncan, Baton Rouge, LA, US
(74) Fullmektig	Lars Brevig - Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo

(54) **Benevnelse** Driftsfluid-kjølesammensetning inneholdende trifluoretan

(56) **Anførte publikasjoner** EP A 498152, EP 475751

(57) **Sammendrag**

Fluide kjølesammensetninger omfattende 1,1,1-trifluoretan-kjølemiddel og enten en neopentylglykolester av 3,5,5-trimetylheksansyre eller en trimetylolpropanester av en blanding av 65 vekt-% 3,5,5,-trimetylheksansyre, 22,2 vekt-% n-heptansyre og 12,8 vekt-% metylheksansyre. Estrene utviser egnede viskositetsområder og blandbarhet med kjølemidlet over et bredt sammensetningsområde.

Foreliggende oppfinnelse vedrører driftsfluid-kjølesammensetninger. Mer spesielt angår oppfinnelsen fluide kjølesammensetninger omfattende blandinger av 1,1,1-trifluoretan (CH_3CF_3) som det eneste kjølemidlet og et visst polyester-smøremiddel som har en egnet viskositet og som er blandbart med kjølemidlet ved lave temperaturer.

5

Kjølesystemer av den mekaniske damprekompresjonstypen, inkludert kjøleskap, fryser, varmpumper, luftkondisjoneringssystemer og lignende, er velkjent. I slike anordninger fordampes et kjølemiddel med egnet kokepunkt ved lavt trykk og tar samtidig varme fra den omgivende sonen. Den resulterende damp blir deretter komprimert og ført til en kondensator hvor den kondenseres og avgir varme til en annen sone. Kondensatet returneres deretter gjennom en ekspansjonsventil til evaporatoren og fullfører dermed syklusen.

Det er kjent at for tiden benyttede kjølemidler som inneholder klor, slik som diklordifluormetan, vil bli erstattet av klorfrie kjølemiddelfluider på grunn av den skadelige effekten av de klorerte materialene på det atmosfæriske ozonlaget. Tetrafluor-
15 etanisomerer og spesielt "Refrigerant 134a", som er 1,1,1,2-tetrafluoretan, anses nå som ønskelige fluider for bruk i kjølesystemer. Et annet slikt kjølemiddel er 1,1,1-trifluoretan.

20 Kjølefluider må ha et smøremiddel som er kompatibelt og blandbart med kjølemidlet slik at bevegelige deler i systemet blir skikkelig smurt. Hittil har slike smøremidler bestått av hydrokarbonmineraloljer som er blandbare med de klorholdige kjølefluidene og som gir effektiv smøring.

25 Bruken av slike klorfrie kjølemidler har skapt et behov for nye smøremidler fordi mineraloljer ikke er kompatible med disse materialene. Dette behovet er absolutt erkjent innen teknikken og det finnes en rekke nylige publikasjoner og patenter som beskriver forskjellige typer av syntetiske smøremidler som angivelig er kompatible med slike kjølemiddelfluider. Estere av polyoler er spesielt fremhevet som eget for bruk med de
30 klorfrie kjølemidlene, spesielt Refrigerant 134a.

US patent 5.021.179 til Zehler et al, beskriver estere av polyoler hvor acylgruppene har minst 22 % av (a) forgrenede acylgrupper eller (b) acylgrupper som ikke inneholder mer enn 6 karbonatomer. Dette patentet angir også at estrene har et visst forhold for den
35 tallmessige prosentandel av acylgrupper som har 8 karbonatomer eller fler og er uforgrenet til den tallmessige prosentandel av acylgrupper som er forgrenet og ikke inneholder mer enn 6 karbonatomer, og at dette forholdet ikke er større enn 1,56. Videre

kreves det i patentet at den tallmessige prosentandel av acylgrupper som har minst 9 karbonatomer, forgrenet eller uforgrenet, ikke vil være større enn 81.

- 5 PCT-patentsøknad WO90/12849 publisert 1 november 1990 til Jolley et al, beskriver generelt flytende sammensetninger som inneholder en større mengde av minst et fluorholdig hydrokarbon som inneholder 1 eller 2 karbonatomer og en mindre mengde av minst et oppløselig organisk smøremiddel som omfatter minst en karboksylisk ester av en polyhydroksyforbindelse som inneholder minst to hydroksygrupper og har formelen $R[OC(O)R']_n$ hvor R er hydrokarbyl, hver R' er uavhengig hydrogen, rettkjedet lavere
- 10 hydrokarbyl, en forgrenet hydrokarbylgruppe, eller en rettkjedet hydrokarbylgruppe inneholdende fra 8 til ca 22 karbonatomer, forutsatt at minst en R' gruppe er hydrogen, en lavere rettkjedet hydrokarbyl- eller en forgrenet hydrokarbylgruppe, eller en karboksylsyreholdig eller karboksylsyreesterholdig hydrokarbylgruppe, og n er minst 2.
- 15 GB patent 2.216.541 til Imperial Chemical Industries (publisert 11 oktober 1989) beskriver bruk av en hvilken som helst ester med molekylvekt 250 eller høyere som egnet for bruk som kompatible smøremidler med Refrigerant 134a (R134a) og noen beslektede kjølemiddelfluidler. Patentet eksemplifiserer adipater, pyromellitater og benzoater.
- 20 EP-patentsøknad publ. nr 440069, publisert 7 august 1991, til Kao Corporation, beskriver kjølefluidler bestående av fluoretaner og estere fremstilt ved omsetning av en alifatisk polyol og en rett eller forgrenet alkohol med en alifatisk polykarboksylsyre som har 2-10 karbonatomer.
- 25 EP-patentsøknad publ. nr 415778, publisert 6 mars 1991, til Kao Corporation, beskriver en fluid kjølesammensetning inneholdende hydrogenert fluoretan og en esterforbindelse oppnådd fra en flerverdige alifatisk alkohol, en mettete alifatisk dikarboksylsyre og en mettete alifatisk monokarboksylsyre.
- 30 EP-patentsøknad publ. nr 406479, publisert 9 januar 1991 til Kyodo Oil technical Research Center Co. Ltd, beskriver smøremidler som angis å være kompatible med R134a. Egnede smøremidler er: estere av neopentylglykol og en rett eller forgrenet enverdige fettsyre som har 3-18 karbonatomer; estere av pentaerytritol, dipentaerytritol og tripentaerytritol med rette eller forgrenede C_2-C_{18} enverdige fettsyrer; estere av en
- 35 flerverdige trihydroksyalkohol av formel $RC(CH_2OH)_3$ hvor R er C_1-C_3 alkyl med en rett eller forgrenet enverdige fettsyre som har 2-18 karbonatomer og ikke mer enn 25 mol-% per totale fettsyre av minst en flerbasisisk syre med karbontall på 4-36.

EP-patentsøknad publ. nr 435253 publisert 3 juli 1991, til Nippon Oil Co, Ltd, beskriver en rekke estere som angis å være kompatible med R134a, hvor estrene er definert ved speisifikke strukturer og er estere av mono-, di- og tripentaerytritol og andre polyoler slik som trimetyloletan, trimetylolpropan, trimetylolbutan eller dimerer eller trimerer 5 derav med monokarboksylysyrer som har 2-15 karbonatomer og dikarboksylysyrer som har 2-10 karbonatomer. Estrene angis generelt å ha molekylvekter på ca 200-3000.

EP-patentsøknad publ. nr 430657, publisert 5 juni 1991 til Ashai Denka Kogyo Kabushiki, beskriver smøremidler som er kompatible med R134a, som er kjennetegnet 10 ved at de er neopentylpolyolester av en fettsyre som har 2-6 karbonatomer. I denne publikasjonen angis det at bruken av syrer med 7 karbonatomer eller fler vil resultere i inkompatibilitet dersom mengden av C₂-C₆ syrer ikke er 20 mol-% eller større slik at det gjennomsnittlige antall karbonatomer i fettsyrene per hydroksylgruppe i neopentylpolyolen er 6 eller mindre. Egnede neopentylpolyoler inkluderer mono-, di- og 15 tripentaerytritol, trimetylolpropan og trimetyloletan. Polyolene må ha minst 3 OH-grupper.

Andre referanser som omhandler problemet med R134a-smøremiddelkompatibilitet er US patent 4.851.144 til McGraw et al som beskriver blandinger av polyeterpolyoler og 20 estere som smøremidler, og US patent 4.755.316 til Magid et al som beskriver polyeterglykoler som smøremidler for tetrafluoretan-kjølemidler.

EP-patentsøknad publ. nr 475751 publisert 18 mars 1992 til Kao Corporation, beskriver kjølemiddelfluidier omfattende et hydrofluorkarbon og en ester fremstilt fra en 25 neopentylpolyol og en mettet, forgrenet C₇-C₉ alifatisk monokarboksylsyre og lignende estere inneholdende en epoksykloheksyl- eller epoksyklopentylgruppe.

US patent 5.096.606 til Hagihara et al, beskriver kjøleoljesammensetninger omfattende en hydrogenert fluoretan og en ester av en alifatisk polyol som har 1-6 OH-grupper og 30 en blanding av rette eller forgrenede C₂-C₉ monokarboksylysyrer og C₂-C₁₀ rette eller forgrenede dikarboksylysyrer, hvor esteren er dannet ved omsetning av de tre komponentene sammen.

EP-patentsøknad publ. nr 480479, publisert 15 april 1992, til Kyodo Oil Technical Reserach Center Co, Ltd, beskriver smøremidler for kjøling basert på esteren dannet ved 35 omsetning av enten mono-, di- eller tripentaerytritol med en rett eller forgrenet enverdig C₂-C₁₈ mettet fettsyre.

EP-patentsøknad publ. nr 498152 publisert 12 august 1992 til CPI Engineering Services, Inc., omhandler en smøremiddelsammensetning for ikke-klorholdige kjølemidler fremstilt fra polyoler innbefattende neopentylalkohol, trimetylolpropan, trimetyloletan, mono- og dipentaerytritol og forgrenede karboksylsyrer som har 4-18 karbonatomer. De
5 forgrenede syrene er fortrinnsvis de hvor forgreningen befinner seg ved et sted som er forskjellig fra det mest fjerntliggende karbonatomet.

EP-patentsøknad 479328, publisert 8 april 1992 av Kyodo Oil Technical Reserach Center Co. Ltd., beskriver smøremidler for klorfrie hydrofluorkarbonkjølemidler som er
10 estere fremstilt fra trimetyloletan, trimetylolpropan eller trimetylolbutan og minst en rett eller forgrenet, enverdig, mettet fettsyre som har 2-18 karbonatomer.

EP-patentsøknad 449406, publisert 2 oktober 1991 av Tonen Corporation, beskriver en smøremiddelester for bruk med 1,1,1,2-tetrafluoretan (R134a) som generelt er beskrevet
15 som en ester som har en viskositet ved 100°C på mellom 2 og 30 mm²/s og fortrinnsvis er esteren en diester av en alifatisk enverdig alkohol og en alifatisk eller aromatisk dikarboksylsyre, men forskjellige andre typer av estere er beskrevet inkludert estere av polyoler med C₅-C₁₂ rette eller forgrenede karboksylsyrer.

20 Den ovenfor angitte tidligere teknikk gir et uoverensstemmende bilde av hvilke smøremidler som er egnet for bruk med klorfrie kjølemidler. I foreliggende oppfinnelses sammenheng er det funnet at når det gjelder polyolestere av alkansyrer så er deres egnethet for bruk som kompatible smøremidler med 1,1,1-trifluoretan begrenset til en meget snevert definert kategori.

25 Foreliggende oppfinnelse er basert på den oppdagelse at egnede fluide kjølesammensetninger basert på 1,1,1-trifluoretan kan fremstilles og omfatter 5-55, fortrinnsvis 10-35, vektdeler av en syntetisk ester og 45-95, fortrinnsvis 65-90, vektdeler av 1,1,1-trifluoretan, hvor den syntetiske esteren er trimetylolpropan (TMP) forestret med en
30 blanding av syrer omfattende ca 65 vekt-% 3,5,5-trimetylheksansyre, 22,2 vekt-% n-heptansyre og 12,8 vekt-% metylheksansyre. Den heri benyttede betegnelse "metylheksansyre" refererer til en isomer blanding av 70 vekt-% 2-metylheksansyre, 20 vekt-% 2-etylpentansyre, 5 vekt-% n-heptansyre og resten andre heptansyreisomerer. Disse fluide sammensetningene utviser en ønsket blandbarhetsverdi på -20°C eller mindre
35 (dvs en temperatur lavere enn -20°C) over disse sammensetningsområdene, dvs 5-55 vektdeler ester og 45-95 vektdeler trifluoretan. Esteren har en egnet smørende viskositet for bruk ved smøring av kjøleutstyr.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt et kjølefluid, som er kjenne-
tegnet ved at det omfatter 5-55 vektdele av et syntetisk estersmøremiddel og 45-95
vektdele 1,1,1-trifluoetan-kjølemiddel, hvor esteren er trimetylolpropan forestret med
en blanding av 12,8 vekt-% metylheksansyre, 22,2 vekt-% n-heptansyre og 65 % 3,5,5-
5 trimetylheksansyre, idet fluidet har en blandbarhetsverdi på -20°C eller mindre.

Fluidet inneholder fortrinnsvis 10-35 vektdele av esteren og 65-90 vektdele av kjøle-
midlet.

10 TMP-esteren har en viskositet på 28,18 cSt ved 40°C og 5,10 cSt ved 100°C .

Det har i foreliggende sammenheng blitt vurdert en rekke andre estere, som angitt i
tabellform i eksemplet, som ble funnet å være fullstendig inkompatible med 1,1,1-tri-
fluoetan, selv om slike estere kjemisk ligner den ovenfor beskrevne esteren.

15

Den heri benyttede betegnelsen "blandbarhetsverdi" refererer til den høyeste temperatur
ved hvilken ublandbarhet forekommer over sammensetningsområdet 5-55, fortrinnsvis
10-35 vektdele syntetisk estersmøremiddel og 95-45, fortrinnsvis 90-65 vektdele 1,1,1-
trifluoetan (R134a).

20

Blandbarhet og ublandbarhet bestemmes på følgende måte. En målt mengde ester-
smøremiddel helles i et ventilforsynt glassrør med en indre diameter på 12 mm. Røret
forbindes med en kjølemiddeltilføringsenhet hvor luft evakueres og et fastsatt volum av
kjølemiddel kondenseres i glassrøret inntil et ønsket kjølemiddelgass-trykkfall er
25 oppnådd. Sammensetningen for smøremiddel/kjølemiddel-blandingen beregnes utfra
vektmålinger tatt av røret, rør pluss smøremiddel, og rør pluss smøremiddel pluss
kjølemiddel. Røret som inneholder smøremiddel/kjølemiddel observeres visuelt med
henblikk på blandbarhet ved romtemperatur, i et høytemperatur-visibilitetsbad hvor
temperaturen reguleres termostatisk opp til $+60^{\circ}\text{C}$ (eller høyere), og i et lavtemperatur-
30 visibilitetsbad hvor temperaturen reguleres termostatisk ned til -80°C . Blandingen anses
som blandbar til en gitt temperatur dersom ingen av følgende tilstander observeres:
slørethet, dannelse av flokkmateriale eller bunnfall, separering i to væskelag. Blandingen
anses som ublandbar dersom noen av disse tilstandene observeres.

35

Esteren for bruk i foreliggende oppfinnelse fremstilles ved omsetning av alkohol med
syrer, fortrinnsvis et molart overskudd syre, ved bruk av velkjente forestringsteknikker
ved forhøyet temperatur for dannelse av et fullstendig forestret produkt. Katalysatorer
slik som organotin- eller organotitankatalysatorer kan om ønsket anvendes. Den

spesielle fremgangsmåten for fremstilling av esteren som er nyttig i foreliggende oppfinnelse er ikke kritisk for utførelsen av foreliggende oppfinnelse så lenge som vesentlig fullstendig forestring oppnås.

- 5 Som velkjent innen teknikken kan de egnede estersmøremidlene og fluidsammensetningene i foreliggende oppfinnelse inneholde meget små andeler av forskjellige additiver for forskjellige formål, opp til 8 vekt-% kumulativt, slik som deaktivatorer, antioksydasjonsmidler, korrosjonsinhibitorer, avskummingsmidler, antislitasjemidler, høytrykksresistente additiver, viskositetsforbedrende midler, og lignende.

10

Oppfinnelsen illustreres ytterligere ved følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

- 15 Dette eksemplet angir blandbarhetsdata for esterutførelsen ifølge oppfinnelsen i tabell 1. "TMP" refererer til trimetylolpropan og "TFE" refererer til 1,1,1-trifluoretan.

TABELL 1

Syre	Polyol	vekt-%		Blandbarhetsverdi
		smøremiddel	Vekt-% TFE	
12,8 vekt-% metylheksansyre	TMP	10	90	-50°C
22,2 vekt-% n-heptansyre		25	75	-20°C
65 vekt-% 3,5,5-trimetylheksansyre		35	65	-20°C

20

EKSEMPEL 2 - Sammenligning

- I tabell 2 angis en rekke estere av polyoler og syrer som er funnet å være fullstendig inkompatible og ublandbare med 1,1,1-trifluoretan. I tabellen refererer TPE til pentaerytritol av teknisk kvalitet (85-92 vekt-% monopentaerytritol, 7-14 vekt-% dipentaerytritol og opp til 2 vekt-% tripentaerytritol) og "ingen" betyr at esteren og TFE ikke var blandbare i de andeler som var testet over området fra -80°C til +60°C.

25

TABELL 2

Syre	Polyol	Vekt-% smøremiddel	Vekt-% TFE	Blandbarhetsverd i
A. n-C ₇ , n-C ₈ , n-C ₁₀ blanding	TMP	10	90	ingen
		25	75	ingen
		55	65	ingen
B. 3,5,5-trimetylheksan- syre	TMP	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen
C. 2-etylheksansyre	TMP	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen
D. Isononansyre	TMP	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen
E. Iso-dekansyre	TMP	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen
F. 2-metylheksansyre	TMP	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen
G. 2-etylheksansyre	TPE	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen
H. 15 % isooktansyre, 85 % 3,5,5-trimetyl- heksansyre	TPE	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen
I. Isononansyre	TPE	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen
J. Iso-oktansyre	TPE	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen
K. 25 % isodekansyre, 75 % 3,5,5-trimetyl- heksansyre	TPE	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen
L. Isodekansyre	TPE	10	90	ingen
		25	75	ingen
		35	65	ingen

P a t e n t k r a v

1.

Kjølefluid, k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter 5-55
5 vektdeler av et syntetisk estersmøremiddel og 45-95 vektdeler 1,1,1-trifluoetan-
kjølemiddel, hvor esteren er trimetylolpropan forestret med en blanding av 12,8 vekt-%
metylheksansyre, 22,2 vekt-% n-heptansyre og 65 % 3,5,5-trimetylheksansyre, idet
fluidet har en blandbarhetsverdi på -20°C eller mindre.

10 2.

Fluid ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at 10-35 vektdeler
av esteren og 65-90 vektdeler av kjølemidlet er tilstede.