(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C10M 107/34
C09K 5/04

(45) 공고일자 1999년02월18일
(11) 등록번호 특0160282
(24) 등록일자 1998년08월18일

(21) 출원번호 특1990-000512
(22) 출원일자 1990년01월17일
(65) 공개번호 특1990-011878
(43) 공개일자 1990년08월02일

(30) 우선권주장 298,534 1989년01월18일 미국(US)
432,958 1989년11월07일 미국(US)
(73) 특허권자 더 다우 케미칼 캄파니 라챠드 지. 워터맨
미합중국 미시간 48640 미들랜드 애보트 로오드 다우 센터 2030
(72) 발명자 필립 더블유. 맥그로우
미합중국 텍사스 77566 레이크 잭슨 레인트리 코트 57
(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 백승준

(54) 냉각 압축기용 폴리글리콜 윤활제 및 이의 제조방법

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

냉각 압축기용 폴리글리콜 윤활제 및 이의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 열펌프 및 에어 콘디쇼닝 압축기를 윤활시키는데 유용한 폴리글리콜과 하이드로플루오로카본 및 하이드로클로로플루오로카본 냉각제의 조성물에 관한 것이다.

냉각제 R12(디클로로디플루오로메탄)는 자동차 에어콘디쇼너 및 기타 여러 가지 유형의 냉각 및 에어 콘디쇼닝 압축기에 사용된다. 클로로플루오로카본은 대기 오존을 파괴시키는 것으로 확인되었다. 몬트리얼 협정(Montreal Accord)에서는 R12의 제조를 1990년까지로 제한하였다. 냉각제 R134a(1,1,1,2-테트라플루오로에탄)는 R12와 매우 유사한 증기압을 가지며 대기 오존을 파괴하지 않은 장점을 지니고 있다.

R134a는 기존장치를 크게 수정할 필요없이, 대부분의 냉각 시스템에서 R12를 대체할 수 있다. 자동차 회사에서는 전혀 재정비하지 않거나 약간만 재정비함으로써 자동차 에어콘디쇼너에 R134a를 사용할 수 있다.

R134a를 사용하는데 있어서 주요 문제점은, 나프텐계 광유와 같은 통상적인 윤활제가 -20 내지 80℃의 온도 범위, 즉 상이한 냉각 적용조건에 수반되는 작동 온도에서 용해되지 않는다는 점이다. 몇몇 폴리글리콜은 25℃이하에서는 R134a에 용해되나, 60℃미만에서는 상 분리된다. 냉각제로부터 윤활제의 상 분리는 압축기의 불충분한 윤활을 유발시킬 수 있으며, 이는 마모성을 증가시키고 압축기의 수명을 감소시킨다.

냉각 산업분야에서, 냉각제중 윤활제의 농도는 열역학적 이유로 인하여 10 내지 20중량%의 바람직한 범위로 한정된다. 그러나, 본 발명에서는 1 내지 25중량%의 범위가 유용한 것으로 간주된다.

본 발명의 유용성은, 압축기 제조자가 기존 압축기에 기계적 변형을 가하지 않고서도 대부분의 압축기중에서 R12와 같은 클로로플루오로카본을 R134a및 기타 하이드로플루오로카본 또는 하이드로클로로플루오로카본으로 대체할 수 있으며 광범위한 온도 범위에 걸쳐 작동시킬 수 있다는 점이다.

에어 콘디쇼너에서의 윤활 원리가 문헌에 기술되어 있다[참조:H.H.Kruse et al. In Fundamentals of Lubrication in Refrigeration Systems and Heat Pumps pages 763-783; ASHRAE Transactions Vol 90 part 2B (1984)].

여러 가지 냉각 압축기용 윤활제는 미합중국 특허 제4,248,726호에 공지되어 있다. 이 특허에 의하면, 작용가가 1 내지 6인 폴리에테르 폴리올 또는 폴리글리콜이 여러가지 냉각제(예:R11, R12 및 R22)와 함께 냉각 윤활제로서 유용하다. 폴리글리콜은 유리 OH 그룹을 함유할 수 있거나 에테르 또는 에스테르 캡핑(capping)될 수 있고, 산 스캐빈징 첨가제 패키지를 함유한다. 이들 유체는 98.8℃에서 50 내지 200cs(5×10^{-5} 내지 2×10^{-4} ㎡/s)의 점도 및 150이상의 점도 지수를 갖는다. 이 특허의 요지는 회전식 냉각기중 고점도 폴리글리콜의 분해를 방지하는 첨가제 패키지에 있다. 이 특허의 고분자량 폴리글리콜은 25℃에서 R134a에 대해 불용성이다.

미합중국 특허 제4,267,064호는, 점도가 98.8℃에서 25 내지 50cs(25×10^{-5} 내지 5×10^{-5}㎡/s)인 폴리에테르 폴리올의용도를 기술하고 있다는 점을 제외하고는, 특허 제4,248,726호와 본질적으로 동일한 발명이다. 이 특허의 고분자량 폴리글리콜은 25℃에서 R134a에 대해 불용성이다.

미합중국 특허 제4,755,316호에는, R134a를 사용하여 냉각 압축기를 윤활시키기 위한 하나 이상의 폴리에테르 폴리올을 함유하는 조성물이 기술되어 있다. 그러나, 이 특허에서 언급한 트리메틸올프로판을 기본으로 한 폴리프로필렌 글리콜은 본 명세서에서 사용된 폴리글리콜보다 더 열등하다(대조군 D).

여러 가지 냉각 압축기용 윤활제가 또한 일본국 특허 제 J57051795호에 공지되어 있다. 이 특허에는, 글리세린을 기본으로 하는 고분자량 폴리프로필렌 클리콜이 냉각 윤활제로서 유용하다는 점이 기술되어 있다. 그러나, 이 글리콜의 상한 용해 임계온도는 대조근 E로부터 알 수 있는 바와 같이 적절하지 않다.

본 발명은 상한 용해 임계온도가 60℃이상인 하이드로플루오로카본 및 하이드로클로로플루오로카본 냉각제와 폴리에테르 폴리올의 윤활제 조성물을 포함한다.

일반적으로, 본 조성물은 (A)하이드로플루오로카본 및 하이드로클로로플루오로카본중에서 선택된 냉각제와 (B)점도가 38℃에서 80cs(8×10-5㎡/s) 이상이고 하기 일반식을 갖는 폴리에테르 폴리올로 이루어진다.

화학식 1

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

상기식에서, Z는 글리세린, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 하이드라진, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 및 트리이소프로판올아민으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 활성 수소 화합물의 잔기이고; R_1은 수소, 에틸 또는 이들의 혼합물이며; n은 0 또는 양수이고; m은 양수이며, 이때 n과 m의 합은 수평균분자량 범위가 400내지 2,000인 폴리에테르 폴리올을 제공할 수 있는 값을 갖는 수이고; p는 잔기 Z의 활성 수소의 수와 동일한 값을 갖는 정수이다.

폴리올 윤활제 조성물의 상한 용해 임계온도가 65℃ 내지 110℃의 범위인 것이 바람직하다.

폴리에테르 폴리올의 바람직한 점도는 38℃에서 90 내지 800cs(9×10^{-5} 내지 8×10^{-4}㎡/s)의 범위이다.

본 발명에서 사용된 폴리에테르 폴리올 또는 폴리옥시 알킬렌 폴리올의 예는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1-2, 또는 2-3 부틸렌 옥사이드로부터 유도된 화합물이다.

옥사이드는 단독으로, 즉 단독중합되거나 혼합된 상태로 중합될 수 있다. 합한 옥사이드를 또한 랜덤 또는 블럭 첨가로 합할 수 있다. 이들 화합물 몇몇이 친수성으로 존재할 수 있긴 하지만, 소수성을 갖는 화합물, 예를 들어, 프로필렌 옥사이드,부틸렌 옥사이드 또는 이의 혼합물로부터 유도된 화합물이 바람직하다.

적합한 폴리옥시알킬렌 글리콜의 에로는 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 옥사이드로부터 유도된 화합물들이 있으며, 이때 알킬렌 옥사이드는 공지된 방법에 의해 3내지 6개의 활성 수소를 갖는 화합물로부터 개시된다. 이들 폴리에테르 폴리올 및 이의 제조방법은 공지되어 있다.[참조:Polyurethanes: by Saunders and Frisch, Interscience Publishers (1962), pages 33-39].

폴리에테르 폴리올을 제조하기 위해 사용되는 적합한 개시제 화합물의 예로는 3 내지 6개의 활성 수소를 갖는 화합물들이 있으며, 예를 들어, 글리세린, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 에틸렌 디아민, 디에틸렌 트리아민, 하이드라진, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 및 트리이소프로판올아민이 있다.

상술한 폴리에테르 폴리올의 수평균분자량 범위는 400 내지 2,000, 바람직하게는 400 내지 1,500이어야 한다.

본 발명의 최종 윤활제 조성물은, 필요에 따라, 유효량의 무회분 첨가제(ashless additives), 예를 들어, 산화방지제, 부식억제제, 금속 탈활성화제, 윤활 첨가제, 초가압 첨가제 및 점도지수 증진제를 함유할 수 있다.

본원에서 사용할 수 있는 유용한 무회분 산화방지제의 예로는 페닐 나프틸아민, 이를 테면, 알파 및 베타-나프틸아민; 디페닐아민; 아미노디벤질; p,p-디부틸디페닐아민;p,p'-디옥틸디페닐아민 및 이의 혼합물이 있다. 기타 적합한 산화방지제로는 6-부틸페놀, 2,6-디-3급-부틸페놀, 4-메틸-2,6-디-3급-부틸페놀 등과 같은 장해 페놀류가 있다.

적합한 무회분 금속 부식억제제의 예로는 시판되고 있는 이르갈루베(Irgalube) 349(제조원:Ciba-Geigy)가 있다. 이 억제제 화합물은 인산 모노헥실 에스테르의 지방족 아민 염이다. 다른 유용한 금속 부식억제제는 NA-SUL DTA 및 NA-SUL EDS(디에틸렌트리아민 디노닐나프탈렌 설포네이트 및 에틸렌 디아민 디노닐나프탈렌 설포네이트; 제조원:Whtie Chemical Company) 및 N-메틸올레오사르코신이다.

적합한 무회분 제1구리 금속 탈활성화제의 예로는 이미다졸, 벤즈이미다졸, 피라졸, 벤조트리아졸, 톨루트리아졸, 2-메틸 벤즈이미다졸, 3,5-디메틸 피라졸 및 메틸렌 비스-벤조트리아졸이 있다.

에어 콘디쇼닝 압축기에 사용하기 위한 상술한 첨가제의 유효량은 일반적으로 산화방지제의 경우 0.1 내지 5.0중량% 부식억제제의 경우 0.1 내지 5.0중량% 및 금속 탈활성화제의 경우 0.001 내지 0.5중량%이다. 중량%는 폴리에테르 폴리올의 총 중량을 기준으로 한다. 최종 조성물이 사용될 조건에 따라 다소의 첨가제를 사용할 수 있다는 사실을 이해해야 할 것이다.

본 발명에 유용한 냉각제의 예로는 하이드로클로로 플루오로카본, 예를 들어, 클로로디플루오로메탄, 클로로플루오로메탄, 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄, 1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄, 2-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 1-클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄 및 2-클로로-2,2-디플루오로에탄이 있다.

본 발명에 유용한 기타 냉각제의 예로는 하이드로 플루오로카본, 예를 들어 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 1,1,1-트리플루오로에탄, 2,2-디플루오로에탄, 트리플루오로메탄, 메틸렌 플루오라이드, 메틸 플루오라이드, 디플루오로에틸렌 및 펜타플루오로에탄이 있다.

냉각제 R134a를 사용하여 대조군 및 본 발명의 예를 제조하기 위한 일반적 방법이 아래에 명시되어 있다. 데아타는 하기 표에 기재되어 있다.

선택된 폴리올을 진공 스트리핑(stripping)시킨다. 유리 앰풀을 아세톤으로 세척하고 110℃에서 진공 건조시킨다. 비어 있는 앰풀 또는 튜뷰를 평량하고 평가할 혼합물을 주사기를 사용하여 튜브 속으로 넣는다. 튜브를 다시 재평량하여 윤활제의 중량을 측정한다. 튜브를 배기시켜 공기를 제거한 다음 듀워(Dewar) 플라스크 속에서 무수 얼음/메틸렌 클로사이드 슬러리 중에 액침시킨다. R134a를 8psig의 압력에서 튜브 속으로 옮겨 목적으로 윤활제 농도를 수득한다. 그 다음, 충전된 앰풀을 분리시키고 실온(25℃)에서 평형화시킨다. 앰풀을 조절된 온도 배치에 놓고 온도를 -20 내지 85℃로 변화시키면서 상 분리를 관찰한다. 상 분리의 온도는 상한 용해 임계온도(USCT)이며 섭씨온도(℃)로 기록한다. 유리 앰풀 기기의 압력 한계로 인해 85℃ 이상의 온도는 측정되지 않는다. 이 온도 측정 한계치 이상의 USCT를 갖는 시스템은 85℃이상인 것으로 표시된다.

[표 1]

R134a 상한 용해 임계 온도 데이타

시행 번호		윤활제-- @ 100°F 또는 38°C에서 점도(cs) (m²/s)	R134a중 윤활제 (중량%)	USCT (°C)
대조군	A	n-. 부탄올 + PO : 1170 몰 분자량 --57 cs (57×10^{-6})	16	60
대조군	B	프로필렌 글리콜 + PO : 2000 몰분자량--160 cs (16×10^{-5})	12	<25
대조군	C	프로필렌 글리콜 + PO : 1000 몰분자량--73 cs (73×10^{-6})	25	70
대조군 *	D	트리메틸올 프로판 + PO: 720 몰분자량 --133 cs (133×10^{-6})	16	52
대조군 **	E	글리세린 + PO : 3000 몰분자량-230 cs 점도 지수 180 (23×10^{-5})	22	<25
실시예	1	글리세린 + PO : 700 몰분자량 --108 cs (108×10^{-6})	16	78-80
실시예	2	에틸렌 디아민 + PO : 511 몰분자량--753 cs (753×10^{-6})	15	>85
실시예	3	에틸렌 디아민 + PO : 951 몰분자량--263 cs (263×10^{-6})	15	70

* 마지드(Magid)등의 미합중국 특허 제4,755,316호의 예 TPF-740과 유사한 이 대조군은 윤활제의 USCT치가 매우 낮다.

** 사사키(Sasaki)등의 미합중국 특허 제4,267,064호 및 우치누마(Uchinuma) 등의 미합중국 특허 제4,248,726호의 예와 유사한 이 대조군은 고분자량 윤활제의 USCT치가 훨씬 낮다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A)하이드로플루오로카본 및 하이드로클로로플루오로카본중에서 선택된 냉각제와 (B)점도가 38℃에서 80cs(8×10^{-5}㎡/s) 이상이고 하기 일반식을 갖는 폴리에테르 폴리올을 포함하는, 상한 용해 임계온도가 65℃이상인 압축냉각용 유체 조성물.

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

상기식에서, Z는 글리세린, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 하이드라진, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 및 트리이소프로판올아민으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 활성 수소 화합물의 잔기이고; R_1은 수소, 에틸 또는 이들의 혼합물이며; n은 0 또는 양수이고; m은 양수이며, 이때 n과 m의 합은 수평균분자량 범위가 400내지 2,000인 폴리에테르 폴리올을 제공할 수 있는 값을 갖는 수이고; p는 잔기 Z의 활성 수소의 수와 동일한 값을 갖는 정수이다.

청구항 2

(A)하이드로클로로플루오로카본 및 하이드로플루오로카본중에서 선택된 냉각제와 (B)점도가 38℃에서 80cs(8×10^{-5}㎡/s) 이상이고 하기 일반식을 갖는 폴리에테르 폴리올을 포함하는 윤활제 조성물을 포함하는, 상한 용해 임계온도가 60℃이상인 압축냉각용 유체 조성물,

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

상기식에서, Z는 글리세린, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 에틸렌디아민, 디에틸렌 트리아민, 하이드라진, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 및 트리이소프로판올아민으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 활성 수소 화합물의 잔기이고; n은 수평균분자량 범위는 400내지 2,000인 폴리에테르 폴리올을 제공할 수 있는 값을 수이며; p는 잔기 Z의 활성 수소의 수와 동일한 값을 갖는 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 윤활제 조성물의 상한 용해 임계온도가 65내지 110℃인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리에테르 폴리올의 점도가 38℃에서 90 내지 800cs(9×10^{-5} 내지 8×10^{-4}㎡/s)의 범위인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 윤활제 조성물을 약 1내지 약 25중량%의 농도로 함유하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 하이드로클로로플루오로카본이 클로로디플루오로메탄, 클로로플루오로메탄, 2,2-디클로로-1,1,1-트리플루오로에탄, 1-클로로-1,2,2,2-테트라플루오로에탄, 2-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 1-클로로-2,2,2-트리플루오로메탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄 및 2-클로로-2,2-디플루오로에탄 중에서 선택되고, 하이드로플루오로카본이 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 1,1,1-트리플루오로에탄, 2,2-디플루오로메탄, 트리플루오로에탄, 메틸렌 플루오라이드, 메틸 플루오라이드, 디플루오로에틸렌 및 펜타플루오로에탄 중에서 선택되는 조성물.

청구항 7

제2항에 있어서, 성분(A)가 1,1,2,2-테트라플루오로에탄이고, 성분(B)는 점도가 38℃에서 90 내지 800cs(9×10^{-5} 내지 8×10^{-4}㎡/s)이고 하기 일반식을 갖는 폴레에테르 폴리올을 포함하는 윤활제 조성물인, 상한 용해 임계온도가 65 내지 110℃인 압축냉각용 유체 조성물.

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

상기식에서, Z는 글리세린이고; n은 수평균분자량 범위가 400 내지 2,000인 폴리에테르 폴리올을 제공할 수 있는 값을 수이며; p는 3이다.

청구항 8

제2항에 있어서, 성분(A)가 1,1,2,2-테트라플루오로에탄이고, 성분(B)는 점도가 38℃에서 90 내지 800cs(9×10^{-5} 내지 8×10^{-4}㎡/s)이고 하기을 갖는 폴레에테르 폴리올을 포함하는 윤활제 조성물인, 상한

용해 임계온도가 65 내지 110℃이상인 압축냉각용 유체 조성물.

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

상기식에서, Z는 에틸렌 디아민이고; n은 수평균분자량 범위가 400 내지 2,000인 폴리에테르 폴리올을 제공할 수 있는 값을 갖는 수이며, p는 4이다.

청구항 9

(A)하이드로플루오로카본 및 하이드로클로로플루오로카본중에서 선택된 냉각제와 (B)점도가 38℃에서 80cs(8×10^{-5}㎡/s) 이상이고 하기 일반식을 갖는 폴리에테르 폴리올을 혼합함을 특징으로 하여, 상한 용해 임계온도가 65℃이상인 압축냉각용 유체 조성물을 제조하는 방법.

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

상기식에서, Z는 글리세린, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 하이드라진, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 및 트리이소프로판올아민으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 활성 수소 화합물의 잔기이고; R_1은 수소, 에틸 또는 이들의 혼합물이며; n은 0 또는 양수이고; m은 양수이며, 이때 n과 m의 합은 수평균분자량 범우가 400내지 2,000인 폴리에테르 폴리올을 제공할 수 있는 값을 갖는 수이고; p는 잔기 Z의 활성 수소의 수와 동일한 값을 갖는 정수이다.

청구항 10

(A)하이드로플루오로카본 및 하이드로클로로플루오로카본중에서 선택된 냉각제와 (B)점도가 38℃에서 80cs 이상이고 하기 일반식을 갖는 폴리에테르 폴리올을 혼합함을 특징으로 하여, 상한 용해 임계온도가 60℃이상인 압축냉각용 유체 조성물을 제조하는 방법

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

상기식에서, Z는 글리세린, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 하이드라진, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 및 트리이소프로판올아민으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 활성 수소 화합물의 잔기이고; n은 수평균분자량 범위는 400 내지 2,000인 폴리에테르 폴리올을 제공할 수 있는 값을 갖는 수이며; p는 잔기 Z의 활성 수소의 수와 동일한 값을 갖는 정수이다.

청구항 11

제2항에 있어서, 윤활제 조성물의 상한 용해 임계온도가 65 내지 110℃인 조성물.

청구항 12

제2항에 있어서, 폴리에테르 폴리올의 점도가 38℃에서 90 내지 800cs(9×10^{-5} 내지 8×10^{-4}㎡/s)의 범위인 조성물.

청구항 13

제2항에 있어서, 윤활제 조성물을 약 1내지 약 25중량%의 농도로 함유하는 조성물.

청구항 14

제2항에 있어서, 하이드로클로로플루오로카본이 클로로디플루오로메탄, 클로로플루오로메탄, 2,2-디클로로-1, 1,1,1-트리플루오로에탄, 1-클로로-1,2,2,2,-테트라플루오로에탄, 2-클로로-1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 1-클로로-2,2,2-트리플루오로에탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄 및 2-클로로-2,2-디플루오로에탄 중에서 선택되고, 하이드로플루오로카본이 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 1,1,1-트리플루오로에탄, 2,2-디플루오로에탄, 트리플루오로메탄, 메틸렌 플루오라이드, 메틸 플루오라이드, 디플루오로에틸렌 및 펜타플루오로에탄 중에서 선택되는 조성물.