



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 93104788.9

[51] Int.Cl⁵

C10M129 / 26

[43] 公开日 1993 年 11 月 3 日

[22] 申请日 93.4.27

[30] 优先权

[32] 92.4.28 [33] US [31] 07 / 875,911

[71] 申请人 鲁布里佐尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 S·T·乔利

K·E·戴维斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 董嘉扬

说明书页数: 45 附图页数:

[54] 发明名称 含羧酸酯的液体组合物

[57] 摘要

本发明涉及包含以下成分的液体组合物: (A) 至少一种含 1 至 3 个碳原子的含氟烃和由 (B) 构成的润滑剂, (B) 为 (I) 多羟基化合物与 (II) 所生成的至少一种羧酸酯, (II) 为 (1) 含 4 或 5 个碳原子的单羧酸酰化剂, (2) 含约 7 至约 15 个碳原子的单羧酸酰化剂与 (3) 多羧酸酰化剂的组合。

<22>

权 利 要 求 书

1. 液体组合物,其中含有

(A)至少一种含有1至3个碳原子的含氟烃,和由组分(B)构成的润滑剂,(B)为(I)多羟基化合物和(II)所生成的至少一种羧酸酯,(II)为(1)含4或5个碳原子的单羧酸酐化剂,(2)含约7至约15个碳原子的单羧酸酐化剂与(3)多羧酸酐化剂的组合。

2. 根据权利要求1所述的液体组合物,其中氟是含氟烃(A)中唯一的卤素元素。

3. 根据权利要求1所述的液体组合物,其中的多羟基化合物(I)为三羟甲基烷烃。

4. 根据权利要求1所述的液体组合物,其中的多羟基化合物(I)为三羟甲基丙烷。

5. 根据权利要求1所述的液体组合物,其中的多羟基化合物(I)含有平均5个或更多个羟基。

6. 根据权利要求1所述的液体组合物,其中的多羟基化合物(I)为二季戊四醇或三季戊四醇。

7. 根据权利要求1所述的液体组合物,其中的单羧酸酐化剂(II₁)为异丁酸,戊酸,2-甲基丁酸,或新戊酸,或者酸酐。

8. 根据权利要求1所述的液体组合物,其中的单羧酸酐化剂

(II₂)为带有8或9个碳原子的支链单羧酸酐化剂。

9. 根据权利要求1所述的液体组合物,其中的多羧酸酐化剂(II₃)为二羧酸酐化剂。

10. 根据权利要求1所述的液体组合物,其中的多羧酸酐化剂(II₃)为选自以下一组物质的酐化剂:马来酸、琥珀酸、己二酸和壬二酸酐化剂。

11. 液体组合物,其中含有:

(A)至少一种含有1至3个碳原子的含氟烃,其中存在的唯一的卤素为氟,和由(B)构成的润滑剂,(B)为(I)二季戊四醇或三季戊四醇和(II)所生成的至少一种羧酸酯,(II)为(1)含4或5个碳原子的单羧酸酐化剂,(2)含约7至约15个碳原子的支链单羧酸酐化剂与(3)多羧酸酐化剂的组合。

12. 液体组合物,其中含有:

(A)至少一种含有1至3个碳原子的含氟烃,其中存在的唯一的卤素为氟;和由(B)构成的润滑剂,(B)为(I)三羟甲基烷烃和(II)所生成的至少一种羧酸酯,(II)为(1)含4或5个碳原子的单羧酸酐化剂,(2)含约7至约15个碳原子的支链单羧酸酐化剂与(3)多羧酸酐化剂的组合。

13. 液体组合物,其中主要含有(A)至少一种含有1至3个碳原子的含氟烃,和(B)由(I)多羟基化合物和(II)生成的至少一种羧酸酯,其中的(II)为(1)含4或5个碳原子的单羧酸酐化剂,

(2)含约7至约15个碳原子的单羧酸酐化剂与(3)多羧酸酐化剂的组合。

14. 液体组合物,其中含有(A)至少一种含有1至3个碳原子的含氟烃;和由(B)构成的润滑剂,(B)为(I)多羟基化合物和(II)所生成的至少一种羧酸酯,(II)为(1)含4或5个碳原子的单羧酸酐化剂,(2)含约7至约15个碳原子的单羧酸酐化剂与(3)多羧酸酐化剂的组合;以及(C)选自以下一组物质的至少一种添加剂:烷基亚磷酸酯,烷基磷酸酯,含氮杂环化合物,以及它们的混合物。

15. 润滑冷冻体系的方法,该方法由以下两个步骤构成即往冷冻体系中加入(A)至少一种含1至3个碳原子的含氟烃和由(B)构成的润滑剂;并使体系工作,(B)为由(I)多羟基化合物与(II)所生成的至少一种羧酸酯,(II)为(1)含4或5个碳原子的单羧酸酐化剂,(2)含约7至约15个碳原子的单羧酸酐化剂与(3)多羧酸酐化剂的组合。

16. 根据权利要求1,11,12,13,14和15中任何一项所述的液体组合物,其中的含氟烃(A)为1,1,1,2-四氟乙烷。

17. 根据权利要求11或12所述的液体组合物,其中的单羧酸酐化剂(II₁)为异丁酸、戊酸、2-甲基丁酸、或新戊酸以及它们的酸酐;单羧酸酐化剂(II₂)为支链的含8或9个碳原子的单羧酸酐化剂;多羧酸酐化剂(3)为己二酸酐化剂或琥珀酸酐化剂。

18. 根据权利要求1,11和12中任何一项所述的液体组合物,

其中进一步包含选自以下一组物质的添加剂(C):烷基亚磷酸酯、烷基磷酸酯,含氮杂环化合物,以及它们的混合物。

19. 根据权利要求 18 所述的液体组合物,其中的(C)为每个烷基分别含约 1 至约 20 个碳原子的烷基亚磷酸酯或烷基磷酸酯。

20. 根据权利要求 18 所述的液体组合物,其中的(C)为每个烷基分别含约 3 至约 8 个碳原子的烷基亚磷酸酯或烷基磷酸酯。

21. 根据权利要求 18 所述的液体组合物,其中的(C)为亚磷酸二丁酯,

22. 根据权利要求 18 所述的液体组合物,其中的(C)为丁基磷酸二丁酯。

23. 根据权利要求 18 所述的液体组合物,其中的(C)为三唑或其衍生物。

24. 根据权利要求 18 所述的液体组合物,其中的(C)为甲基三唑、苯并三唑、或者三唑、胺与醛或醛前体的反应产物。

25. 根据权利要求 18 所述的液体组合物,其中的(C)为每个烷基分别含约 1 至约 20 个碳原子的烷基亚磷酸酯与三唑或其衍生物的混合物。

26. 根据权利要求 13 或权利要求 14 所述的液体组合物,其中的多羟基化合物(I)为三羟甲基丙烷;单羧酸酐化剂(II_1)为异丁酸,戊酸,2-甲基丁酸,或新戊酸,或者它们的酐;单羧酸酐化剂(II_2)为含 8 或 9 个碳原子的支链单羧酸酐化剂;多羧酸酐化剂

(3)为己二酸或琥珀酸酐化剂。

27. 根据权利要求 13 或权利要求 14 所述的液体组合物,其中的多羟基化合物(I)为二季戊四醇或三季戊四醇;单羧酸酐化剂(II₁)为异丁酸,戊酸,2-甲基丁酸,或新戊酸,或者酸酐;单羧酸酐化剂(II₂)为含 8 个或 9 个碳原子的支链单羧酸酐化剂;多羧酸酐化剂(3)为己二酸或琥珀酸酐化剂。

含羧酸酯的液体组合物

本发明为 1991 年 7 月 11 日提出申请的美国专利申请(系列号 07/728,441)的部分继续申请,后者为 1990 年 10 月 30 日提出申请的美国专利申请(系列号 608,600)的部分继续申请,608,600 号申请又是 1989 年 4 月 25 日提出的系列号为 343,087 的专利申请(现已撤销)的继续申请,以上专利申请书中的全部公开内容均在此并入本文作为公开内容的一部分。

本发明涉及由较大量的至少一种含氟碳氢化合物与较小量的至少一种润滑剂所构成的液体组合物。更具体地说,本发明涉及可用作冷冻液的液体组合物。

在工业上一般称作 CFC 的氯氟碳化合物一直广泛用作气溶胶中的推进剂,但近年来这种化合物在气溶胶中的使用已在减少,其原因在于环境保护人士要求减少(如果不能完全禁止的话)使用 CFC,理由是 CFC 对同温(平流)层中臭氧层的有害影响。由于 CFC 具有独特的综合性能,它们也一直用作制冷制,发泡剂以及电子工业和航空航天工业中的特种溶剂。用于这些目的的 CFC 的例子包括 CFC-13(一氟三氟甲烷),CFC-12(二氟二氟甲烷)和 CFC-113(1,2,2-三氟-1,1,2-三氟乙烷)。

气溶胶工业在 1976 年就开始感觉到了减少(如果不是取消的话)使用 CFC 的压力,从那以后气溶胶工业不断朝着用烃类推进剂代替 CFC 推进剂的方向转移。所说的烃类(如丁烷)很容易得到也不昂贵,最终产品的质量一般不受推进剂替代的影响。但是寻找一种 CFC 制冷剂 and 起泡剂的安全替代品的问题一直难以解决。曾经提出过几种候选的替代品用作全卤代烃的替换物,它们包括含有至少若干个氢原子的卤代烃类,如 HCFC-22(二氟一氯甲烷),HCFC-123(1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷),HFC-134a(1,1,1,2-四氟乙烷)和 HCFC-141b(1,1-二氯-1-氟乙烷)。

这些建议的替代品的消耗臭氧能力明显低于以前所用的 CFC 的消耗臭氧能力。所说的消耗臭氧能力是对物质破坏大气中臭氧层能力的相对衡量指标。它是含氯(这是直接作用于臭氧分子的原子)的重量百分数与该物质在大气中的存在寿命相结合的一项指标。一般推荐 HCFC-22 和 HFC-134a 用作制冷剂应用中的候选物,尤其以 HFC-134a 最有吸引力。因为它的消耗臭氧能力据报道为零

为使任何一种替代物质可以用作制冷剂,该类物料必须与压缩机中所用的润滑剂相容。目前所用的 CFC-12 一类的制冷剂很容易与在空调机压缩机中用作润滑剂的矿物润滑油相容。但上述的候选制冷剂则具有与目前所用的制冷剂不同的溶解度特性。例如,矿物润滑油与 HFC-134a 是不相容的(即不溶解的)。这种不相溶性导致压缩式冷冻设备中压缩机的寿命不能接受,这类压缩式冷冻设

备包括冰箱和汽车、家用及工业用空调器。

为了用作满意的冷冻液,制冷剂 and 润滑剂的混合物必须相容并在很宽的温度范围(例如从约 0°C 至 80°C 以上)内能保持稳定。对有些应用来说,一般希望润滑剂能以使用环境下习惯比例的浓度溶于制冷剂中,例如在从 -30°C 或较好的是从 -40°C 或者更低温度至 80°C 或更高一些的温度范围内,达到约 5% 至 15% 的比例浓度。除了热稳定性之外,所述冷冻液必须具备可接受的粘度特性,这种特性即使在高温下也能维持;所述冷冻液对于用作压缩机中密封件的材料不能有不良影响。

美国专利第 4,755,316 号中讨论了由四氟乙烷和聚亚氧烷基乙二醇组成的组合物。该组合物可用于冷冻系统。美国专利第 4,248,726 和 4,267,064 号中介绍了冷冻油,它们由聚乙二醇和 0.1% 至 10% 的缩水甘油醚型环氧化合物,或环氧化脂肪酸单酯,以及可选用的环氧化植物油的混合物构成。据报道润滑油类可用于冰箱中,所用的含卤素制冷剂有诸如氟立昂 11,12,13,22,113,114,500 和 502 (可从杜邦公司购得),特别是氟立昂 12 或 22。

美国专利第 4,431,557 号介绍了由含氟和含氯制冷剂,烃类油以及烯化氧加合物构成的流体组合物,这种加合物能改善有制冷剂存在时该类油的耐热性。烃类油的例子包括矿物油,烷基苯油,二元酸酯油,聚乙二醇等。该组合物可含有其它添加剂,包括载荷能力添加剂(如亚磷酸酯类,磷酸酯类等)。氟碳制冷剂的例子包括 R-11,

R-12, R-113, R-114, R-500 等。

美国专利第 4,428,854 号介绍了由 1,1,1,2-四氟乙烷和能溶解乙烷的有机溶剂组成的,用于冷冻系统中的吸收制冷剂组合物。所披露的溶剂中有有机酰胺,乙腈,N-甲基吡咯,N-甲基吡咯烷,N-甲基-2-吡咯烷酮,硝基甲烷,各种二噁烷衍生物、乙二醇醚,甲酸丁酯,乙酸丁酯,草酸二乙酯,丙二酸二乙酯,丙酮,甲基乙基酮,其它酮类和醛类,三乙基磷酸三酰胺,三亚乙基磷酸酯,三乙基磷酸酯等。

美国专利第 4,454,052 号中介绍了由(a)卤代烃制冷剂:(b)聚乙二醇甲基醚的液体吸收剂和(c)至少一种稳定剂所构成的稳定化的吸收组合物。稳定剂的例子包括磷酸酯、环氧化合物和有机锡化合物。所述的聚乙二醇甲基醚型化合物具有如下通式:



其中 n 为 1 至 6 的整数, R 为 H , $\text{CH}_3\text{-}$ 或 $\text{CH}_3\text{CO-}$ 。介绍了多种卤代烃,包括 1,1-二氟甲烷,1,1,1,2-四氟乙烷等。

美国专利 4,559,154 号涉及用含有 3 至 5 个碳原子的饱和氟代烃或氟代醚作工作流体的吸收热泵。报道的可用于这类氟代烃的溶剂包括醚类(如四甘醇二甲醚),酰胺类(可以是内酰胺,如 N -烷基吡咯烷酮),磺酰胺类和脲类(包括环状脲)。

本发明涉及液体组合物,其中包含(A)至少一种含 1 至 3 个碳原子的含氟烃;和润滑剂,其中包含(B)至少一种组分(I)和(II)的

羧酸酯，组分(I)为多羟基化合物，组分(II)为(1)含4或5个碳原子的单羧酸酐化剂，(2)含约7至约15个碳原子的单羧酸酐化剂以及(3)多羧酸酐化剂的组合物。

所述液体组合物中还可以含有(C)选自以下一组物质的添加剂：烷基亚磷酸酯，烷基磷酸酯，含氮杂环，以及它们的混合物。本发明还描述了一些其中的含氟烃同时含有其它卤素(如氯)的液体组合物。还介绍了使冷冻体系润滑的方法。所述的液体组合物特别适用作冰箱和空调器(包括汽车用，家用，商用和工业用空调器)中的冷冻液。

在本说明书及权利要求书的全文中，除非另有明确说明，所有的份数和百分数均指重量，温度为摄氏度，压力为常压或接近常压。

在本说明书及所附的权利要求书中所用的术语“烃基”和“烯炔基”是指有一碳原子与极性基团直接相连，并在本发明含义下具有烃或主要是烃类属性的基团。这类基团包括以下几种：

(1)烃基；即脂族(如烷基或链烯基)，脂环族(如环烷基或环烯基)等，以及通过分子中另一部分成环的环状基团(即任何两个所指的取代基可以在一起形成一个脂环族基团)。这类基团是本领域技术熟练人员所已知的。例子有甲基、乙基、辛基、癸基、十八烷基、环己基等。

(2)取代的烃基；即含有非烃取代基的基团，这些取代基在本发明文本中不改变基团中占主导地位的烃类属性。熟悉本领域的人员

都知道适用的取代基。例子有卤素、羟基、烷氧基等。

(3) 杂基团；即在本应由碳原子构成的链或环中含有非碳原子的基团，但在本发明含义下该基团主要仍为烃类属性。适用的杂原子对熟悉本领域的人员而言是显而易见的，例如包括氮、氧和硫。

一般来说，在所述烃基中每 10 个碳原子所相应存在的取代基或杂原子数不要超过约 3 个，以不超过 1 个为宜。

“烷基”，“亚烷基”等术语具有与上述的烃基及烯烷基相似的含义。

“以烃为基底的”一词也具有同样含义，在指有一个碳原子直接与极性基团相连的分子基团时与烷基一词可互换使用。

本文中与烷基，烯烷基，亚烷基，烷基，链烯基，烷氧基等术语连用的“低级”一词是指用来描述其本身所含碳原子数总共不超过 7 个的基团，这里面包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基和庚基。

除非另有指明，粘度均为运动粘度，按照 ASTM D2270 规范测定。

就本发明的目的而言，多元醇的当量重量由多元醇的化学式量被羟基数相除来确定。多元醇的当量数则由多元醇的量被它的当量重量相除来确定。对于多羧酸酐化剂或酸酐来说，当量重量由酐化剂或酸酐的化学式量被形成酯的羧基数相除来确定。例如，酸酐提供 2 个羧基能形成酯，因此酸酐的（例如琥珀酸酐的）当量重量为该酸酐的化学式量除以羧基数目。对琥珀酸酐来说，这个数目为 2。

当本文中指出某化合物或组分为“可溶的”时,则该化合物或组分可溶于由所述的含氟烃与润滑剂组成的本发明液体组合物中。例如,只要某化合物或组分溶于所述的液体组合物中即认为它是“可溶的”,即使它可能不溶于单独的含氟烃本身中。

“主要包含”一词是指这样的组合物,其中既含有权利要求中列举的成分,同时也含有对所述液体组合物的基本的新颖的特性不发生实质性影响的其它成分。

一般说来,对自动的和静止式的冷冻系统而言,含氟烃的数量为占多数的量。当然,也可以采用较低数量(例如低于50%)的含氟烃,例如在家用冰箱中。

(A)含氟烃

在一种例子中,本发明的液体组合物含有较大量的至少一种含氟烃。也就是说所述的含氟烃中含有至少一个C-H键以及若干个C-F键。除了这两种主要键型之外,所述烃中也可以含有其它的碳-卤素键,如C-Cl键。由于本发明的液体组合物主要打算用作制冷剂,所述的含氟烃宜含1至3或1至2个碳原子,以2个碳原子更好一些。

如以上所指出,可用于本发明的液体组合物中的含氟烃可以含有其它卤素(如氟)。但是在一种较好的实施方案中,所说的烃中含有碳、氢和氟。这些只含有碳、氢和氟的化合物在本文中称作氟氢碳化合物或氢氟碳化合物。除氟和氢之外还含有氯的烃类则称作氯氟氢

碳化合物或氢氟碳化合物。可用于本发明组合物中的含氟烃应与已经而且正在用作推进剂,制冷剂及发泡剂的全卤代烃相区别,这类全卤代烃有诸如以上介绍过的 *CFC-11*, *CFC-12* 和 *CFC-113*。

可用于本发明的液体组合物中的含氟烃的具体例子以及报导的它们对臭氧的消耗能力示于以下表 I 中。

表 1

化合物名称	化学式	ODP*
H C F C - 22	C H C l F ₂	0.05
H C F C - 123	C H C l ₂ C F ₃	< 0.05
H C F C - 141b	C H ₃ C C l ₂ F	< 0.05
H F C - 134a	C H ₂ F C F ₃	0

* 消耗臭氧能力按“过程工程 (Process Engineering)”杂志1988年

7月号33-34页报导。

可用于本发明的液体组合物中的其他含氟烃的例子包括三氟甲烷 (HFC-23), 1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a), 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a), 2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷 (HCFC-124), 1-氯-1,1,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124a), 1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b), 和 1,1,2,2-四氟乙烷 (HFC-134)。其他制冷剂, 如全氟丙烷 (HFC-218), 全氟环丙烷 (HFC-216), 全氟环氧丙烷, 1,3-全氟环氧丙烷和五氟二甲醚, 可与润滑剂联用。在制冷剂领域中, 所述的氟代烃往往只用前缀“R”代替以上几个字母来表示。例如 HFC-23 为 R-23, HCFC-124 为 R-124 等等。

一般来说, 可用作制冷剂的含氟烃均为常压和较低温度 (例如低于 30°C) 下沸腾的氟代甲烷和氟代乙烷。可以用含氟烃的混合物, 混合物中每种氟代烃数量可按要求的变化。可用作组分 (A) 的氟代烃混合物的例子有: 142(b)/22; 134(a)/23; 22/124/152(a) 等。在冷冻系统中适用的氟碳制冷剂通过以下机制用于传热: 在低温低压下 (例如接近室温和常压) 蒸发吸热, 在较高的温度和压力下凝结而放热。

含氟烃的用量为冷冻系统中一般所用的水平。本发明的液体组合物含有从约 10% 或约 20% 一直到约 90% 或约 85% 的含氟烃。在一种实施方案中, 含氟烃的存在数量为从约 45% 或约 50% 或约 55% 一直到约 90% 或约 80% 或约 75% (以液体组合物的重量为基准)。更一般地说, 所述液体组合物中含有从约 50% 至约 99% (重

量)的含氟烃。在另一种实施方案中,所述的液体组合物含有从约70%至约99%(重量)的含氟烃。当含氟烃用量高于液体组合物重量的50%时,则该液体组合物一般适用作汽车,商业和工业冷冻体系。

在一种实施方案中,按润滑剂的重量为基准,所述的含氟烃的存在数量为从约10%或约25%或约30%一直到约55%或约50%或约45%。当含氟烃的存在数量低于约45%时,则该液体组合物一般适用于家用冷冻体系。

(B)羧酸酯

除了上述的含氟烃之外,所述液体组合物还含有至少一种组分(I)与组分(II)的羧酸酯,组分(I)为多羟基化合物,组分(II)为(1)含4个或5个碳原子的单羧酸酐化剂,(2)含约7至约15个碳原子的单羧酸酐化剂与(3)多羧酸酐化剂的结合。

在液体组合物中用作组分(B)的羧酸酯润滑剂是一种或多种羧酸酐化剂与含有至少2个羟基的多羟基化合物的反应产物。所说的多羟基化合物可用以下通式表示:



其中的R为烃基,n至少为2。烃基可含从4至约20或更多个碳原子,该烃基还可含1个或多个氮和/或氧原子。所述多羟基化合物一般含约2至约10个羟基,含约3至约10个羟基更好。

所述的多羟基化合物可含1个或多个氧化烯基,因此该多羟基化合物包括像聚醚多元醇那样的化合物。用于生成羧酸酯的多羟基

化合物中所含碳原子数和羟基数可在很宽范围内变化,只要求与多羟基化合物所生成的羧酸酯可溶于本发明的液体组合物中。

用于制备羧酸酯(B)的多羟基化合物也可含有1个或多个氮原子。例如,该多羟基化合物可以是含3至6个羟基的链烷醇胺。在一种较好的实施方案中,所述的多羟基化合物为含有至少2个羟基(更宜为至少3个羟基)的链烷醇胺。

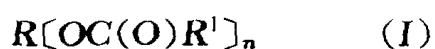
所述多羟基化合物包括三羟甲基链烷烃,如三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和三羟甲基丁烷。该多羟基化合物还包括季戊四醇、二季戊四醇和第三季戊四醇。在一种实施方案中,多羟基化合物为新多羟基化合物。可用于本发明中的多羟基化合物的具体例子包括乙二醇,二甘醇,三甘醇、丙二醇、二丙二醇,甘油,新戊二醇,1,2-丁二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,季戊四醇,二季戊四醇,第三季戊四醇,三甘油,三羟甲基丙烷,二-三羟甲基丙烷,山梨醇,六甘油,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇等。较好的是能采用任何上述多羟基化合物的混合物。

上述多羟基化合物与羧酸酐化剂反应以生成酯(B)。所述羧酸酐化剂包括组分(II),即(1)含4或5个碳原子的单羧酸酐化剂,(2)含约7或约8至约15,或至约12,或至约10个碳原子的单羧酸酐化剂与(3)多羧酸酐化剂的结合。该酐化剂包括酸,酸酐和低级烷基酯。在一种实施方案中,单羧酸酐化剂(II₂)含8个或9个碳原子。在一种实施方案中,酐化剂为支链结构。

含直链低级烷基的羧酸酐化剂的例子包括甲酸,乙酸,丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸,以及这些酸的酸酐。其中的烷基为支链烷基的羧酸酐化剂的例子包括异丁酸、2-乙基正丁酸、2-甲基丁酸、2,2,4-三甲基戊酸、2-己基癸酸、异硬脂酸、2-甲基己酸、3,5,5-三甲基己酸、2-乙基己酸、异辛酸、异壬酸、异庚酸、异癸酸、新庚酸、新癸酸以及可从美国德克萨斯州休斯敦的埃克森化学公司购得的 ISO 酸和 NEO 酸。ISO 酸为支链酸异构体的混合物,包括商品混合物(如 ISO 异庚酸,ISO 异辛酸和 ISO 异壬酸)以及开发产品(如 ISO 异癸酸和 ISO810 酸)。在 ISO 酸类中以 ISO 异辛酸和 ISO 异壬酸较适用。在一种实施方案中,所述 ISO 酸可为异戊酸(可从联合碳化物公司购得),它是 66%(重量)的戊酸与 34%(重量)的 2-甲基丁酸的混合物。新酸类包括可以购买到的商品混合物(如 NEO 新戊酸,NEO 新庚酸,和 NEO 新癸酸),以及开发产品(如 ECR-909,即 NEO C₉ 酸,和 ECR-903,即 NEO C_{12/14} 酸),和支链羧酸的商品混合物(如埃克森公司提供的称作 NEO1214 酸的混合物)。

所述多羧酸酐化地剂可含 2 至约 4 个,或至约 3 个羧基,以含 2 个较好。在一种实施方案中,多羧酸酐化剂为二羧酸酐化剂。适用的多羧酸酐化剂的例子包括马来酸或马来酸酐,琥珀酸或琥珀酸酐,己二酸或己二酸酐,草酸或草酸酐,庚二酸或庚二酸酐,戊二酸或戊二酸酐,辛二酸或辛二酸酐,壬二酸或壬二酸酐,癸二酸或癸二酸酐等。

冰箱用的液体组合物可为如下的液体组合物,其中包含(A)较大量的至少一种含1到3个碳原子的含氧烃;(B)较小量的至少一种可溶性有机润滑剂,该润滑剂含有由多羧酸酐化剂和多羟基化合物,或者由单羧酸与二羧酸酐化剂的混合物与多羟基化合物所生成的至少一种羧酸酯,该多羟基化合物含有至少2个羟基,酯产品可用以下通式表示:



其中R为烃基,每个R¹分别为氢、直链低级烃基、支链烃基,或含8至约22个碳原子的直链烃基(条件是至少有1个R¹基团为氢、低级直链烃基或支链烃基),或含羧酸或羧酸酯的烃基,n至少为2。

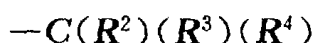
制备适用于所述液体组合物中的羧酸酯时所用的羧酸可用以下通式表示:



其中R¹为(a)氢,(b)直链或支链低级烃基(宜含约3至5个,或者至4个碳原子),(c)支链烃基,或(d),即基团(b)和(c)中之一或(b)、(c)两者与含有约8至约22个碳原子的直链烃基的混合物,或者(e)含羧酸或羧酸酯的烃基。换而言之,具有化学式(I)的酯产品中至少有一个R¹基团必须含一个低级直链烃基或支链烃基。所述的直链低级烃基(R¹)含1至约7个碳原子,在一较好的实施方案中该R¹含1至约5个碳原子。所述的支链烃基可含任何数目的碳原子,一般含4至约20个碳原子。在一较好的实施方案中,所述的支链烃基含

5 至 20 个碳原子,在一更好的实施方案中该支链烷基含 5 至约 14 个碳原子。在有些实施方案中所述的含 8 至约 22 个碳原子的较高分子量的直链烷基会含有 8 至约 18 个碳原子,在更适宜的实施方案中则为含 8 至约 14 个碳原子。

在一种实施方案中,所述支链烷基可用以下结构表示:



其中的 R^2, R^3 和 R^4 各自分别为烷基,这些烷基中至少有一个含 2 个或多个碳原子。这类支链烷基在连接到羧基上去时,在工业上称之为新基,相应的酸称之为新酸。新酸的特点是含有 α, α -双取代的烷基。在一种实施方案中, R^2 和 R^3 为甲基, R^4 为含 2 个或多个碳原子的烷基。

任何上述烷基 (R^1) 可含有 1 个或多个羧基或羧酯基,如一 $COOR^5$, 其中 R^5 为低级烷基、羟烷基,或羟基烷氧基。例如当羧酸 R^1COOH (III) 为二羧酸或二羧酸单酯时就会存在上述那种取代的烷基。但一般说来,酸 R^1COOH (III) 为单羧酸,因为当反应条件和反应剂数量未能仔细调节时多羧酸可能会形成聚合产物。在制备酯类 (I) 时可以采用单羧酸与较小量二羧酸或其酸酐的混合物。

在一种实施方案中,所述的酯由上述多羟基化合物之一与含有约 7 或约 8 至约 15, 或至约 12, 或至约 10 个碳原子的单羧酸酐化剂反应制备。在一种实施方案中,所述单羧酸酐化剂可为线性或分支型。特别适用的单羧酸酐化剂包括含 8 或 9 个碳原子的支链单羧酸

酰化剂。

可用于制备所述羧酸酯的第三种羧酸酰化剂为含有直链烃基的酰化剂,该直链烃基含 8 至约 22 个碳原子。如前面所指出的,这些较高分子量的直链酰化剂只能与上述其它酰化剂之一联合使用,因为高分子量直链酰化剂不溶于氟代烃中。这类高分子量直链酰化剂的例子包括癸酸、十二烷酸、硬脂酸、月桂酸、山萮酸等。

在另一实施方案中,用于制备羧酸酯的羧酸酰化剂可含有较大量单羧酸酰化剂与较小量二羧酸酰化剂的混合物。存在二羧酸酰化剂导致生成较高粘度的酯。由于相当大的一部分二羧酸或酸酐与一个以上的多元醇反应而生成复合酯。反应一般是多元醇通过二羧酸或酸酐而偶合。单和二羧酸酰化剂的混合物的例子包括琥珀酸酐和 3,5,5-三甲基己酸;壬二酸和 2,2,4-三甲基戊酸;己二酸和 3,5,5-三甲基己酸;癸二酸和异丁酸;己二酸和 50 份 3,5,5-三甲基己酸与 50 份新庚酸的混合物;以及新庚酸和 50 份己二酸与 50 份癸二酸的混合物。应该避免使用含有较大量二羧酸酰化剂的混合物,因为所得产品酯会含有大量的聚合酯,这样的混合物可能不溶于氟代烃中。这种混合物的一个例子是 80 份新庚酸和 20 份琥珀酸。增加二羧酸酰化剂的量,减少单羧酸酰化剂的量可以提高酯的粘度和平均分子量。

如上所述,液体组合物中的羧酸酯是使至少一种羧酸或酸酐与至少一种多羟基化合物(其中至少含 2 个羟基)反应而制备的。通过

羧酸与醇相互作用而生成酯可被酸催化,并且是一个可逆过程,用大量的醇或羧酸酐化剂,或者是除去反应中生成的水均可使反应趋于完全。如果是通过低分子量羧酸酯的酯基转移作用而生成酯,则通过去除酯基转移反应结果所生成的水,或低分子量醇或酸,可使反应完全。酯化反应可用有机酸或无机酸催化。无机酸的例子有硫酸和酸化白土。有多种有机酸可以使用,包括对甲苯磺酸和酸性树脂(如 Amberlyst15)等。有机金属催化剂中例如包括四异丙氧基原钛酸酯。

反应混合物中所含羧酸酐化剂与多羟基化合物的数量可按所要求的结果而变化。如果要使多羟基化合物中所含羟基全都酯化,则在混合物中应含足够的羧酸酐化剂以便与所有的羟基反应。当醇类混合物与多羟基化合物反应时,几种羧酸酐化剂可依次与多羟基化合物反应,或者是先制备羧酸酐化剂的混合物,再让混合物与多羟基化合物反应。在一较好的实施方案中,所用的是酐化剂的混合物,多羟基化合物先与一种羧酸反应(一般是高分子量的支链或直链羧酸酐化剂),接着再与直链低级烷基羧酸反应。

在本发明说明书和权利要求书全文中,应该理解,所述的酯也可以由多羟基化合物与任何上述羧酸的酸酐反应而生成。例如,用多羟基化合物与乙酸或乙酸酐反应都很容易制得酯。

羧酸酐化剂(1),(2)和(3)的数量可以变化以得到能取得所需结果的产品。在由组分(III),即(1)含4或5个碳原子的单羧酸酐化剂,

(2)含约7至约15个碳原子的单羧酸酐化剂和(3)多羧酸酐化剂的结合,制备酯类时,每1当量的多羟基化合物与下列数量的(1),(2)和(3)反应:即约0.1,或约0.2至约0.83,或至约0.8,或至约0.7摩尔的(1);约0.1或约0.2至约0.83,或至约0.8,或至约0.7摩尔的(2);约0.07或约0.1至约0.3,或至约0.2摩尔的(3)。在一种实施方案中,与每当量多羟基化合物反应的是:约0.5或约0.55或约0.6至约0.8,或至约0.7,或至约0.65摩尔的(1);约0.15或约0.2至约0.3,或至约0.25摩尔的(2);约0.075或约0.1至约0.2,或至约0.15摩尔的(3)。对于每当量的多羟基化合物,(1),(2)和(3)的总摩尔数一般等于1左右;当然,也可以使用超过1个当量的酐化剂,特别是单羧酸酐化剂。

在一种实施方案中,所述的酯是由多元醇与二羧酸酐化剂和单羧酸酐化剂的混合物反应而制备的。较适宜的是每1当量的多元醇与从约0.07(宜从约0.17)至约0.33(宜至约0.23)摩尔的二羧酸酐化剂,以及从约0.67(宜从约0.77)至约0.93(宜至约0.83)摩尔的单羧酸酐化剂反应。

用羧酸酐化剂与上述多羟基化合物反应以生成酯的过程可受下列因素影响:对酐化剂和多羟基化合物加热,升温时有或无酸催化剂,升温同时去除反应中生成的水或者低分子量醇或酸。一般从约75°C至约200°C或更高一些的温度对此反应是足够的。当水或者低分子量醇或酸不再生成时反应即完全;在蒸馏中不再有水或者低分

子量醇或酸流出时即表明反应完全。

在某些场合下,希望制备并非所有的羟基均被酯化的羧酸酯。这种部分酯可用上述方法制备,只要所用的酸或混合酸的数量不足以使所有羟基酯化。

以下的实施例说明可用作本发明的液体组合物中的润滑剂(B)的各种羧酸酯的制备。

实施例 1

制备 92.1 份(1 摩尔)甘油和 316.2 份乙酸酐的混合物并加热其至回流。反应放热并继续至 130°C 下回流约 4.5 小时。随后通过加热使反应混合物保持于回流温度 6 小时。在吹氮下加热,对反应混合物进行汽提,用助滤剂进行过滤。滤液即为所需的酯。

实施例 2

制备 872 份(6.05 摩尔)2-乙基己酸,184 份(2 摩尔)甘油和 200 份甲苯的混合物,吹入氮气并加热混合物至约 60°C。往混合物中加入 5 份对甲苯磺酸,接着加热到回流温度。在约 120°C 下蒸馏出水/甲苯共沸混合物。保持 125°C 至 130°C 的温度大约 8 小时,接着是在 140°C 温度下 2 小时,在此同时除去水分。残留物为所需的酯。

实施例 3

将 600 份(2.5 摩尔)三甘油和 1428 份(14 摩尔)乙酸酐装入反应容器中。混合物在氮气氛下加热至回流并保持在回流温度(125°C 至 130°C)下约 9.5 小时,反应混合物在 150°C 和 15 毫米汞柱压力

下吹氮汽提。残留物经助滤剂过滤,滤液为所需的酯。

实施例 4

将 23 份(0.05 摩尔)六甘油和 43.3 份(0.425 摩尔)乙酸酐装入反应容器。混合物加热至回流温度(约 139℃)并保持在此温度下总共约 8 小时。反应混合物吹氮汽提,再在 150℃和 15 毫米汞柱压力下真空汽提。残留物经助滤剂过滤,滤液为所需的酯。

实施例 5

制备 364 份(2 摩尔)山梨醇和 340 份(2 摩尔)商品 C_{810} 直链甲基酯(*Procter & Gamble* 公司产品)的混合物,将此混合物加热至 180℃。混合物为两相体系。加入 1 份对甲苯磺酸,将混合物加热至 150℃,于是开始反应并放出水 and 甲醇。当溶液变成均相后,在搅拌下加入 250 份(2.5 摩尔)乙酸酐。反应混合物随后在 150℃下汽提,过滤。滤液为所需的山梨醇的酯。

实施例 6

制备 536 份(4 摩尔)三羟甲基丙烷和 680 份(4 摩尔)商品 C_{11} 直链甲基酯的混合物,加入 5 份四异丙氧基原钛酸酯。吹氮下加热混合物至 200℃。从反应混合物中蒸馏出甲醇。通过吹氮气完成甲醇蒸出后,将反应温度降至 150℃,以缓慢地加入 408 份(4 摩尔)乙酸酐。加入 50 份甲苯即开始有含水共沸混合物放出。当收集到大约 75 份水/乙酸混合物时停止蒸馏。加入 50 份乙酸,进一步收集水/乙酸混合物。在加热下重复添加乙酸直到蒸馏不出水分为止。残留物

过滤,滤液为所需的酯。

实施例 7

制备 402 份(3 摩尔)三羟甲基丙烷,660 份(3 摩尔)商品直链甲基酯(含约 75% C_{12} 甲基酯和约 25% C_{14} 甲酯的混合物,由 *Procter & Gamble* 公司提供,商品名为 CE1270),和四异丙氧基原钛酸酯的混合物,在适度吹氮下加热至 200°C。允许反应在此温度下进行过夜,在 16 小时内收集到 110 份甲醇。将反应混合物冷却到 150°C,加入 100 份乙酸和 50 份甲苯,接着又加入 260 份乙酸。混合物在约 150°C 下加热若干小时生成所需的酯。

实施例 8

制备 408 份(3 摩尔)季戊四醇和 660 份(3 摩尔)实施例 7 中所用的 CE1270 甲基酯的混合物,加以 5 份四异丙氧基原钛酸酯,在氮气吹扫下将混合物加热到 220°C。未见发生反应。随后冷却混合物至 130°C,加入 250 份乙酸。加入少量对甲苯磺酸,混合物在约 200°C 下搅拌 2 天,除出 60 份甲醇。此时加入 450 份乙酸酐,在 150°C 下搅拌混合物直到不再有乙酸/水共沸混合物放出为止。残留物经助滤剂过滤,滤液为所需的季戊四醇的酯。

实施例 9

制备 850 份(6.25 摩尔)季戊四醇,3250 份(25 摩尔)新庚酸,和 10 份四异丙氧基原钛酸酯的混合物并加热至 170°C。有水放出并被蒸馏去除。当水分停止放出时,加入 50 份酸化粘土,又放出若干水

份。在反应过程中总共除去约 250 份水。反应混合物冷却至室温,加入 310 份乙酸酐使余下的羟基酯化。得到所需的酯。

实施例 10

制备 544 份 (4 摩尔) 季戊四醇, 820 份 (4 摩尔) Neo1214 酸 (埃克森公司提供的商品混合物), 408 份 (4 摩尔) 乙酸酐和 50 份 Amberlyst15 树脂的混合物, 加热至约 120°C, 于是开始蒸馏出水和乙酸。收集到约 150 份水/乙酸混合物之后, 反应温度升高到约 200°C。混合物保持在此温度下若干天并进行汽提。加入乙酸酐使任何余留的羟基酯化。过滤产品, 滤液即为所需的酯。

实施例 11

制备 1088 份 (8 摩尔) 季戊四醇, 1360 份 (8 摩尔) 由约 55% C₈, 40% C₁₀ 和 4% C₆ 酸构成的混合酸的商品甲基酯 (Procter & Gamble 公司产品“CE810 甲基酯”), 816 份乙酸酐和 10 份对甲苯磺酸的混合物, 加热至回流。去除出约 500 份挥发物质。随后蒸馏含水的共沸混合物, 使得约有 90 份水被去除出来。加入乙酸酐 (700 份), 搅拌混合物的同时有水/乙酸混合物放出。反应继续到不再有水分放出, 不再有自由羟基留下 (根据红外光谱测定) 为止。汽提反应产物并过滤之。

实施例 12

制备 508 份 (2 摩尔) 二季戊四醇, 812 份 (8 摩尔) 乙酸酐, 10 份酸化粘土 (用作催化剂) 和 100 份二甲苯的混合物, 加热到 100°C。保

持此温度直到固体的二季戊四醇溶解。收集水/乙酸共沸混合物，当放出速率降低时，反应混合物吹以氮气。加入 100 至 200 份乙酸，反应继续进行，同时进一步收集水/乙酸/二甲苯共沸混合物。当反应混合物的红外光谱分析表明自由羟基达到最低值时，汽提反应混合物并过滤之。滤液为所需产品，它会固化。

实施例 13

制备 320 份(1.26 摩尔)二季戊四醇,975 份(1.25 摩尔)新庚酸和 25 份 *Anberlyst*15 树脂催化剂的混合物,加热至 130℃。在此温度下水的放出较慢,但当温度升至 150℃时则可收集到理论水量的 65%左右。加热至 200℃以去除最后部分的水。产品为深色粘性液体。

实施例 14

制备 372 份(1 摩尔)三季戊四醇,910 份(7 摩尔)新庚酸和 30 份 *Anberlyst*15 催化剂的混合物,加热至 110℃,此时有水除出。混合物总共加热 48 小时,汽提混合物去除未反应的酸。残留物为所需的酯。

实施例 15

制备 1032 份(6 摩尔)新癸酸,450 份(3 摩尔)三甘醇和 60 份 *Amberlyst*15 树脂的混合物,加热至 130℃。放出含水共沸混合物,收集之。残留物为所需产物。

实施例 16

制备 1032 份(6 摩尔)新癸酸和 318 份(3 摩尔)二甘醇的混合物,在 20 份 Anberlyst15 树脂存在下加热至 130℃。加热 24 小时,除去约 90 份水之后,加入 20 份 Anberlyst15 树脂,让反应再进行 24 小时。得到理论数量的水分之后停止反应,残留物为所需的酯。

实施例 17

将 200 份(2 摩尔)琥珀酸酐和 62 份(1 摩尔)乙二醇的混合物加热到 120℃,混合物变成液体。加入 5 份酸化粘土作催化剂,出现放热反应一直升温到约 180℃。加入异辛醇 260 份(2 摩尔),将反应混合物保持在 130℃同时除水。当反应混合物变混浊时,加入少量丙醇,在 100℃下搅拌混合物过夜。随后过滤反应混合物以去除痕量的低聚物,滤液为所需的酯。

实施例 18

制备 200 份(2 摩尔)琥珀酸酐,62 份(1 摩尔)乙二醇和 1 份对甲苯磺酸的混合物,加热到 80℃至 90℃。在此温度下开始反应,放热反应达到 140℃。加入 160 份(2 摩尔)2,2,4-三甲基戊醇后,混合物在 130℃至 140℃下搅拌 15 分钟。水放出很快,当所有水分已经除去后,回收残留物作为所需产物。

实施例 19

制备 294 份(3 摩尔)马来酸酐和 91 份(1.5 摩尔)乙二醇的混合物,在约 180℃下加热,此时发生很强的放热反应,混合物的温度升至约 120℃。当混合物温度冷却至约 100℃时,加入 222 份(3 摩尔)

正丁醇和 10 份 Anberlyst15 树脂。开始有水放出,收集之。反应混合物保持于 120℃。直至收集到 50 份水。过滤残留物,滤液为所需产物。

实施例 20

制备 1072 份(8 摩尔)三羟甲基丙烷,2080 份(16 摩尔)新庚酸和 50 份 Anberlysr15 树脂的混合物,加热至约 130℃。放出水/酸共沸混合物,去除之。去除掉约 250 份共沸混合物后,加入 584 份(4 摩尔)乙二酸,继续反应再生成 450 份馏出液。此时加 65 份三羟甲基丙烷至混合物中,进一步除水。残留物过滤后滤液即为所需的酯

实施例 21

在四异丙氧基原钛酸酯催化剂存在下,使异壬酸(1)和己二酸(2)的混合物与三羟甲基丙烷(3)反应以制备酯。反应物装入烧瓶中加热直到反应停止(蒸馏阱中不再收集到水表示反应停止),此时反应混合物已达到约 220℃。用真空去除挥发组分,冷却烧瓶内的物料,过滤得到液体酯产品。

产品性质如下:

	摩尔数			催化剂 (克数)	粘度 (厘沲)		分子量
	(1)	(2)	(3)		40°C	100°C	
A	44	2	16	13	76.6	9.1	611
B	40	4	16	12	116	12.3	694
C	16	2	6.7	5	141	13.9	723

可见增加二羧酸份数会得到粘度较高,平均分子量较大(用蒸汽相渗透压测定法测量)的酯类物质。

实施例 22

采用实施例 21 中的步骤用异壬酸(1),己二酸(2)和新戊二醇(3)制备酯,得到如下产物性质:

	摩尔数			催化剂 (克数)	粘度 (厘池)		分子量
	(1)	(2)	(3)		40°C	100°C	
A	2	1	2	2	80	10.5	588
B	10.7	6.7	12	5	106	13.2	665
C	8.3	8.3	12.5	8	220	22.1	758

实施例 23

采用实施例 21 中的步骤,用异壬酸(1),异辛酸(2),异丁酸(3),己二酸(4)和季戊四醇(5)制备酯,得到如下产物性质:

产 品	摩尔数					催化劑 (克数)
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
A	7	7	7	1.5	6	5
B	7.2	7.2	6	1.8	6	5

产 品	粘度(厘沲)		分子量
	40°C	100°C	
A	149.5	14.0	733
B	194	16.9	802

实施例 24

采用实施例 21 中的步骤制备表 II 中的酯。

表 II

实施例	TMP(1)	亨尔数	
		己二酸	异壬酸
比较例	1	0	3
24A	1	0.1	2.8
24B	1	0.125	2.75
24C	1	0.25	2.45
24D	1	0.30	2.4
24E	1	0.35	2.3
		粘度	
		@40°C	@100°C
实施例		52.25	7.25
24A		69.4	8.65
24B		76.6	9.14
24C		119	12.3
24D		140	14
24E		185	16.8

(1) 三羟甲基丙烷

(2) 可从埃克森化学公司购得

由表Ⅱ可见,增加二羧酸的水平则酯的粘度增高。

以下实施例说明用(1)含 4 或 5 个碳原子的单羧酸酐化剂,(2)含约 7 至约 15 个碳原子的单羧酸酐化剂和(3)多羧酸酐化剂构成的组合酐化剂(Ⅱ)制备的酯。

实施例 25

将 372 份(1 摩尔)三季戊四醇,650 份(5 摩尔)新庚酸,204 份(2 摩尔)新戊酸,59 份(0.5 摩尔)琥珀酸和 4 份四异丙氧基钛酸酯加入反应容器中。加热混合物至 150℃,保温 48 小时。混合物变稠,升温至 200℃以上,保温 24 小时。产品进行过滤,残留物为产物。残留物的运动粘度为 830 厘沲。

实施例 26

按实施例 25 的步骤用 134 份(1 摩尔)三羟甲基丙烷,269 份(1.0 摩尔)异辛酸,77 份(0.75 摩尔)新戊酸,34 份(0.2 摩尔)壬二酸和 4 份四异丙氧基钛酸酯制备酯产品。

实施例 27

按实施例 25 的步骤用 136 份(1 摩尔)季戊四醇,325 份(2.5 摩尔)新庚酸,88 份(1 摩尔)异丁酸,37 份(0.25 摩尔)己二酸和 4 份四异丙氧基钛酸酯制备酯产品。

实施例 28

按实施例 25 中的步骤,用 372 份(1 摩尔)三季戊四醇,790 份(5 摩尔)3,5,5-三甲基己酸,204 份(2 摩尔)异戊酸,73 份(0.5 摩尔)己二酸和 4 份四异丙氧基钛酸酯制备酯产品。

实施例 29

按实施例 25 中的步骤,用 372 份(1 摩尔)三季戊四醇,260 份(2 摩尔)新庚酸,510 份(5 摩尔)新戊酸,59 份(0.5 摩尔)琥珀酸和 4 份四异丙氧基钛酸酯制备酯产品。

实施例 30

按实施例 25 中的步骤,用 136 份(1 摩尔)季戊四醇,158 份(1 摩尔)3,5,5-三甲基己酸,220 份(2.5 摩尔)异丁酸,37 份(0.25 摩尔)己二酸和 4 份四异丙氧基钛酸酯制备酯产品。

在一种实施方案中,羧酸酯宜含支链烷基,且一般不含炔属和芳族不饱和性。带有这种不饱和性的某些化合物可能不溶于含氟烃中。本发明的可溶性润滑剂亦宜不含烯属不饱和性,除非是在润滑剂可溶的前提下可以存在某种烯属不饱和性。

羧酸酯(I)可溶于含氟烃,特别是 1,1,1,2-四氟乙烷一类的氟代烃中。该润滑剂在很宽的温度范围内(特别是在低温下)可溶。低温下润滑剂在 1,1,1,2-四氟乙烷一类的氟代烃中的溶解度用以下方法测定。将 0.5 克润滑剂放入装有可拆卸压力表的厚壁玻璃容器中。将 4.5 克四氟乙烷冷凝到冷却为 -40°C 的玻璃容器中,加热容

器中的物料至所要求的温度,混合以确定该润滑剂是否溶于四氟乙烷中。如果可溶,则降低混合物的温度直到能见到分离和/或沉淀为止。用羧酸酯润滑剂的若干例子进行的此项溶解度试验的结果综合于下面的表Ⅲ中。

表 III

液体中含有下列 实施例的产物	溶解度 °C (出现沉淀的温度)
6	-45
10	-50
11	-40
12	-50
13	-15
15	-30
16	10
17	-25
19	-10
21(A)	-35
21(B)	-30
21(C)	-30
25	-30

在一种实施方案中,所述的液体组合物含有较大量的含氟烃和较小量的至少一种可溶性有机润滑剂、该润滑剂由至少一种羧酸酯(I)构成,所谓“较大量”是指重量含量大于50%,例如50.5%,70%,99%等。“较小量”一词则包括低于50%的重量含量,如1%,5%,20%,30%,直到49.9%。在一种实施方案中,该液体组合物包含约70%至约99%的含氟烃和约1%至约30%(重量)的润滑剂。在其它实施方案中,该液体组合物可含从约5%至约20%(重量)的润滑剂。

该液体组合物也可以含有(C),即选自以下一组物质的至少一种添加剂:烷基亚磷酸酯,烷基磷酸酯,含氮杂环化合物,以及它们的混合物。所说的亚磷酸酯和/或烷基磷酸酯的存在数量足以为润滑剂和液体组合物提供抗磨和/或耐极端压力的性能。所说的亚磷酸酯和/或烷基磷酸酯的存在数量能为润滑剂提供0.001%,或0.015%,或约0.025%至约1%,或至约0.5%,或至约0.2%(重量)的元素磷含量。所述的含氮杂环化合物的存在数量相当于润滑剂重量的约0.001%,或约0.02%,或约0.03%直至约5%,或至约2%,或至约1%,或至约0.5%。

所说的亚磷酸酯和/或烷基磷酸酯为液体组合物提供有利的抗磨和耐极端压力的性能。该亚磷酸酯可为二烷基或三烷基亚磷酸酯,宜为二烷基亚磷酸酯。该烷基磷酸酯可为烷基磷酸二酯,宜为其

二烷基酯。亚磷酸酯和磷酸酯中的烷基分别含有从 1, 或约 3 至约 20, 或至约 18, 或至约 8 个碳原子, 在一种实施方案中, 该亚磷酸酯和磷酸酯中具有分别含约 3 至约 6, 或至约 5 个碳原子的烷基。许多亚磷酸二烷基酯有商品供应, 例如较适用的亚磷酸低级二烷基酯。亚磷酸低级二烷基酯包括亚磷酸二甲酯, 二乙酯、二丙酯、二丁酯、二戊酯和二己酯。亚磷酸酯及其制备是已知的, 而且许多亚磷酸酯有商品供应。由醇的混合物制得的亚磷酸混合烷基酯亦可用于本发明。醇混合物的例子有乙醇和丁醇; 丙醇和戊醇; 以及甲醇和戊醇。特别适用的亚磷酸酯为亚磷酸二丁酯。

烷基磷酸酯用本领域人员所熟知的方法制备。例如可用烷基卤与三烷基亚磷酸酯反应制备烷基磷酸酯。烷基磷酸酯的例子包括丁基磷酸二乙酯; 丁基磷酸二丁酯; 2-乙基己基磷酸 2-乙基己基酯等。

所述润滑剂中还可以包含有含氮的杂环化合物, 如二巯基噻二唑, 三唑, 氨基巯基噻二唑, 咪唑, 噻唑, 四唑; 羟基喹啉, 噁唑啉, 咪唑啉, 噻吩, 吡啶, 吡唑, 喹啉, 苯并噁嗪, 二硫酚, 噁唑, 噁三唑, 吡啶, 哌嗪, 三嗪, 以及上述任何一种或多种物质的衍生物。在一种实施方案中, 所述的含氮杂环化合物为三唑或其衍生物, 噻唑或其衍生物, 巯基噻唑或其衍生物, 以及噻二唑或其衍生物, 以三唑或其衍生物较好。这些添加剂为液体组合物提供金属减活化、金属钝化和腐蚀控制特性。适用的金属减活化剂的例子包括二巯基噻二唑及其衍生

物,取代的和非取代的三唑(如苯并三唑,甲基三唑,辛基苯并三唑等),巯基苯并三唑等。这些化合物的例子有苯并三唑,烷基取代的苯并三唑(如甲基三唑,乙基苯并三唑,己基苯并三唑,辛基苯并三唑等),芳基取代的苯并三唑(如酚苯并三唑等),和烷芳基或芳烷基取代的苯并三唑以及取代基为羟基、烷氧基、卤素(尤其是氯)、硝基、羧基和羧基烷氧基的取代苯并三唑。所述的三唑较宜为苯并三唑或烷基苯并三唑(其中的烷基含1至约20个碳原子,宜为1至约8个碳原子)。

该含氮杂环化合物也可以是至少一种上述苯并三唑,至少一种胺和一种醛或醛前体的反应产物。所说的胺可为一种或多种单胺或多胺。这些单胺和多胺可为伯胺、仲胺或叔胺。所述胺类可为单胺或多胺。多胺的例子包括聚亚烷基多胺和杂环多胺。聚亚烷基多胺包括聚亚乙基多胺,如二亚乙基三胺、三亚乙基三胺、四亚乙基五胺等。

所述的醛一般为烃基的醛,宜为低级脂族醛。适用的醛包括甲醛,苯甲醛,乙醛,各种丁醛,羟基丁醛和庚醛,也包括反应条件下像醛一样反应的醛前体,如仲甲醛,仲乙醛、甲醛水溶液和甲醛。以甲醛及其前体(如仲甲醛,三噁烷)较好。可以用醛的混合物。

适用的三唑衍生物的一例为 *Reonet*[®]39。这种物料为三唑衍生物,可从 *Ciba-Geigy* 公司购得。

本发明的液体组合物的特点是在很宽的温度范围内具有改善的热稳定性和化学稳定性。所述液体组合物具有改进的抗磨和腐蚀稳

定性能。该液体组合物具有良好的粘度特性。40℃下测定的液体组合物的粘度宜为5至400厘池(cSt)。

含由多元醇(如新戊二醇,三羟甲基丙烷和季戊四醇)得到的羧酸酯的液体组合物具有良好的热稳定性和水解稳定性。含有由支链酸(如异酸或新酸,以新酸较好)得到的羧酸酯的液体组合物具有改进的热稳定性和水解稳定性。在一种实施方案中,该羧酸酯来自上述多元醇,多羧酸和异酸或新酸。该液体组合物可含有一种羧酸酯反应产物,或者在另一实施方案中,该液体组合物可含有两种或多种羧酸酯反应产物的混合物。将一种粘度较高的羧酸酯和一种粘度较低的羧酸酯相混和可以制备具有所需粘度的液体组合物。可溶于该液体并已知可用于改进含卤素烃类制冷剂性能的其它添加剂亦可包含在本发明的液体组合物中以改善该液体用作制冷剂的特性。但是像矿物油一类的烃类油一般不包含在本发明的液体组合物中,而且在绝大多数场合下应排除在液体组合物之外,尤其是当含氟烃中不含其它卤素时。但若液体组合物用于原来就采用烃类润滑剂的压缩机系统改造时则可存在有烃类润滑剂。

本发明的液体组合物中还可包含其它添加剂以增强所述液体的性能,这类添加剂包括耐极端压力和抗磨剂、氧化稳定性和热稳定性改进剂、缓蚀剂、粘度指数改进剂、倾注点和/或絮凝点下降剂、洗净剂、分散剂、消泡剂、粘度调节剂、金属减活化剂等。如上面所述,这些补充添加剂必须能溶于本发明的液体组合物中。可用作耐极端

压力和抗磨剂的物料包括磷酸盐、磷酸酯、硫代磷酸盐(如二有机基二硫代磷酸锌)、氯化石蜡、硫化脂肪和烯烃、有机铅化合物、脂肪酸、钼配合物、硼酸盐、卤素取代的磷化合物、硫化的狄尔斯-阿德尔加合物,有机硫化物、有机酸金属盐等。氧化稳定性和热稳定性改进剂的有用的例子为立体受阻酚、芳族胺、二硫代磷酸盐、硫化物和二硫代羧酸的金属盐。可用作缓蚀剂的化合物包括有机酸、有机胺、有机磷酸酯、有机醇、金属磺酸盐等。粘度指数改进剂包括聚烯烃,如聚酯丁烯、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯等。倾注点和絮凝点下降剂包括聚甲基丙烯酸酯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、琥珀酰胺酸-烯烃共聚物、乙烯- α 烯烃共聚物等。洗净剂包括磺酸、长链烷基取代芳族磺酸、磷酸酯、苯醚、烷基酚金属盐、烷基酚-醛缩合产物、取代水杨酸金属盐等。硅氧烷聚合物是熟知的一类消泡剂。粘度调节剂的例子有聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、聚烷基苯乙烯、环烷油、烷基苯油、聚酯、聚氯乙烯、聚磷酸酯等。

以下例子(表 IV 涉及可用作有机润滑剂(B)的配方。

表 1V

产品实例号	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
21C	97	99.5	96.8	99.3	96.8	96.88	96.85			97.5
22A								97.9		
23B									99.3	
磷酸三甲苯酯	3		3		3	3	3	2		2
癸酸二丁酯		0.5		0.6	0.1	0.1	0.1		0.5	0.1
甲苯基三唑						0.02	0.05	0.1	0.1	0.05
苯并三唑										0.5
油酰胺			0.2		0.1				0.1	0.1
硬脂酰胺				0.3						0.2

表 1V

产品实施例号	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
25	99.38	99.5	99.18	99.1	99.8	99.88	99.85			99.5
28								99.9		
30									99.3	
DBPH ¹	0.62	0.5		0.6		0.1	0.1		0.5	0.1
DBBP ²			0.62		0.1					0.1
甲苯基三唑 油酰胺			0.2		0.1	0.02	0.05	0.1	0.1	0.1
Reomet® 39 ³				0.3						0.2

(1) 癸酸二丁酯

(2) 丁基癸酸二丁酯

(3) Reomet® 39 为三唑衍生物, 可从Ciba-Geigy公司购得。

本发明的液体组合物尤其适用于各种压缩式冷冻系统(如冰箱,冷柜,汽车用、家用和工业用空调器)中作为制冷剂。以下例子为本发明液体组合物的说明示例。

	重量份数
例 A	
1, 1, 1, 2 - 四氟乙烷 (HFC-134a)	90
买施例 25 中的润滑剂	10
DBPH	0.625
苯并三唑	0.02
例 B	
1, 1, 1, 2 - 四氟乙烷	85
买施例 25 中的润滑剂	15
DBBP	0.2
例 C	
HFC-134a	60
买施例 25 中的润滑剂	40
DBPH	0.1
苯并三唑	0.01
例 D	
HFC-134a	55
买施例 28 中的润滑剂	45
甲苯基三唑	0.025
例 E	
HFC-134a	85
买施例 29 中的润滑剂	15
苯并三唑	0.02

表 V 中包含有本发明的液体组合物的进一步例子。

表 V

	E	E	H	I	I
HFC-134a	80	85	45	90	55
以下例子中的润滑剂					
I	20				
V		15		10	
VII			55		45

以上虽然是联系本发明较好的实施方案对本发明作了解释,但是应该理解,它们的各种变化方案对于看了本说明书的本领域熟练人员来说是显而易见的。因此应该理解,这里所披露的本发明将这类变化方案均列入所附权利要求的范畴之内。