THE DOW CHEMICAL COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE LUBRIFICANTES DE POLIGLICOL PARA REFRIGERAÇÃO"

==========

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de composições de refrigeração fluidas para refrigeração por compressão as quais tem uma temperatura superior de solução crítica igual ou maior que 60°C, o qual compreende a mistura de (A) hidroclorofluorocarbonetos e hidrofluorocarbonetos seleccionados e (B) poliéter-poliois tendo viscosidades maiores que 80 centistokes (8×10^{-5} m^2/s) a 38°C e tendo um peso molecular médio que varia de 400 a 2000, em que os poliois são o resíduo de um composto de hidrogénio activo tal como glicerina ou etileno-diamina.

Este invento diz respeito a composições de poliglicois com refrigerantes hidrofluorocarbonos e hidroclorofluorocarbonos os quais são uteis para a lubrificação de bombas de calor e compressores de ar condicionado.

O refrigerante R12 (diclorodifluorometano), é usado em condicionadores de ar para automoveis e muitos outros tipos de compressores de refrigeração e ar condicionado. é um clorofluorocarbono que foi identificado como depletante do ozono atmosférico. Os Acordos de Montreal restringem a produção de R12 em 1990. O refrigerante R134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) tem uma tensão de vapor que é muito análoga ao R12 e tem a vantagem de não depletar a camada de ozono atmosférico. O R134a pode substituir o R12 na maioria dos sistemas de refrigeração sem ser necessario voltar a projectar o equipamento actual. Pode ser usado em condicionadores de ar dos automoveis sem ser preciso qualquer readaptação pelas companhias fabricantes de automoveis.

O problema principal para o uso de R134a é que os lubrificantes convencionais tal como óleos naftenicos minerais não são soluveis ao longo de uma gama de temperaturas de -20° a 80°C, que são as temperaturas de operação encontradas nas diferentes aplicações de refrigeração. Alguns poliglicois são soluveis em R134a a 25°C e menos mas as suas fases separam-se abaixo de 60°C. A separação de fases do lubrificante e do refrigerante pode ocasionar uma pobre lubrificação do compressor o que aumenta o desgaste e diminui a vida do compressor. é bem conhecido na industria de refrigeração que a concentração do lubrificante no refrigerante está limitada a uma gama de 10 a 20 por cento devido a considerações termodinamicas. No entanto, uma gama de 1 a 25 por cento em peso é considerada como sendo útil neste invento.

A utilidade deste invento é que permitirá aos fabricantes de compressores substituir R134a e outros hidrofluorocarbonos ou hidroclorofluorocarbonetos por clorofluorocarbonetos tal como R12 na maioria dos compressores sem modificações mecanicas dos compressores existentes e serem capazes de operar ao longo de uma ampla gama de temperaturas.

Os fundamentos da lubrificação em aparelhos de ar condicionado são apresentados por 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).

Os lubrificantes para os vários aparelhos de ar condicionado são conhecidos da Patente U. S. 4.248.726. Esta patente mostra polieter poliois ou poliglicois com funcionalidades de 1 a 6 são uteis como lubrificantes de refrigeração com varios refrigerantes tal como, por exemplo, e R11, R12, e R22. Os poliglicois podem ter grupos livres OH ou podem ser eter ou ester tamponado e eles contem um aditivo ácido varredor. Estes fluidos devem ter uma viscosidade de 50 a 200 centistokes (5×10^{-5} a 2×10^{-4} m^2/s) a 98,8°C e um indice de viscosidade de pelo menos 150. O foco desta patente é uma embalagem aditiva que evita a degradação dos poliois de alta viscosidade em refrigeradores tipo rotativo. Os poliglicois de alto peso molecular desta patente são insoluveis em R134a a 25°C.

A Patente U. S. 4.267.064 divulga essencialmente o mesmo invento que a patente anterior 4.248.726 excepto que a patente '064 divulga e ensina o uso de polieter poliois com viscosidades de 25 a 50 centistokes (25×10^{-6} a 5×10^{-5} m^2/s) a 98,8°C. Os poliglicois de alto peso molecular desta patente são insoluveis em R134a a 25°C.

A Patente U. S. 4.755.316 divulga composições contendo um ou mais polieter poliois para a lubrificação de compressores de refrigeração usando R134a. No entanto, observou-se (controlo D) que o polipropileno glicol com base em trimetilpropano na patente é inesperadamente inferior aos poliglicois aqui usados.

Lubrificantes para varios compressores de refrigeração são tambem conhecidos da Patente Japonesa J57051795. Esta patente sugere que o polipropileno glicol de alto peso molecular com base em glicerina deve ser util como lubrificante de refrigeração. No entanto, a temperatura superior de solução critica deste glicol não é adequada como se pode aqui ver do Controlo E.

O invento compreende uma composições lubrificantes polieter poliol com refrigerantes hidrofluorocarbono e hidroclorofluorocarbono os quais tem temperaturas superiores de solução critica iguais ou maiores que 60°C. Em geral, as composições consistem em (A) um refrigerante seleccionado entre hidrofluorocarbonos e hidroclorofluorocarbonos, e (B) um polieter poliol tendo uma viscosidade maior que 80 centistokes (8×10^{-5} m^2/s) a 38°C (100°F) e a formula

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

onde

Z é o residuo de um composto com hidrogénio activo seleccionado entre um grupo formado por glicerina, pentaeritritol, sorbitol, etileno diamina, dietileno triamina, hidrazina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina e triisopropanolamina,

R_1 é hidrogénio, etilo, ou suas misturas,

n é 0 ou um numero positivo,

m é um numero positivo,

n+m é um numero tendo um valor que originará um polieter poliol com um peso molecular médio de 400 a 2000,

p é um inteiro tendo um valor igual ao numero de hidrogénios activos de Z.

As composições lubrificantes poliol tem uma gama preferida de temperatura superior de solução critica de 65°C a 110°C.

Os polieter poliois tem uma viscosidade preferida na gama de 90 a 800 centistokes (9×10^{-5} a 8×10^{-4} m^2/s) a 38°C.

Exemplos dos polieter poliois ou polioxialquileno poliois usados neste invento são os derivados de óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2, ou 2-3 óxido de butileno. Os óxidos anteriores podem ser polimerizados sozinhos, i.e., homopolimerizados ou em combinação. Os óxidos combinados podem tambem ser combinados em adição aleatoria ou em bloco. Embora alguns dos compostos anteriores possam ser de natureza hidrofilica, preferem-se os de natureza hidrofobica, tal como os derivados de óxido de propileno, óxidos de butileno ou suas combinações.

Exemplos de glicois polioxialquileno tamponados apropriados são os derivados de óxidos de etileno, propileno, e butileno em que os óxidos de alquileno são iniciados a partir de

um composto tendo de 1 a 8 hidrogénios activos numa maneira conhecida. Os grupos hidroxilo terminais podem reagir ainda com haletos de alquilo para formar glicois polioxialquileno alquil tamponados. Estes polieter poliois e sua preparação são bem conhecidos do livro "Polyurethanes" by Saunders and Frisch, Interscience Publishers (1962), pages 33-39.

Exemplos de compostos iniciadores apropriados que são empregados para preparar os polieter poliois anteriores são compostos tendo de 3 a 6 hidrogénios activos tal como, por exemplo, glicerina, pentaeritritol, sorbitol, etileno diamina, dietileno triamina, hidrazina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina e triisopropanolamina.

Os polieter poliois seguintes devem ter um numero de peso molecular médio de 400 a 2000 e de preferencia na gama de 400 a 1500.

As composições lubrificantes finais deste invento podem conter quantidades efectivas de aditivos sem cinzas, tal como antioxidantes, inibidores de corrosão, desactivadores metalicos, aditivos de lubrificidade, melhoradores de indice de viscosidade e aditivos de extrema pressão conforme for necessario.

Exemplos de antioxidantes sem cinzas uteis que podem ser usados são fenil naftilaminas, i.e., ambas as alfa e beta-naftil aminas; difenil amina; iminodibenzil; p,p-dibutil-difenilamina; e suas misturas. Outros antioxidantes apropriados são fenois camuflados tal como, por exemplo, 6-t-butilfenol, 2,6-di-t-butilfenol e 4-metil-2,6-di-t-butilfenol e analogos.

Exemplos de inibidores de corrosão metálicos sem cinzas apropriados são comercialmente disponiveis tal como N-oleoilsarcosina e Irgalube 349 da Ciba-Geigy ,o qual é um sal de amina alifatica de ester monohexil de ácido fosfórico. Outros inibidores de corrosão metalicos uteis são NA-SUL DTA e NA-SUL EDS da White Chemical Company (sulfonato dinonilnaftaleno de dietilenetriamina e sulfonato dinonilnaftaleno de etileno diamina) e N-metil oleosarcosina, respectivamente.

Exemplos de desactivadores metalicos cuprosos sem cinzas apropriados são imidazol, benzimidazol, pirazol, benzotriazol, tolutriazol, 2-metil benzimidazol, 3,5-dimetil pirazol, e metileno bis-benzotriazol.

Uma quantidade efectiva dos aditivos anteriores para uso num compressor de refrigeração está em geral na gama de 0,1 a 5,0 por cento em peso para os antioxidantes, de 0,1 a 5,0 por cento em peso para os inibidores de corrosão, e de 0,001 a 0,5 por cento em peso para os desactivadores metalicos. As percentagens em peso anteriores são baseadas no peso total dos polieter poliois. Deve subentender-se que podemos usar mais ou menos dos aditivos dependendo da circunstancia para a qual a composição final deve ser usada.

Exemplos de refrigerantes uteis neste invento são hidroclorofluorocarbonos tal como clorodifluorometano, clorofluorometano, 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano, 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano, 2-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano, 1-cloro-2,2,2--trifluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano e 2-cloro-2,2-difluoroetano.

Outros exemplos de refrigerantes uteis neste invento são hidrofluorocarbonos tal como 1,1,1,2-tetrafluoroetano,

1,1,2,2-tetrafluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 2,2-difluoroetano, trifluoroetano, fluoreto de metileno, fluoreto de metilo, difluoroetileno e pentafluoroetano.

O processo geral para a preparação dos controlos e dos exemplos do presente invento com o refrigerante R134a é apresentado a seguir. Os dados são apresentados na Tabela seguinte.

O poliol seleccionado é vaporizados em vácuo. As ampolas de vidro são lavadas com acetona e secas a 110°C. A ampola ou tubo vazio foi pesado e a mistura a ser avaliada foi seringada para o interior do tubo. O tubo foi de novo pesado para determinar o peso de lubrificante. O tubo foi evacuado para remover o ar e a seguir imerso numa papa de gelo seco/cloreto de metileno num frasco de Dewar. O R134a foi transferido a uma pressão de 8 psig (56 MPa manométricos) para o tubo para obtermos a concentração desejada de lubrificante. A ampola cheia foi a seguir interrompida e deixada equilibrar à temperatura ambiente, 25°C. As ampolas foram colocadas num banho de temperatura controlada e a temperatura variou entre -20 a 85°C enquanto observamos para a separação de fase. A temperatura da separação de fase chama-se a temperatura da solução critica superior (USCT) e é assinalada em graus C. As temperaturas acima de 85°C não foram investigadas devido às limitações de pressão do aparelho ampola de vidro. Os sistemas com USCT's acima desta medida limite de temperatura são designadas como maiores que 85°C.

Tabela

Dados de Temperatura da Solução Critica Superior do R134a

Experiencia Numero	Lubrificante/Viscosidade, cs @ 100 °F ou 38°C (m^2/s)	Lubrificante % em peso em R134a	USCT °C
Controlo A	n-butanol + PO a 1170 Peso Mol--57 cs (57×10^{-6})	16	60
Controlo B	Propileno glicol + PO 2000 Peso Mol--160 cs (16×10^{-5})	12	<25
Controlo C	Propileno glicol + PO 1000 Peso Mol--73 cs (73×10^{-6})	25	70
Controlo D *	Trimetilol propano + PO 720 Peso Mol--133 cs (133×10^{-6})	16	52
Controlo E **	Glicerina + PO 3000 Peso Mol.-230 cs indice de viscosidade 180 (23×10^{-5})	22	<25

Exemplo 1	Glicerina + PO a 700 Peso Molecular--108 cs (108×10^{-6})	16	78-80
Exemplo 2	Etileno Diamina + PO a 511 Peso Molecular--753 cs (753×10^{-6})	15	>85
Exemplo 3	Etileno Diamina + PO a 951 Peso Molecular--263 cs (263×10^{-6})	15	70

* Este controlo que é analogo ao exemplo TPF-740 da Patente U. S. 4.755.316 (Magid et al.) mostra que o lubrificante tem um valor USCT que é muito baixo.

** Este controlo que é analogo aos exemplos da Patente U. S. 4.267.064 (Sasaki et al.) e da Patente U. S. 4.248.726 (Uchinuma et al.) mostra que os lubrificantes de alto peso molecular tem um valor USCT que é muito baixo.

REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para a preparação de composições fluidas para uso em compressão de refrigeração as quais têm uma temperatura superior de solução crítica igual ou maior que 65°C, caracterizado por compreender a mistura de:

(A) um refrigerante seleccionado entre hidrofluorocarbonetos e hidroclorofluorocarbonetos, e

(B) um poliéter-poliol o qual tem uma viscosidade maior que 80 centistokes (8 x 10^{-5} m^2/s) a 38°C e a fórmula

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

onde

Z é o resíduo de um composto com hidrogénio activo seleccionado entre glicerina, pentaeritritol, sorbitol, etileno-diamina, dietileno-triamina, hidrazina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, di-isopropanolamina e tri-isopropanolamina,

R_1 é hidrogénio, etilo, ou suas misturas,

n é 0 ou um número positivo,

m é um número positivo,

n+m é um número tendo um valor que originará um poliéter-poliol com um peso molecular médio de 400 a 2000,

p é um inteiro tendo um valor igual ao número de hidrogénios activos de Z.

2a. - Processo para a preparação de composições fluidas para uso em compressão de refrigeração as quais têm uma temperatura superior de solução crítica igual ou maior que 60°C, caracterizado por compreender a mistura de:

(A) um refrigerante seleccionado entre hidrofluorocarbonetos e hidroclorofluorocarbonetos, e

(B) uma composição lubrificante a qual compreende um poliéter-poliol o qual tem uma viscosidade maior que 80 centistokes (8×10^{-5} m^2/s) a 38°C e a qual tem a fórmula

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

onde

Z é o resíduo de um composto com hidrogénio activo seleccionado entre o grupo formado por glicerina, pentaeritritol, sorbitol, etileno diamina, dietileno-triamina, hidrazina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, di-isopropanolamina e tri-isopropanolamina,

n é um número tendo um valor médio que originará um poliéter-poliol com um peso molecular médio que varia de 400 a 2000.

p é um inteiro tendo um valor igual ao número de hidrogénios activos de Z.

3ª. - Processo de acordo com a Reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se preparar uma composição, em que a referida composição lubrificante tem uma temperatura superior de solução crítica de 65°C a 110°C.

4ª. - Processo de acordo com a Reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se preparar uma composição em que os referidos poliéter-poliois têm uma viscosidade na gama de 90 a 800 centistokes (9×10^{-5} a 8×10^{-4} m^2/s) a 38°C.

5ª. - Processo de acordo com a Reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se preparar uma composição em que a referida composição fluida contem uma concentração de 1 a 25 por cento em peso de composição lubrificante.

6ª. - Processo de acordo com a Reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se preparar uma composição em que os referidos hidroclorofluorocarbonetos são seleccionados de entre clorodifluorometano, clorofluorometano, 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano, 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano, 2-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano, 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano e 2-cloro-2,2-difluoroetano e os referidos hidrofluorocarbonetos são seleccionados de entre 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,2,2-tetrafluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 2,2-difluoroetano, trifluoroetano, fluoreto de metileno, fluoreto de metilo, difluoroetileno e pentafluoroetano.

7ª. - Processo de acordo com a Reivindicação 2, caracterizado por se preparar uma composição para uso em compressão de refrigeração a qual tem uma temperatura superior de solução crítica de 65°C a 110°C, em que o componente A) é 1,1,1,2--tetrafluoroetano, e o componente (B) é uma composição lubrificante a qual compreende um poliéter-poliol o qual tem uma

viscosidade de 90 a 800 centistokes (9×10^{-5} a 8×10^{-4} m^2/s) a 38°C e a qual tem a fórmula

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

onde

Z é glicerina,

n é um número tendo um valor médio que originará um poliéter-poliol com um peso molecular médio que varia de 400 a 2000,

p é 3.

8ª. - Processo de acordo com a Reivindicação 2, caracterizado por se preparar uma composição fluida para uso em compressão de refrigeração a qual tem uma temperatura superior de solução crítica de 65°C a 110°C, em que o componente (A) é 1,1,1,2-tetrafluoroetano, e o componente (B) é uma composição lubrificante a qual compreende um poliéter-poliol o qual tem uma viscosidade de 90 a 800 centistokes (9×10^{-5} a 8×10^{-4} m^2/s) a 38°C e a qual tem a formula

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

onde

Z é etileno diamina,

n é um número tendo um valor médio que originará um polieter-poliol com um peso molecular médio que varia de 400 a 2000,

p é 4.

Lisboa, 16 de Janeiro de 1990

J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA