



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03819215.2

[43] 公开日 2005 年 9 月 28 日

[11] 公开号 CN 1675332A

[22] 申请日 2003.8.8 [21] 申请号 03819215.2

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 8 [33] US [31] 60/402,364

[32] 2003. 8. 7 [33] US [31] 10/638,230

[86] 国际申请 PCT/US2003/025025 2003.8.8

[87] 国际公布 WO2004/015042 英 2004.2.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.8

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 T·J·莱克 P·J·法甘

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

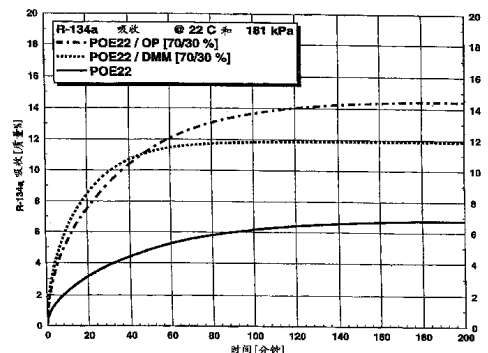
代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 13 页 说明书 22 页 附图 1 页

[54] 发明名称 含有增强性能添加剂的制冷剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及含有增强性能添加剂的制冷剂和润滑剂组合物。发现该增强性能添加剂提高了汽相压缩制冷和空调系统的能量效率和容量，该系统中使用氢氟烃制冷剂(例如 HFC-134a)和氧化制冷润滑剂(例如 POE、PAG 和 PVE)。



1. 一种组合物, 包含:
  - (a) 至少一种选自 POE、PAG 和 PVE 的制冷润滑剂; 和
  - (b) 至少一种选自聚氧亚烷基二醇醚、酰胺、腈、含氟烃、芳基醚、1,1,1-三氟烷烃、含氟醚、内酯、酯、冠状化合物、环糊精和杯芳烃的添加剂。
- 5 2. 一种组合物, 包含:
  - (a) 至少一种选自氢氟烃、全氟烃、氢氟醚、氨和二氧化碳的制冷剂;
  - 10 (b) 至少一种选自 POE、PAG 和 PVE 的制冷润滑剂; 和
  - (c) 至少一种选自聚氧亚烷基二醇醚、酰胺、腈、含氟烃、芳基醚、1,1,1-三氟烷烃、含氟醚、内酯、酯、冠状化合物、环糊精和杯芳烃的添加剂。
- 15 3. 一种用于含有 POE、PAG 或 PVE 润滑剂的压缩制冷和空调装置的组合物, 所述制冷剂组合物包含:
  - (a) 至少一种选自氢氟烃、全氟烃、氢氟醚、氨和二氧化碳的制冷剂; 和
  - (b) 至少一种选自聚氧亚烷基二醇醚、酰胺、腈、含氟烃、芳基醚、1,1,1-三氟烷烃、含氟醚、内酯、酯、冠状化合物、环糊精和杯芳烃的添加剂。
- 20 4. 权利要求 1 的组合物, 其中所述添加剂是选自以下的至少一种:
  - (i) 由式  $R^1[(OR^2)_xOR^3]$  表示的聚氧亚烷基二醇醚, 其中  $x$  是选自 1-3 的整数;  $y$  是选自 1-4 的整数;  $R^1$  是选自氢和具有 1-6 个碳原子和  $y$  键接位的脂族烃基;  $R^2$  是选自具有 3-4 个碳原子的脂族亚烃基;  $R^3$  是选自氢和具有 1-6 个碳原子的脂族和脂环族烃基;  $R^1$  和  $R^3$  中的至少一个是所述烃基; 和其中所述聚氧亚烷基二醇醚具有约 100-约 300 原子质量单位的分子量, 且碳与氧的比率是约 2.3-约 5.0;
  - (ii) 由式  $R^1CONR^2R^3$  和环- $[R^4CON(R^5)-]$  表示的酰胺, 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^5$  独立地选自具有 1-12 个碳原子的脂族烃基和脂环族烃基;  $R^4$  是选自具有 3-12 个碳原子的脂族亚烃基; 和其中所述酰胺具有约 120-约 300 原子质量单位的分子量, 且碳与氧的比率是约 7-约 20;
- 30

(iii) 含有由式  $R^1CN$  表示的腈，其中  $R^1$  选自具有 5-12 个碳原子的脂族、脂环族或芳族烃基，和其中所述腈具有约 90-约 200 原子质量单位的分子量，碳与氮的比率是约 6-约 12；

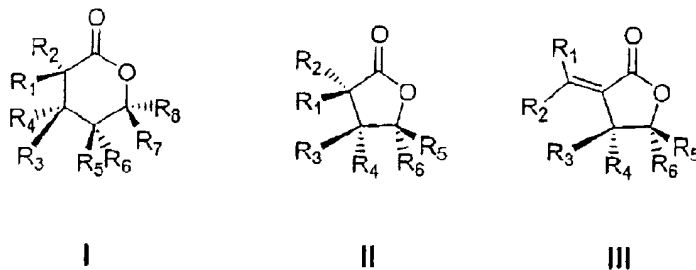
5 (iv) 由式  $RC_l$  表示的含氯烃，其中  $x$  选自 1 或 2 的整数； $R$  选自具有 1-12 个碳原子的脂族和脂环族烃基，和其中所述含氯烃具有约 100-约 200 原子质量单位的分子量，碳与氯的比率是约 2-约 10；

(v) 由式  $R^1OR^2$  表示的芳基醚，其中  $R^1$  选自具有 6-12 个碳原子的芳族烃基， $R^2$  选自具有 1-4 个碳原子的脂族烃基；和其中所述芳基醚具有约 100-约 250 原子质量单位的分子量，碳与氧的比率是约 4-约  
10 20；

(vi) 由式  $CF_3R^1$  表示的 1,1,1-三氟烷烃，其中  $R^1$  选自具有约 5-约 15 个碳原子的脂族和脂环族烃基；和

(vii) 由式  $R^1OCF_2CF_2H$  表示的含氟醚，其中  $R^1$  选自具有约 5-约 15 个碳原子的脂族和脂环族烃基；

15 (viii) 选自由式 I、II 和 III 表示的化合物内酯：

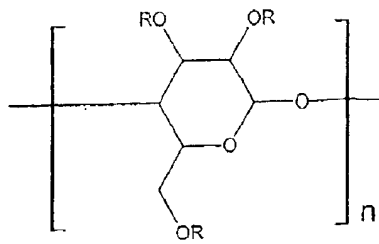


20 其中  $R_1$  至  $R_8$  独立地选自氢或直链、支链、环状、双环、饱和以及不饱和的烃基；和其中碳与酯官能团羰基氧之间的比率是约 5-约 15，分子量是约 80-约 300 原子质量单位；

(ix) 由通式  $R^1CO_2R^2$  表示的酯，其中  $R^1$  和  $R^2$  独立地选自直链和环状的、饱和和不饱和的烷基和芳基，和其中所述酯具有约 80-约 550 原子质量单位的分子量，碳与酯官能团羰基氧的比率是约 5-约 15；和

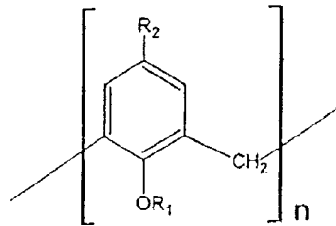
25 (x) 具有在环状结构中结合的重复单元  $-(CH_2-CH_2-Y)_n-$  的冠状化合物，其中  $Y$  是杂原子，例如氧、氮或硫， $n$  是大于 2；

(xi) 环糊精, 其具有由式 IV 表示的重复单元连接在环状结构中:



IV

- 5 其中每个 R 基团独立地选自氢或直链、支链、环状的、双环、饱和和不饱和的具有最多 10 个碳原子的烃基, n 等于 6、7 或 8; 和  
(xii) 杯芳烃, 其中由式 V 表示的重复单元连接在环状结构中:



V

10

其中每个  $R_1$  和  $R_2$  基团独立地选自氢或直链、支链、环状的、双环、饱和和不饱和的具有最多 10 个碳原子的烃基,  $n=4、5、6、7$  或  $8$ 。

5. 权利要求 2 或 3 的组合物, 其中所述添加剂是选自以下的至少一种:

- 15 (i) 由式  $R^1[(OR^2)_x(OR^3)_y]$  表示的聚氧亚烷基二醇醚, 其中  $x$  是选自 1-3 的整数;  $y$  是选自 1-4 的整数;  $R^1$  是选自氢和具有 1-6 个碳原子和  $y$  键接位的脂族烃基;  $R^2$  是选自具有 3-4 个碳原子的脂族亚烃基;  $R^3$  是选自氢和具有 1-6 个碳原子的脂族和脂环族烃基;  $R^1$  和  $R^3$  中的至少一个选自所述烃基; 和其中所述聚氧亚烷基二醇醚具有约 100-约 300  
20 原子质量单位的分子量, 且碳与氧的比率是约 2.3-约 5.0;

(ii) 由式  $R^1CONR^2R^3$  和环  $-[R^4CON(R^5)-]$  表示的酰胺, 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^5$  独立地选自具有 1-12 个碳原子的脂族烃基和脂环族烃基;  $R^4$  是选自具有 3-12 个碳原子的脂族亚烃基; 和其中所述酰胺具有约 120-约 300 原子质量单位的分子量, 且碳与氧的比率是约 7-约 20;

5 (iii) 含有由式  $R^1CN$  表示的腈, 其中  $R^1$  选自具有 5-12 个碳原子的脂族、脂环族或芳族烃基, 和其中所述腈具有约 90-约 200 原子质量单位的分子量, 碳与氮的比率是约 6-约 12;

(iv) 由式  $RC_l$  表示的含氯烃, 其中  $x$  选自 1 或 2 的整数;  $R$  选自具有 1-12 个碳原子的脂族和脂环族烃基, 和其中所述含氯烃具有约 100-约 200 原子质量单位的分子量, 碳与氯的比率是约 2-约 10;

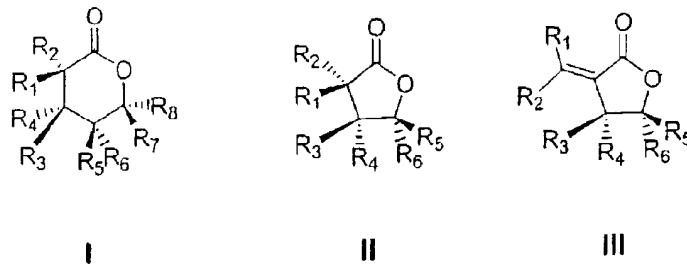
(v) 由式  $R^1OR^2$  表示的芳基醚, 其中  $R^1$  选自具有 6-12 个碳原子的芳族烃基;  $R^2$  选自具有 1-4 个碳原子的脂族烃基; 和其中所述芳基醚具有约 100-约 250 原子质量单位的分子量, 碳与氧的比率是约 4-约 20;

15 (vi) 由式  $CF_3R^1$  表示的 1, 1, 1-三氟烷烃, 其中  $R^1$  选自具有约 5-约 15 个碳原子的脂族和脂环族烃基; 和

(vii) 由式  $R^1OCF_2CF_2H$  表示的含氟醚, 其中  $R^1$  选自具有约 5-约 15 个碳原子的脂族和脂环族烃基;

(viii) 选自由式 I、II 和 III 表示的化合物的内酯:

20



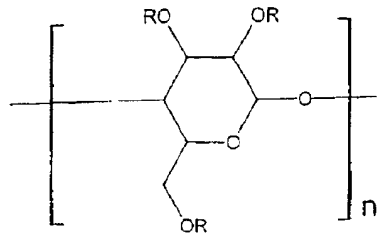
其中  $R_1$  至  $R_8$  独立地选自氢或直链、支链、环状、双环、饱和和不饱和的烃基; 和其中碳与酯官能团羰基氧之间的比率是约 5-约 15, 分子量是约 80-约 300 原子质量单位;

(ix) 由式  $R^1CO_2R^2$  表示的酯, 其中  $R^1$  和  $R^2$  独立地选自直链和环状

的、饱和和不饱和的烷基和芳基；和所述酯具有约 80-约 550 原子质量单位的分子量，碳与酯官能团羰基氧的比率是约 5-约 15；和

(x) 具有在环状结构中结合的重复单元 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y})_n-$ 的冠状化合物，其中 Y 是杂原子，例如氧、氮或硫，n 是大于 2；

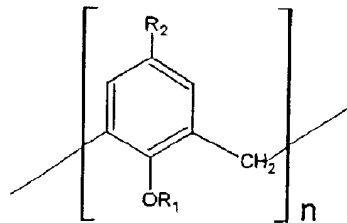
5 (xi) 环糊精，其具有由式 IV 表示的重复单元连接在环状结构中：



IV

其中每个 R 基团独立地选自氢或直链、支链、环状的、双环、饱和和不饱和的具有最多 10 个碳原子的烃基，n 等于 6、7 或 8；和

(xii) 杯芳烃，其具有由式 V 表示的重复单元连接在环状结构中：



V

15 其中每个 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 基团独立地选自氢或直链、支链、环状的、双环、饱和和不饱和的具有最多 10 个碳原子的烃基，n=4、5、6、7 或 8。

6. 权利要求 1 的组合物，其中所述润滑剂是约 40-约 99 重量%，所述添加剂是约 1-约 60 重量%。

7. 权利要求 1 的组合物，其中所述润滑剂是约 80-约 99 重量%，  
20 所述添加剂是约 1-约 20 重量%。

8. 一种在含有 HFC、PFC、HFE、氨和/或二氧化碳制冷剂 and 选自 POE、PAG 和 PVE 的制冷润滑剂的压缩制冷和/或空调系统中产生制冷的的方法, 包括在有效量的添加剂存在下用所述润滑剂蒸发所述制冷剂 的步骤, 其中所述添加剂是选自以下的至少一种:

5 (i) 由式  $R^1[(OR^2)_x(OR^3)_y]$  表示的聚氧亚烷基二醇醚, 其中  $x$  是选自 1-3 的整数;  $y$  是选自 1-4 的整数;  $R^1$  是选自氢和具有 1-6 个碳原子和  $y$  键接位的脂族烃基;  $R^2$  是选自具有 3-4 个碳原子的脂族亚烃基;  $R^3$  是选自氢和具有 1-6 个碳原子的脂族和脂环族烃基;  $R^1$  和  $R^3$  中的至少一个选自所述烃基; 和其中所述聚氧亚烷基二醇醚具有约 100-约 300  
10 原子质量单位的分子量, 且碳与氧的比率是约 2.3-约 5.0;

(ii) 由式  $R^1CONR^2R^3$  和环- $[R^4CON(R^5)]_n$  表示的酰胺, 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^5$  独立地选自具有 1-12 个碳原子的脂族烃基和脂环族烃基;  $R^4$  是选自具有 3-12 个碳原子的脂族亚烃基; 和其中所述酰胺具有约 120-约 300 原子质量单位的分子量, 且碳与氧的比率是约 7-约 20;

15 (iii) 含有由式  $R^1CN$  表示的腈, 其中  $R^1$  选自具有 5-12 个碳原子的脂族、脂环族或芳族烃基, 和其中所述腈具有约 90-约 200 原子质量单位的分子量, 碳与氮的比率是约 6-12;

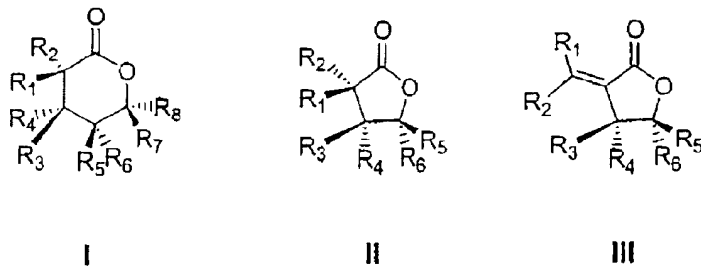
(iv) 由式  $RCx$  表示的含氯烃, 其中  $x$  选自 1 或 2 的整数;  $R$  选自具有 1-12 个碳原子的脂族和脂环族烃基, 和其中所述含氯烃具有约  
20 100-约 200 原子质量单位的分子量, 碳与氯的比率是约 2-约 10;

(v) 由式  $R^1OR^2$  表示的芳基醚, 其中  $R^1$  选自具有 6-12 个碳原子的芳族烃基,  $R^2$  选自具有 1-4 个碳原子的脂族烃基; 和其中所述芳基醚具有约 100-约 250 原子质量单位的分子量, 碳与氧的比率是约 4-约  
20;

25 (vi) 由式  $CF_3R^1$  表示的 1,1,1-三氟烷烃, 其中  $R^1$  选自具有约 5-约 15 个碳原子的脂族和脂环族烃基;

(vii) 由式  $R^1OCF_2CF_2H$  表示的含氟醚, 其中  $R^1$  选自具有约 5-约  
15 个碳原子的脂族和脂环族烃基;

(viii) 选自由式 I、II 和 III 表示的化合物内酯:

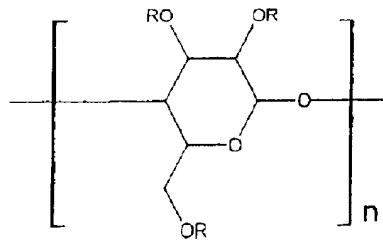


其中  $R_1$  至  $R_8$  独立地选自氢或直链、支链、环状、双环、饱和以及不  
饱和的烃基；和其中碳与酯官能团羰基氧之间的比率是约 5-约 15，  
5 分子量是约 80-约 300 原子质量单位；

(ix) 由通式  $R^1CO_2R^2$  表示的酯，其中  $R^1$  和  $R^2$  独立地选自直链和环  
状的、饱和和不饱和的烷基和芳基；其中所述酯具有约 80-约 550 原子  
质量单位的分子量，碳与酯官能团羰基氧的比率是约 5-约 15；和

(x) 具有在环状结构中结合的重复单元  $-(CH_2-CH_2-Y)_n-$  的冠状化  
10 合物，其中  $Y$  是杂原子，例如氧、氮或硫， $n$  是大于 2；

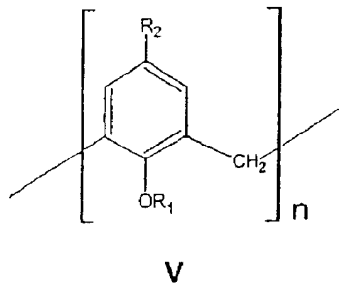
(xi) 环糊精，其具有由式 IV 表示的重复单元连接在环状结构中：



IV

15 其中每个  $R$  基团独立地选自氢或直链、支链、环状的、双环、饱  
和和不饱和的具有最多 10 个碳原子的烃基， $n$  等于 6、7 或 8；和

(xii) 杯芳烃，其具有由式 V 表示的重复单元连接在环状结构中：



其中每个  $R_1$  和  $R_2$  基团独立地选自氢或直链、支链、环状的、双环、饱和和不饱和的具有最多 10 个碳原子的烃基， $n=4、5、6、7$  或  $8$ 。

5 9. 一种在含有 HFC、PFC、HFE、氨和/或二氧化碳的压缩制冷和/或空调设备中润滑压缩机的方法，包括向所述压缩机加入权利要求 1 的组合物的步骤。

10 10. 一种改善压缩制冷和/或空调设备的能量效率和/或容量的方法，所述设备包含制冷剂组合物，该组合物包含至少一种选自氢氟烃、全氟烃、氢氟醚、氨和二氧化碳的制冷剂；和至少一种选自 POE、PAG 和 PVE 的制冷润滑剂；所述方法包括向所述压缩制冷和/或空调设备中加入至少一种选自以下的添加剂的步骤：

(i) 由式  $R^1[(OR^2)_x(OR^3)_y]$  表示的聚氧亚烷基二醇醚，其中  $x$  是选自 1-3 的整数； $y$  是选自 1-4 的整数； $R^1$  是选自氢和具有 1-6 个碳原子和  $y$  键接位的脂族烃基； $R^2$  是选自具有 3-4 个碳原子的脂族亚烃基； $R^3$  是选自氢和具有 1-6 个碳原子的脂族和脂环族烃基； $R^1$  和  $R^3$  中的至少一个是所述烃基；和其中所述聚氧亚烷基二醇醚具有约 100-约 300 原子质量单位的分子量，且碳与氧的比率是约 2.3-约 5.0；

20 (ii) 由式  $R^1CONR^2R^3$  和环- $[R^4CON(R^5)-]$  表示的酰胺，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^5$  独立地选自具有 1-12 个碳原子的脂族烃基和脂环族烃基； $R^4$  是选自具有 3-12 个碳原子的脂族亚烃基；和其中所述酰胺具有约 120-约 300 原子质量单位的分子量，且碳与氧的比率是约 7-约 20；

25 (iii) 含有由式  $R^1CN$  表示的腈，其中  $R^1$  选自具有 5-12 个碳原子的脂族、脂环族或芳族烃基，和其中所述腈具有约 90-约 200 原子质量单位的分子量，碳与氮的比率是约 6-约 12；

(iv) 由式  $RCl_x$  表示的含氟烃，其中  $x$  选自 1 或 2 的整数； $R$  选

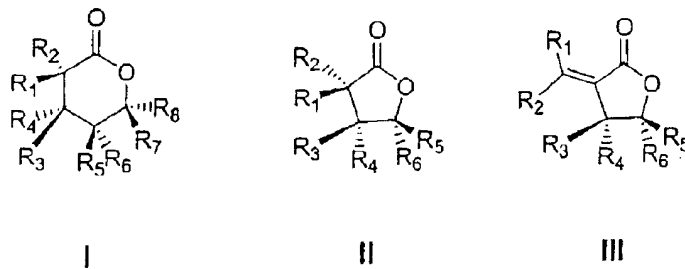
自具有 1-12 个碳原子的脂族和脂环族烃基；和其中所述含氟烃具有约 100-约 200 原子质量单位的分子量，碳与氟的比率是约 2-约 10；

(v) 由式  $R^1OR^2$  表示的芳基醚，其中  $R^1$  选自具有 6-12 个碳原子的芳族烃基； $R^2$  选自具有 1-4 个碳原子的脂族烃基；和其中所述芳基醚具有约 100-约 250 原子质量单位的分子量，碳与氧的比率是约 4-约 20；

(vi) 由式  $CF_3R^1$  表示的 1,1,1-三氟烷烃，其中  $R^1$  选自具有约 5-约 15 个碳原子的脂族和脂环族烃基；和

(vii) 由式  $R^1OCF_2CF_2H$  表示的含氟醚，其中  $R^1$  选自具有约 5-约 15 个碳原子的脂族和脂环族烃基；

(viii) 选自由式 I、II 和 III 表示的化合物的内酯：

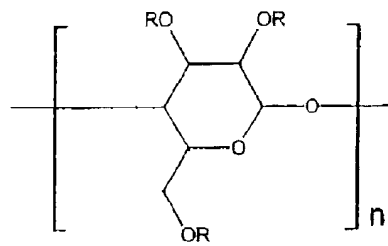


其中  $R_1$  至  $R_8$  独立地选自氢或直链、支链、环状、双环、饱和和不饱和的烃基；和其中碳与酯官能团羰基氧之间的比率是约 5-约 15，分子量是约 80-约 300 原子质量单位；

(ix) 由式  $R^1CO_2R^2$  表示的酯，其中  $R^1$  和  $R^2$  独立地选自直链和环状的、饱和和不饱和的烷基和芳基；和所述酯具有约 80-约 550 原子质量单位的分子量，和碳与酯官能团羰基氧的比率是约 5-约 15；和

(x) 具有在环状结构中结合的重复单元  $-(CH_2-CH_2-Y)_n-$  的冠状化合物，其中  $Y$  是杂原子，例如氧、氮或硫， $n$  是大于 2；

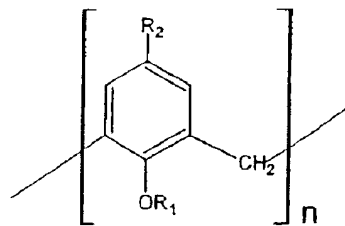
(xi) 环糊精，其具有由式 IV 表示的重复单元连接在环状结构中：



IV

其中每个 R 基团独立地选自氢或直链、支链、环状的、双环、饱和和不饱和的具有最多 10 个碳原子的烃基, n 等于 6、7 或 8; 和

5 (xii) 杯芳烃, 其具有由式 V 表示的重复单元连接在环状结构中:



V

其中每个  $R_1$  和  $R_2$  基团独立地选自氢或直链、支链、环状的、双环、饱和和不饱和的具有最多 10 个碳原子的烃基,  $n=4、5、6、7$  或  $8$ 。

11. 一种产生制冷的的方法, 包括冷凝权利要求 2、3 或 5 的组合物, 然后在要冷却的物体附近蒸发所述组合物。

12. 一种产生热量的方法, 包括在要加热的物体附近冷凝权利要求 2、3 或 5 的组合物, 然后蒸发所述组合物。

15 13. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的组合物, 其中:

(i) 在由式  $R^1[(OR^2)_x(OR^3)_y]$  表示的聚氧亚烷基二醇醚中,  $x$  是 1 或 2 的整数;  $y$  是 1;  $R^1$  和  $R^3$  独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的脂族烃基;  $R^2$  选自具有 3 个碳原子的脂族亚烃基; 和其中所述聚氧亚烷基二醇醚的分子量是约 100-约 250 原子质量单位, 且碳与氧约比率优选

是约 2.5-约 4.0;

(ii) 所述酰胺具有约 120-约 250 原子质量单位的分子量, 碳与氧的比率是约 7-约 16;

(iii) 由式  $R^1CN$  表示的腈中,  $R^1$  选自具有 8-10 个碳原子的脂族和脂环族烃基; 和其中所述腈的分子量是约 120-约 140 原子质量单位, 碳与氮的比率是约 8-约 9;

(iv) 所述含氯烃的分子量是约 120-约 150 原子质量单位, 碳与氯的比率是约 6-约 7; 和

(v) 所述芳基醚的碳与氧的比率是约 7-约 10.

10 14. 权利要求 8、9 或 10 的方法, 其中:

(i) 在由式  $R^1[(OR^2)_xOR^3]$  表示的聚氧亚烷基二醇醚中,  $x$  是 1 或 2 的整数;  $y$  是 1;  $R^1$  和  $R^3$  独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的脂族烃基;  $R^2$  选自具有 3 个碳原子的脂族亚烃基; 和其中所述聚氧亚烷基二醇醚的分子量是约 100-约 250 原子质量单位, 且碳与氧的比率优选是约 2.5-约 4.0;

(ii) 所述酰胺具有约 120-约 250 原子质量单位的分子量, 碳与氧的比率是约 7-约 16;

(iii) 由式  $R^1CN$  表示的腈中,  $R^1$  选自具有 8-10 个碳原子的脂族和脂环族烃基; 和其中所述腈的分子量是约 120-约 140 原子质量单位, 碳与氮的比率是约 8-约 9;

(iv) 所述含氯烃的分子量是约 120-约 150 原子质量单位, 碳与氯的比率是约 6-约 7; 和

(v) 所述芳基醚的碳与氧的比率是约 7-约 10.

15 15. 权利要求 11 或 12 的方法, 其中:

(i) 在由式  $R^1[(OR^2)_xOR^3]$  表示的聚氧亚烷基二醇醚中,  $x$  是 1 或 2 的整数;  $y$  是 1;  $R^1$  和  $R^3$  独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的脂族烃基;  $R^2$  选自具有 3 个碳原子的脂族亚烃基; 和其中所述聚氧亚烷基二醇醚的分子量是约 100-约 250 原子质量单位, 且碳与氧的比率优选是约 2.5-约 4.0;

(ii) 所述酰胺具有约 120-约 250 原子质量单位的分子量, 碳与氧的比率是约 7-约 16;

(iii) 由式  $R^1CN$  表示的腈中,  $R^1$  选自具有 8-10 个碳原子的脂族

和脂环族烷基；和其中所述腈的分子量是约 120-约 140 原子质量单位，碳与氮的比率是约 8-约 9；

(iv) 所述含氟烃的分子量是约 120-约 150 原子质量单位，碳与氟的比率是约 6-约 7；和

5 (v) 所述芳基醚的碳与氧的比率是约 7-约 10。

16. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的组合物，其中在由式  $R^1[(OR^2)_xOR^3]$ ，表示的聚氧亚烷基二醇醚中， $x$  是 1 或 2 的整数； $y$  是 1； $R^1$  和  $R^3$  独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的脂族烷基； $R^2$  选自具有 3 个碳原子的脂族亚烷基；和其中所述聚氧亚烷基二醇醚的分子量是约 125-约 10 250 原子质量单位，且碳与氧的比率是约 2.5-约 4.0。

17. 权利要求 8、9 或 10 的方法，其中在由式  $R^1[(OR^2)_xOR^3]$ ，表示的聚氧亚烷基二醇醚中， $x$  是 1 或 2 的整数； $y$  是 1； $R^1$  和  $R^3$  独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的脂族烷基； $R^2$  选自具有 3 个碳原子的脂族亚烷基；和其中所述聚氧亚烷基二醇醚的分子量是约 125-约 250 原 15 子质量单位，且碳与氧的比率是约 2.5-约 4.0。

18. 权利要求 11 或 12 的方法，其中在由式  $R^1[(OR^2)_xOR^3]$ ，表示的聚氧亚烷基二醇醚中， $x$  是 1 或 2 的整数； $y$  是 1； $R^1$  和  $R^3$  独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的脂族烷基； $R^2$  选自具有 3 个碳原子的脂族亚烷基；和其中所述聚氧亚烷基二醇醚的分子量是约 125-约 250 原子 20 质量单位，且碳与氧的比率是约 2.5-约 4.0。

19. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的组合物，其中所述酰胺由式环- $[(CR^6R^7)_nCON(R^5)-]$  表示，其中  $n$  是 3-5 的整数， $R^6$  和  $R^7$  是氢或含有在  $n$  个亚甲基单元中的单饱和烷基， $R^5$  选自含有 1-12 个碳原子的饱和 25 烷基，和其中所述酰胺的分子量是约 160-约 250 原子质量单位，且碳与氧的比率是约 7-约 16。

20. 权利要求 8、9 或 10 的方法，其中所述酰胺由式环- $[(CR^6R^7)_nCON(R^5)-]$  表示，其中  $n$  是 3-5 的整数， $R^6$  和  $R^7$  是氢或含有在  $n$  个亚甲基单元中的单饱和烷基， $R^5$  选自含有 1-12 个碳原子的饱和烷基，和其中所述酰胺的分子量是约 160-约 250 原子质量单位，且碳与氧的比率 30 是约 7-约 16。

21. 权利要求 11 或 12 的方法，其中所述酰胺由式环- $[(CR^6R^7)_nCON(R^5)-]$  表示，其中  $n$  选自 3-5 的整数， $R^6$  和  $R^7$  是氢或含有在  $n$  个亚

甲基单元中的单饱和烃基，R<sup>5</sup>选自含有 1-12 个碳原子的饱和烃基，和其中所述酰胺的分子量是约 160-约 250 原子质量单位，且碳与氧的比率是约 7-约 16。

22. 一种将添加剂输送到压缩制冷设备的方法，包括将权利要求 5 1、2、3、4 或 5 的组合物加入所述设备的步骤。

23. 一种减少压缩制冷和/或空调设备中的沉积物和堵塞的方法，包括将权利要求 1、2、3、4 或 5 的组合物加入所述压缩制冷和/或空调设备中的步骤。

## 含有增强性能添加剂的制冷剂组合物

### 相关申请的交叉引用

- 5       本申请要求2002年8月8日提交的美国临时申请60/402,364的优先权。该专利申请也要求2003年8月7日提交的题为“含有增强性能添加剂的制冷剂组合物”的权益。该申请的律师文件号是FL-1081 US NA。

### 10       发明领域

本发明涉及含有增强性能添加剂的制冷剂和润滑剂组合物。发现增强性能添加剂能改进汽相压缩制冷和空调系统的能量效率和/或容量，这些系统使用氢氟烃(hydrofluorocarbon)制冷剂和氧化制冷润滑剂。

15

### 背景

关于过度能耗的环境问题已经促使许多工厂改进它们的商品和/或设备设计以节约更多的能量。与节能目的一致的是，制冷和空调工业一直在寻求改进汽相压缩制冷和空调系统的能量效率。例如，已经

20       将添加剂加入制冷剂/润滑剂混合物中以提高汽相压缩制冷和空调系统的效率。主要建议的添加剂是四甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚。但是，已经知道四甘醇二甲醚和相似的具有亚乙基重复单元的二醇醚有不利的再生产健康问题，这使得它们显然不适合这种应用。

已经为解决该问题提出了其它建议，包括改变制冷和空调系统的设计。但是，不幸的是，许多这些建议引起了制冷和空调系统中的其它复杂性或缺点。

因此，需要一种无毒且能改进汽相压缩制冷和空调系统的能量效率和容量的增强性能添加剂。

US5,826,436公开了添加剂，主要是四甘醇二甲醚用于降低汽相压缩制冷或空调系统中的压缩机上的热力学载荷，进而增强冷却容量和性能。该专利US'436的发明人还公开了一系列可以用于与四甘醇二甲醚相同目的的潜在化合物类型。

30

EP 4,963,280 公开了使用高分子量的氯化 $\alpha$ -烯烃作为添加剂通过改进系统表面上的传热来改进热泵系统的能量效率。

EP 612839A1 公开了一种组合物，含有至少一种含氟烃、改进效率或降低磨损量的含氮添加剂和有效量的润滑剂例如羧酸酯、聚亚烷基二醇、聚碳酸酯或它们的混合物。含氮添加剂改进了润滑剂的润滑性能，进而降低了移动部件的磨损。

### 概述

本发明涉及含有工业可接受的增强性能添加剂的组合物，所述增强性能添加剂选自聚氧亚烷基二醇醚、酰胺、腈、含氟烃、芳基醚 1,1,1-三氟烷烃、含氟醚、内酯、酯、冠状化合物、环糊精和杯芳烃。上述组合物还含有至少一种氢氟烃 (HFC)、全氟烃 (PFC)、氢氟醚 (HFE)、氨和/或二氧化碳制冷剂 and 至少一种多元醇酯 (POE)、聚亚烷基二醇 (PAG) 或聚乙烯醚 (PVE) 润滑剂。

已经发现使用所述添加剂能改进汽相压缩制冷和空调系统的能量效率和/或容量。这些添加剂提高了制冷剂例如氢氟烃 (HFC)、全氟烃 (PFC)、氢氟醚 (HFE)、氨和二氧化碳在制冷润滑剂例如多元醇酯 (POE)、聚亚烷基二醇 (PAG) 或聚乙烯醚 (PVE) 中的溶解性。溶解性的提高导致汽化热或潜热的提高。汽化热的提高改进了能量效率和汽相压缩制冷和空调系统的冷却和热容量。另外，本发明的添加剂溶解了难溶性组分，例如通常在汽相压缩制冷系统中存在的且引起问题的低分子量低聚物和增塑剂。

### 附图简述

本发明的这些和其它特征、方面和优点将参考以下说明书、所附权利要求和附图更好地理解，在附图中：

图 1 是 HFC-134a 的吸收 (质量%) 与 POE 22 (Mobil Oil Product Arctic EAL 22) 相对于时间的关系曲线，组成是：70 重量% POE 22, 30 重量% 的 1-辛基吡咯烷-2-酮 (OP); 和 70 重量% POE 22, 30 重量% 的实施例 2 中的二丙二醇二甲醚 (DMM)。

### 详细描述

5 本发明人发现在汽相压缩制冷和设备中使用有效量的本发明添加剂能改进这些系统的性能。当这些添加剂在制冷系统中与 POE、PAG 或 PVE 润滑剂和选自氢氟烃 (HFC)、全氟烃 (PFC)、氢氟醚 (HFE)、氨和二氧化碳的制冷剂组合时, 改进了能量效率和/或容量。本发明的添加剂通过在从蒸发器中的润滑剂和添加剂组合物中解吸制冷剂时提高蒸发热而改进了汽相压缩制冷系统的能量效率和冷却能力。在不希望受限于任何理论的情况下, 认为破坏制冷剂和含官能团的极性添加剂之间的吸引导致蒸发热的提高。同样, 这些添加剂通过提高将制冷剂吸收入冷凝器中的润滑剂和添加剂组合物时的溶解热改进了这些系统的热容量。

10 本发明的添加剂还溶解了在聚合物例如 Mylar®和其它聚酯中所含的低分子量低聚物。这些添加剂还溶剂了增塑剂, 例如邻苯二甲酸酯、硬脂酸酯和其它难溶性组分, 这些组分可以通过 HFC、PFC 或 HFE 制冷剂、氨或二氧化碳制冷剂或通过 POE、PAG 或 PVE 润滑剂从弹性体或聚合物中提取出来。这些被提取的组分会在热交换器和膨胀设备中再沉积, 并引起传热损失和管道和控制设备的堵塞。通过将这些低聚物和增塑剂保持在溶液中, 它们不会形成有害的沉积物, 因此提高了压缩制冷设备的可靠性、能量效率和总体性能。

15 在含有润滑剂和添加剂的本发明组合物中, 组合润滑剂和添加剂组合物中的约 1-约 99 重量%、优选约 1-约 60 重量%、最优选约 1-约 20 重量%是添加剂。按照重量比率计, 在含有润滑剂和添加剂的本发明组合物中, 润滑剂与添加剂的重量比率是约 99: 1 至约 1: 99, 优选约 99: 1 至约 40: 60, 最优选约 99: 1 至约 80: 20。添加剂可以加入汽相压缩制冷和空调系统中作为添加剂、HFC、PFC、HFE、氨和/或二氧化碳制冷剂的组合物。当加入压缩制冷和空调系统中时, 在组合的添加剂和制冷剂组合物中, 添加剂和制冷剂组合物将通常含有约 0.1-约 20 重量%、优选约 0.1-约 10 重量%的添加剂。在含有含 HFC、PFC、HFE、氨和/或二氧化碳、润滑剂和添加剂的本发明组合物的汽相压缩制冷和空调系统中, 制冷剂、润滑剂和添加剂组合物约 1-约 70 重量%、优选约 1-约 60 重量%是润滑剂和添加剂。

30 本发明的含氟烃制冷剂含有至少一个碳原子和一个氟原子。特别有用的是具有 1-6 个碳原子的含氟烃, 它含有至少一个氟原子, 任选

含有氧原子, 和具有 $-90^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ 的常规沸点。这些含氟烃可以由通式 $\text{C}_x\text{F}_{2x-2-y}\text{H}_y\text{O}_z$ 表示, 其中 $x$ 是1-6,  $y$ 是0-9和 $z$ 是0-2。含氟烃制冷剂因此包括氢氟烃(HFC)、全氟烃(PFC)和氢氟醚(HFE)。优选的含氟烃是其中 $x$ 是1-6、 $y$ 是1-5和 $z$ 是0-1的那些。含氟烃是从许多来源获得的商购产品, 例如 E. I. du Pont de Nemour & Co., Floroproducts, Wilmington, DE, 19898, USA, 和另外通过现有技术中公开的合成方法获得, 例如 Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Milos Hudlicky 编辑, MacMillan Company, New York, N. Y., 1962 出版。代表性的含氟烃包括:  $\text{CHF}_3$  (HFC-23),  $\text{CH}_2\text{F}_2$  (HFC-32),  $\text{CH}_3\text{F}$  (HFC-41),  $\text{CF}_3\text{CF}_3$  (PFC-116),  $\text{CHF}_2\text{CF}_3$  (HFC-125),  $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$  (HFC-134),  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$  (HFC-134a),  $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$  (HFC-143),  $\text{CF}_3\text{CH}_3$  (HFC-143a),  $\text{CHF}_2\text{CH}_3$  (HFC-152a),  $\text{CH}_2\text{FCH}_3$  (HFC-161),  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$  (PFC-218),  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (HFC-227ca),  $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$  (HFC-227ea),  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$  (HFC-236ca),  $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_3$  (HFC-236cb),  $\text{CHF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$  (HFC-236ea),  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$  (HFC-236fa),  $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHF}_2$  (HFC-245ca),  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$  (HFC-245cb),  $\text{CHF}_2\text{CHFCHF}_2$  (HFC-245ea),  $\text{CH}_2\text{FCHF}_2\text{CF}_3$  (HFC-245eb),  $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$  (HFC-245fa),  $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CH}_2\text{F}$  (HFC-254ca),  $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$  (HFC-254cb),  $\text{CH}_2\text{FCHFCHF}_2$  (HFC-254ea),  $\text{CH}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$  (HFC-254eb),  $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$  (HFC-254fa),  $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_3$  (HFC-254fb),  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC-272ca),  $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  (HFC-272ea),  $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$  (HFC-272fa),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$  (HFC-272fb),  $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$  (HFC-281ea),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$  (HFC-281fa), cyclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (PFC-C318),  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  (HFC-338pcc),  $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2\text{CF}_3$  (HFC-43-10mee),  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ , and  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 。

本发明的含氟烃制冷剂可以另外任选包含共沸的和类似共沸物的含氟烃制冷剂组合物, 例如 HFC-125/HFC-143a/HFC-134a (已知的 ASHRAE 标记为 R-404A), HFC-32/HFC-125/HFC-134a (已知的 ASHRAE 标记为 R-407A, R-407B, and R-407C), HFC-32/HFC-125 (R-410A), and HFC-125/HFC-143a (已知的 ASHRAE 标记为 R-507)。

本发明的制冷剂还包含氨和/或二氧化碳。另外, 制冷剂可以包含含氟烃制冷剂与氨和/或二氧化碳的混合物。

本发明的制冷剂可以另外任选含有最多 10 重量%的二甲醚或至少一种 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烃, 例如丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷、异丁烷和正戊烷。

含有这种 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烃的含氟烃的例子是 HFC-125/HFC-134a/正丁烷的类似共沸物的组合物 (ASHRAE 标记 R-417A)。

5 本发明的制冷润滑剂是设计用于氢氟烃制冷剂并与本发明含氟烃在压缩制冷和空调系统操作条件下能混溶的那些。这些润滑剂以及它们的性能公开在 "Synthetic Lubricants and High-Performance Fluids", R. L. Shubkin, Marcel Dekker 编辑, 1993。典型的制冷润滑剂具有在 40°C 下至少 9 厘施的粘度。制冷润滑剂包括、但不限于多元醇酯 (POE)、聚亚烷基二醇 (PAG) 和聚乙烯醚 (PVE)。

10 本发明的添加剂包含由式  $R^1[(OR^2)_x(OR^3)_y]$  表示的聚氧亚烷基二醇醚, 其中 x 是选自 1-3 的整数; y 是选自 1-4 的整数; R<sup>1</sup> 是选自氢和具有 1-6 个碳原子和 y 键接位的脂族烃基; R<sup>2</sup> 是选自具有 3-4 个碳原子的脂族亚烃基; R<sup>3</sup> 是选自氢和具有 1-6 个碳原子的脂族的和脂环族烃基; R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 中的至少一个是所述烃基; 和其中所述聚氧亚烷基二醇醚具有约 100-约 300 原子质量单位的分子量, 且碳/氧比率是约 2.3-约 15 5.0。在本发明中, 优选的是由式  $R^1[(OR^2)_x(OR^3)_y]$  表示的聚氧亚烷基二醇醚添加剂, 其中 x 优选是 1-2; y 优选是 1; R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 优选独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的脂族烃基; R<sup>2</sup> 优选选自具有 3 或 4 个、最优选 3 个碳原子的脂族亚烃基; 所述聚氧亚烷基二醇醚的分子量优选是约 100-约 250 原子质量单位, 最优选约 125-约 250 原子质量单位, 且 20 聚氧亚烷基二醇醚中的碳/氧比率优选是约 2.5-约 4.0, 最优选约 2.7-约 3.5。具有 1-6 个碳原子的 R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 烃基可以是直链、支链或环状的。代表性的 R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 烃基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、环戊基和环己基。当本发明的聚氧亚烷基二醇醚中的游离羟基可能与特定的压缩制冷设备结构材料 (例如 Mylar®) 不相容时, R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 优选是具有 1-4 个、最 25 优选 1 个碳原子的脂族烃基。具有 3-4 个碳原子的脂族亚烃基 R<sup>2</sup> 形成重复的氧亚烷基-(OR<sup>2</sup>)-, 包括氧亚丙基和氧亚丁基。在一个聚氧亚烷基二醇醚添加剂分子中的包含 R<sup>2</sup> 的氧亚烷基可以是相同的, 或者一个分子可以包含不同的 R<sup>2</sup> 氧亚烷基。本发明的聚氧亚烷基二醇醚添加剂 30 优选含有至少一个氧亚丙基。当 R<sup>1</sup> 是具有 1-6 个碳原子和 y 键接位的脂族或脂环族烃基时, 该基团可以是直链、支链或环状的。代表性的具有两个键接位的 R<sup>1</sup> 脂族烃基包括例如亚乙基、亚丙基、亚丁基、

亚戊基、亚己基、亚环戊基和亚环己基。代表性的具有三个或四个键接位的 R<sup>1</sup> 脂族烃基包括从多元醇例如三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、1, 2, 3-三羟基环己烷和 1, 3, 5-三羟基环己烷通过除去其羟基而衍生的残基。

- 5 代表性的聚氧亚烷基二醇醚添加剂包括 CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O (H 或 CH<sub>3</sub>) (丙二醇甲基 (或二甲基) 醚), CH<sub>3</sub>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>2</sub> (H 或 CH<sub>3</sub>) (二丙二醇甲基 (或二甲基) 醚), CH<sub>3</sub>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>3</sub> (H 或 CH<sub>3</sub>) (三丙二醇甲基 (或二甲基) 醚), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O (H 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (丙二醇乙基 (或二乙基) 醚), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>2</sub> (H 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (二丙二醇乙基 (或二乙基) 醚), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>3</sub> (H 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (三丙二醇乙基 (或二乙基) 醚), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O (H 或 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (丙二醇正丙基 (或二正丙基) 醚), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>2</sub> (H 或 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (二丙二醇正丙基 (或二正丙基) 醚), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>3</sub> (H 或 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (三丙二醇正丙基 (或二正丙基) 醚), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH (丙二醇正丁基醚), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>2</sub> (H 或 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (二丙二醇正丁基 (或二正丁基) 醚), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>3</sub> (H 或 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (三丙二醇正丁基 (或二正丁基) 醚), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH (丙二醇叔丁基醚), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>2</sub> (H 或 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (二丙二醇叔丁基 (或二叔丁基) 醚), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>3</sub> (H 或 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (三丙二醇叔丁基 (或二叔丁基) 醚), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH (丙二醇正戊基醚), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)OH (丁二醇正丁基醚), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O[CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O]<sub>2</sub> (二丁二醇正丁基醚), 三羟甲基丙烷三正丁基醚 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 和三羟甲基丙烷二正丁基醚 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>OC(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)。
- 10  
15  
20

聚氧亚烷基二醇醚添加剂通常具有在 40℃ 小于约 5 厘沱的动态粘度。例如二丙二醇二甲醚 (DMM) 具有在 40℃ 下 0.90 厘沱的动态粘度, 二丙二醇甲醚具有在 40℃ 下 2.7 厘沱的动态粘度。

25

本发明的添加剂还含有由式 R<sup>1</sup>CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> 和环-[R<sup>4</sup>CON(R<sup>5</sup>)-] 表示的酰胺, 其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>5</sup> 独立地选自具有 1-12 个碳原子的脂族烃基和脂环族烃基, 和至多一个具有 6-12 个碳原子的芳基; R<sup>4</sup> 是选自具有 3-12 个碳原子的脂族亚烃基; 和其中所述酰胺具有约 120-约 300 原子质量单位的分子量, 且碳/氧比率是约 7-约 20。所述酰胺优选具有约 120-约 250 原子质量单位的分子量。所述酰胺中的碳/氧比率优选是约 7-约 16, 最优选约 10-约 14。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>5</sup> 可以任选包括被取代的

30

基团,也就是说,含有非烃取代基的基团,选自卤素(例如氟、氯)和烷氧基(例如甲氧基)。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>5</sup>可以任选包括杂原子取代的基团,也就是说,在基团链中除了碳原子外含有氮原子(氮杂-)、氧(氧杂-)或硫(硫杂-)的基团。一般而言,在R<sup>1-3</sup>和R<sup>5</sup>中的每10个碳原子中存在不超过三个、优选不超过一个非烃取代基和杂原子,和在使用上述碳/氧比率和分子量限制时必须考虑的是任何这样的非烃取代基和杂原子的存在。优选的酰胺添加剂由碳、氢、氮和氧组成。代表性的R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>5</sup>脂族和脂环族烃基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、环戊基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基和它们的构型异构体。代表性的R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>5</sup>芳基包括苯基、枯烯基、2,4,6-三甲苯基、甲苯基、二甲苯基、苜基、苯乙基、噻吩基、咪喃基、吡咯基和吡啶基。酰胺添加剂的优选实施方案是其中上式环-[R<sup>4</sup>CON(R<sup>5</sup>)-]中的R<sup>4</sup>可以由亚烃基(CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>)表示的那些,换句话说式环-[(CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>)<sub>n</sub>CON(R<sup>5</sup>)-],其中上述对于(a)碳/氧比率和(b)分子量的值同样适用;n是3-5的整数;R<sup>5</sup>是含有1-12个碳原子的饱和烃基;R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>独立地(各自对于n)根据上述对于R<sup>1-3</sup>定义的规则选择。在式环-[(CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>)<sub>n</sub>CON(R<sup>5</sup>)-]表示的内酰胺中,所有R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>优选是氢,或含有在n个亚甲基单元中的单个饱和烃基,和R<sup>5</sup>是含有3-12个碳原子的饱和烃基。例如是1-(饱和烃基)-5-甲基吡咯烷-2-酮。

代表性的酰胺添加剂包括:1-辛基吡咯烷-2-酮,1-癸基吡咯烷-2-酮,1-辛基-5-甲基吡咯烷-2-酮,1-丁基己内酰胺,1-异丁基己内酰胺,1-环己基吡咯烷-2-酮,1-环己基-5-甲基吡咯烷-2-酮,1-丁基-5-甲基哌啶-2-酮,1-戊基-5-甲基哌啶-2-酮,1-己基己内酰胺,1-己基-5-甲基吡咯烷-2-酮,1-庚基-5-甲基吡咯烷-2-酮,1-壬基-5-甲基吡咯烷-2-酮,1-十一烷基-5-甲基吡咯烷-2-酮,1-十二烷基-5-甲基吡咯烷-2-酮,5-甲基-1-戊基哌啶-2-酮,1,3-二甲基哌啶-2-酮,1-甲基己内酰胺,1-丁基吡咯烷-2-酮,1,5-二甲基哌啶-2-酮,1-癸基-5-甲基吡咯烷-2-酮,1-十二烷基吡咯烷-2-酮,N,N-二丁基甲酰胺和N,N-二异丙基乙酰胺。

本发明的添加剂还含有由式R<sup>1</sup>CN表示的脒,其中R<sup>1</sup>选自具有5-12个碳原子的脂族、脂环族或芳族烃基,和其中所述脒具有约90-约200

原子质量单位的分子量，碳/氮比率是约 6-约 12。在所述腈添加剂中的 R' 优选选自具有 8-10 个碳原子的脂族和脂环族烃基。所述腈添加剂的分子量优选是约 120-约 140 原子质量单位。所述腈添加剂的碳/氮比率优选是约 8-约 9。R' 可以任选包括取代的烃基，也就是说，含有非烃取代基的基团，选自卤素（例如氟、氯）和烷氧基（例如甲氧基）。R' 可以任选包括杂原子取代的烃基，也就是说，在基团链中除了碳原子外含有氮原子（氮杂-）、氧（氧杂-）或硫（硫杂-）的基团。一般而言，在 R' 中的每 10 个碳原子中存在不超过三个、优选不超过一个非烃取代基和杂原子，和在使用上述碳/氮比率和分子量限制时必须考虑任何这种非烃取代基和杂原子的存在。在通式 R'CN 中的代表性 R' 脂族、脂环族和芳族烃基包括戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、环戊基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基和它们的构型异构体，以及苯基、苄基、枯烯基、2,4,6-三甲苯基、甲苯基、二甲苯基和苯乙基。

代表性的腈添加剂包括 1-氟基戊烷、2,2-二甲基-4-氟基戊烷、1-氟基己烷、1-氟基庚烷、1-氟基辛烷、2-氟基辛烷、1-氟基壬烷、1-氟基癸烷、2-氟基癸烷、1-氟基十一烷和 1-氟基十二烷。

本发明的添加剂还含有由式 RC<sub>x</sub> 表示的含氟烃，其中 x 选自 1 或 2 的整数；R 选自具有 1-12 个碳原子的脂族和脂环族烃基，和其中所述含氟烃具有约 100-约 200 原子质量单位的分子量，碳/氟比率是约 2-约 10。所述含氟烃添加剂的分子量优选是约 120-约 150 原子质量单位。所述含氟烃添加剂中的碳/氟比率优选是约 6-约 7。在通式 RC<sub>x</sub> 中的代表性 R 脂族和脂环族烃基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、环戊基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基和它们的构型异构体。

代表性的含氟烃添加剂包括：3-(氟甲基)戊烷、3-氟-3-甲基戊烷、1-氟己烷、1,6-二氟己烷、1-氟庚烷、1-氟辛烷、1-氟壬烷、1-氟癸烷和 1,1,1-三氟癸烷。

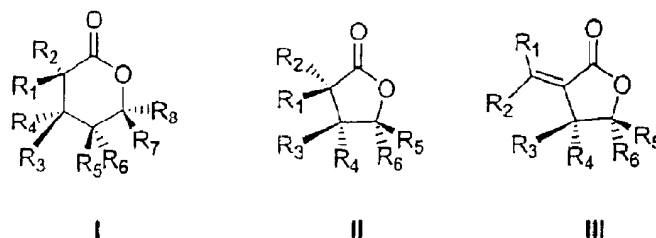
本发明的添加剂还含有由式 R<sup>1</sup>OR<sup>2</sup> 表示的芳基醚，其中 R<sup>1</sup> 选自具有 6-12 个碳原子的芳族烃基，R<sup>2</sup> 选自具有 1-4 个碳原子的脂族烃基；和其中所述芳基醚具有约 100-约 150 原子质量单位的分子量，碳/氧比

率是约 4-约 20。所述芳基醚添加剂中的碳/氧比率优选是约 7-约 10。在式  $R^1OR^2$  中的代表性  $R^1$  芳基包括苯基、联苯基、枯烯基、2,4,6-三甲苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基和吡啶基。在通式  $R^1OR^2$  中的代表性  $R^2$  脂族烃基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。代表性的芳基醚添加剂包括：甲基苯基醚（茴香醚）、1,3-二甲氧基苯，乙基苯基醚和丁基苯基醚。

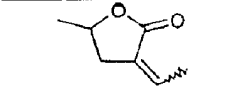
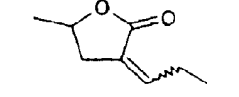
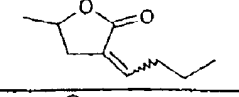
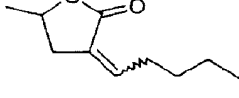
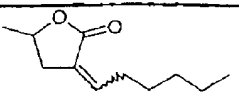
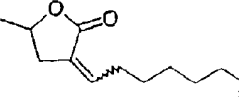
本发明的添加剂还含有由通式  $CF_3R^1$  表示的 1,1,1-三氟烷烃，其中  $R^1$  选自具有约 5-约 15 个碳原子的脂族和脂环族烃基，优选伯、直链、饱和的烷基。代表性的 1,1,1-三氟烷烃添加剂包括 1,1,1-三氟己烷和 1,1,1-三氟十二烷。

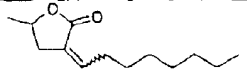
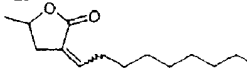
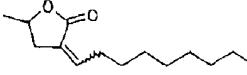
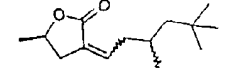
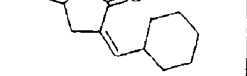

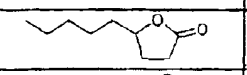

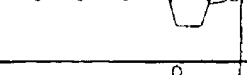




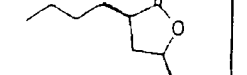
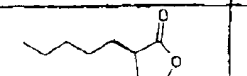
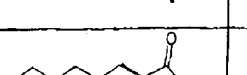
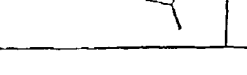

本发明的添加剂还含有由通式  $R^1OCF_2CF_2H$  表示的含氟醚，其中  $R^1$  选自具有约 5-约 15 个碳原子的脂族和脂环族烃基，优选伯、直链、饱和的烷基。代表性的含氟醚添加剂包括  $C_8H_{17}OCF_2CF_2H$  和  $C_6H_{13}OCF_2CF_2H$ 。

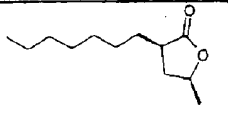
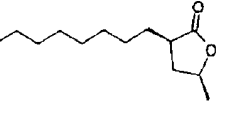
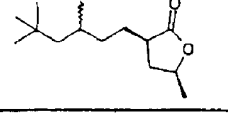
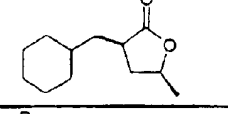
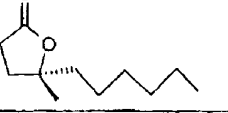
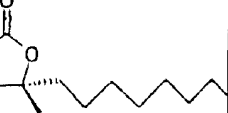
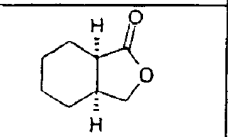
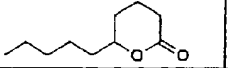
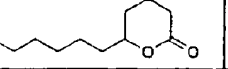
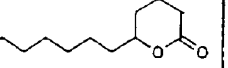
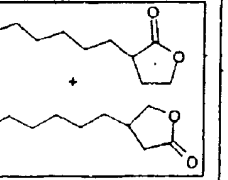
本发明的添加剂还含有由式 I、II 和 III 表示的内酯：



这些内酯含有在六元环 (I) 或优选五元环 (II) 中的  $-CO_2-$  官能团，其中对于 I 和 II， $R_1$  至  $R_6$  独立地选自氢或直链、支链、环状、双环、饱和以及不饱和的烃基。 $R_1$  至  $R_6$  各自可以与其它  $R_1$  至  $R_6$  连接形成环。内酯可以具有式 III 中的环外的亚烷基，其中  $R_1$  至  $R_6$  独立地选自氢或直链、支链、环状、双环、饱和以及不饱和的烃基。 $R_1$  至  $R_6$  各自可以与其它  $R_1$  至  $R_6$  连接形成环。本发明的内酯添加剂具有碳/酯官能团羰基氧之间的比率是约 5-约 15，优选约 5-约 12。所述内酯添加剂还具有约 80-约 300 原子质量单位的分子量，优选约 80-约 200 原子质量单位。代表性的内酯添加剂包括下表列出的化合物。

添加剂	分子结构	分子式	分子量 (原子质量 单位)	碳/羰基氧 的比率
(E, Z)-3-亚乙基-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		$C_7H_{10}O_2$	126	7
(E, Z)-3-亚丙基-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		$C_9H_{12}O_2$	140	8
(E, Z)-3-亚丁基-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		$C_9H_{14}O_2$	154	9
(E, Z)-3-亚戊基-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		$C_{10}H_{16}O_2$	168	10
(E, Z)-3-亚己基-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		$C_{11}H_{18}O_2$	182	11
(E, Z)-3-亚庚基-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		$C_{12}H_{20}O_2$	196	12

(E, Z)-3-亚辛基-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	210	13
(E, Z)-3-亚壬基-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	224	14
(E, Z)-3-亚癸基-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	238	15
(E, Z)-3-(3,5,5-三甲基亚乙基)-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	224	14
(E, Z)-3-环己基亚甲基-5-甲基-二氢呋喃-2-酮		C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	12
γ-戊内酯		C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100	5
γ-辛内酯		C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142	8
γ-壬内酯		C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	156	9
γ-癸内酯		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	10
γ-十一烷酸内酯		C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	184	11
γ-十二烷酸内酯		C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198	12
3-己基二氢-呋喃-2-酮		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	10
3-庚基二氢-呋喃-2-酮		C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	184	11
顺-3-乙基-5-甲基-二氢-呋喃-2-酮		C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	128	7
顺-(3-丙基-5-甲基)-二氢-呋喃-2-酮		C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142	8
顺-(3-丁基-5-甲基)-二氢-呋喃-2-酮		C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	156	9
顺-(3-戊基-5-甲基)-二氢-呋喃-2-酮		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	10
顺-3-己基-5-甲基-二氢-呋喃-2-酮		C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	184	11

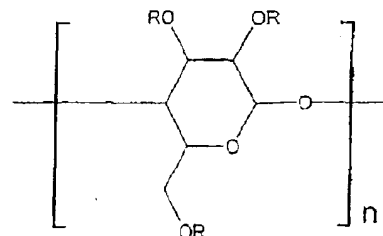
顺-3-庚基-5-甲基-二氢-呋喃-2-酮		$C_{12}H_{22}O_2$	198	12
顺-3-辛基-5-甲基-二氢-呋喃-2-酮		$C_{13}H_{24}O_2$	212	13
顺-3-(3,5,5-三甲基己基)-5-甲基-二氢-呋喃-2-酮		$C_{14}H_{26}O_2$	226	14
顺-3-环己基甲基-5-甲基-二氢-呋喃-2-酮		$C_{12}H_{20}O_2$	196	12
5-甲基-5-己基-二氢-呋喃-2-酮		$C_{11}H_{20}O_2$	184	11
5-甲基-5-辛基-二氢-呋喃-2-酮		$C_{13}H_{24}O_2$	212	13
六氢-异茛并呋喃-1-酮		$C_8H_{12}O_2$	140	8
$\delta$ -癸内酯		$C_{10}H_{18}O_2$	170	10
$\delta$ -十一烷酸内酯		$C_{11}H_{20}O_2$	184	11
$\delta$ -十二烷酸内酯		$C_{12}H_{22}O_2$	198	12
4-己基-二氢呋喃-2-酮和 3-己基-二氢呋喃-2-酮的混合物		$C_{10}H_{18}O_2$	170	10

内酯添加剂通常具有在 40℃ 下小于约 7 厘施的动态粘度。例如在 40℃ 下  $\gamma$ -十一烷酸内酯的动态粘度是 5.4 厘施, 顺-(3-己基-5-甲基)二氢呋喃-2-酮的动态粘度是 4.5 厘施。内酯添加剂可以从商业获得或通过同时递交的美国临时专利申请(律师文件号 CL-2362 US PRV, 题为“顺-3, 5-二取代二氢呋喃-2-酮及其制备方法和用途”)所描述的方法制备。该临时申请的发明人是 P. J. Fagan 和 C. J. Brandenburg。上述申请在这里引入供参考。

本发明的添加剂还含有由通式  $R^1CO_2R^2$  表示的酯, 其中  $R^1$  和  $R^2$  独立地选自直链和环状的、饱和和不饱和的烷基和芳基。优选的酯基本上由 C、H 和 O 组成, 具有约 80-约 550 原子质量单位的分子量, 碳/酯官能团羰基氧的比率是约 5-约 15。代表性的酯包括:  $(CH_3)_2CHCH_2OOC(CH_2)_{2-4}OCOCH_2CH(CH_3)_2$  (二异丁基二元酯)、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸正丙酯、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、苯甲酸乙氧基乙酯、碳酸二丙酯, “Exxate 700” (商购的乙酸  $C_7$  烷基酯), “Exxate 800” (商购的乙酸  $C_8$  烷基酯), 邻苯二甲酸二丁酯、和乙酸叔丁酯。

本发明的添加剂还含有具有在环状结构中结合的重复单元  $-(CH_2-CH_2-Y)_n-$  的冠状化合物, 其中 Y 是杂原子, 例如氧、氮或硫, n 是大于 2。优选的冠状化合物是其中 Y 是氧且 n 大于 4 的冠醚。另外, 冠状化合物可以任选被含有碳、氢、氧、氮和/或卤原子的侧基取代。冠醚可以从化学品公司例如 Aldrich 获得。代表性的冠醚是 18-冠-6-醚, 15-冠-5-醚和 12-冠-4-醚。

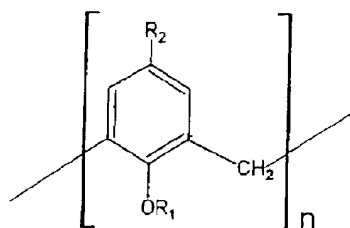
本发明的添加剂还含有环糊精, 其中由式 IV 表示的重复单元连接在环状结构中:



IV

在式 IV 中，每个 R 基团独立地选自氢或直链、支链、环状的、双环、饱和和不饱和的具有最多 10 个碳原子的烃基，n 等于 6 ( $\alpha$ -环糊精)、7 ( $\beta$ -环糊精) 或 8 ( $\gamma$ -环糊精)。作为取代环糊精的例子，全己基- $\beta$ -环糊精是含有 7 个重复单元 (n=7) 的环糊精化合物，其中所有 R 基团是己基。

本发明的添加剂还含有杯芳烃，其中由式 V 表示的重复单元连接在环状结构中：



V

10

在式 V 中，每个  $R_1$  和  $R_2$  基团独立地选自氢或直链、支链、环状的、双环、饱和和不饱和的具有最多 10 个碳原子的烃基，n=4、5、6、7 或 8。杯芳烃的代表性例子是杯[4]芳烃、杯[6]芳烃和对-叔丁基杯[4]芳烃，其中 n=4， $R_1$  包含氢， $R_2$  包含叔丁基。

本发明的添加剂可以含有单种添加剂或以任何比例含有多种添加剂。例如，添加剂可以含有单种添加剂物质的化合物混合物（例如聚氧亚烷基二醇醚的混合物）或选自不同种类的添加剂物质的化合物混合物（例如聚氧亚烷基二醇醚与酰胺的混合物）。

本发明的添加剂可以任选进一步含有由式  $R^1COR^2$  表示的酮，其中  $R^1$  和  $R^2$  独立地选自具有 1-12 个碳原子的脂族、脂环族和芳族烃基，和其中所述酮具有约 70-约 300 原子质量单位的分子量，碳/氧比率是约 4-约 13。在所述酮中的  $R^1$  和  $R^2$  优选独立地选自具有 1-9 个碳原子的脂族和脂环族烃基。所述酮优选具有约 100-约 200 原子质量单位的分子量。所述酮中的碳/氧比率优选是约 7-约 10。 $R^1$  和  $R^2$  可以一起形成连

25

接的亚烷基，和形成 5、6 或 7 元环状酮，例如环戊酮、环己酮和环庚酮。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 可以任选包括取代的烃基，也就是说，含有非烃取代基的基团，选自卤素（例如氟、氯）和烷氧基（例如甲氧基）。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 可以任选包括杂原子取代的烃基，也就是说，在基团链中除了碳原子外含有氮原子（氮杂-）、氧（酮基-、氧杂-）或硫（硫杂-）的基团。一般而言，在 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 中的每 10 个碳原子中存在不超过三个、优选不超过一个非烃取代基和杂原子，和在使用上述碳/氧比率和分子量限制时必须考虑任何这种非烃取代基和杂原子的存在。通式 R<sup>1</sup>COR<sup>2</sup> 中的代表性 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 脂族、脂环族和芳族烃基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、环戊基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基和它们的构型异构体，以及苯基、苄基、枯烯基、2,4,6-三甲苯基、甲苯基、二甲苯基和苯乙基。

酮添加剂的代表性例子包括：2-丁酮、2-戊酮、乙酰苯、丁酰苯、己酰苯、环己酮、环庚酮、2-庚酮、3-庚酮、5-甲基-2-己酮、2-辛酮、3-辛酮、二异丁酮、4-乙基环己酮、2-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、4-癸酮、2-萘烷酮、2-十三烷酮、二己基酮和二环己基酮。

酮添加剂可能具有不好的气味，这可以通过添加遮味剂或香料来掩盖。遮味剂或香料的典型例子可以包括 Evergreen、Fresh Lemon、Cherry、Cinnamon、Peppermint、Floral 或 Orange Peel，或由 intercontinental Fragrance 销售，以及 d-萜烯和蒎烯。这种遮味剂可以以基于遮味剂和添加剂组合重量计的约 0.001-约 15 重量%的浓度使用。

本发明的添加剂还可以任选含有约 0.5-约 50 重量%（基于添加剂总量）的含有 5-15 个碳原子的直链或环状脂族或芳族烃。这些烃的代表性例子包括戊烷、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、Isopar®H（高纯度 C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> 异烷烃）、Aromatic 150（C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> 芳烃）、Aromatic 200（C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> 芳烃）和 Naptha 140。所有这些烃由美国 Exxon Chemical 销售。

本发明的添加剂还可以任选含有聚合物添加剂。聚合物添加剂可以是氟化和非氟化的丙烯酸酯的无规共聚物，其中该聚合物含有由式 CH<sub>2</sub>=C(R<sup>1</sup>)CO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>、CH<sub>2</sub>=C(R<sup>3</sup>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>4</sup> 和 CH<sub>2</sub>=C(R<sup>5</sup>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XR<sup>6</sup> 表示的至少一种单体的重复单元，其中 X 是氧或硫；R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>5</sup> 独立地选自 H 和 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷

基;  $R^2$ 、 $R^4$ 和 $R^6$ 独立地选自基于碳链的基团, 其含有C和F和可以进一步含有H、Cl、醚氧或者硫醚、亚砷或砷基团形式的硫。这种聚合物添加剂的例子包括在美国专利 6,299,792 中公开的那些, 例如 Zonyl®PHS, 由 E. I. du Pont de Nemours&Co., Wilmington, DE, 5 19898, USA 销售。Zonyl®PHS 是一种无规共聚物, 通过聚合 40 重量%的  $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2(CF_2CF_2)_mF$  (也称为 Zonyl®氟代甲基丙烯酸酯或 ZFM) 其中 m 是 1-12, 主要是 2-8, 和 60 重量%的甲基丙烯酸月桂酯 ( $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_{11}CH_3$ , 也称为 LMA) 获得。

本发明的添加剂还可以任选含有约 0.01-约 30 重量% (基于添加剂总量) 的一种能通过降低润滑剂与金属的粘合而降低金属铜、铝、10 钢或其它热交换器中的金属的表面能的添加剂。金属表面能降低添加剂的例子包括在 WIPO PCT 出版物 W096/7721 中公开的那些, 例如 Zonyl®FSA、Zonyl®FSP、Zonyl®FSJ 和 Zonyl®FS62, 所有产品由 E. I. du Pont de Nemours&Co., Wilmington, DE, 19898, USA 销售。15 实际上, 通过降低金属和润滑剂 (即, 代替与金属粘合更强的化合物) 之间的粘合力, 润滑剂更自由地循环通过空调或制冷系统中的热交换器和连接管线, 不会在金属表面上作为层留下。这提高了向金属的传热, 和使润滑剂更有效地返回压缩机。

如果需要, 可以任选地向本发明组合物中加入常用的制冷系统添加剂以提高润滑性和系统稳定性。这些添加剂是在制冷压缩机润滑领域20 中熟知的, 包括抗磨损剂、极限压力润滑剂、腐蚀和氧化抑制剂、金属表面钝化剂、自由基清除剂、发泡剂和抗发泡控制剂、泄漏检测剂等。一般而言, 这些添加剂仅仅以相对总体润滑剂组合物而言少量存在。它们的使用浓度通常小于约 0.1%至等于约 3%每种添加剂。这些25 添加剂在独立系统要求的基础上选择。一些这些添加剂的典型例子可以包括、但不限于润滑增强添加剂, 例如磷酸和硫代磷酸的烷基或芳基酯。这些包括 EP 润滑添加剂的磷酸三芳基酯类, 例如丁基化磷酸三苯酯 (BTPP), 或其它烷基化的磷酸三烷基酯, 例如来自 Akzo Chemicals 的 Syn-0-Ad 8478, 磷酸三甲苯酯和相关化合物。另外, 二烷基二硫30 代磷酸金属盐 (例如二烷基二硫代磷酸锌或 ZDDP, Lubrizol 1375) 和其它这种化学品类别的化合物可以在本发明的组合物中使用。其它抗磨损添加剂包括天然产品油和非对称多羟基润滑添加剂例如

Synergol TMS (International Lubricants)。天然或合成的基于油的润滑增强剂可以包括产品例如来自 Nu-Calgon, Inc 的 Zerol ICE。相似地, 可以使用稳定剂例如抗氧化剂、自由基清除剂和除水剂。这类化合物可以包括、但不限于丁基化羟基甲苯 (BHT)、环氧化物和缩

5 水甘油醚。

本发明还包括一种在含有 HFC、PFC、HFE、氨和/或二氧化碳制冷剂 and 选自 POE、PAG 和 PVE 的制冷润滑剂的压缩制冷系统中产生制冷的的方法。该方法包括在所述压缩制冷系统中在有效量的本发明添加剂存在下用所述制冷剂蒸发所述润滑剂的步骤。

10 本发明还包括一种在含有 HFC、PFC、HFE、氨和/或二氧化碳制冷剂的压缩制冷设备中润滑压缩机的方法。该润滑方法包括向所述压缩机加入本发明的润滑剂和添加剂组合物的步骤。

本发明还包括一种在汽相压缩制冷或空调系统中产生制冷的的方法, 包括冷凝所述本发明的制冷剂组合物, 然后在要冷却的物体附近

15 蒸发所述组合物。

本发明还包括一种产生热量的方法, 包括在要加热的物体存在下冷凝本发明的制冷剂组合物, 然后蒸发所述组合物。

本发明还包括一种提高压缩制冷设备的能量效率和/或容量的方法, 包括在压缩制冷设备中使用本发明的制冷剂组合物的步骤。

20 本发明还包括一种减少压缩制冷和/或空调设备中的沉积物和堵塞的方法, 包括在所述设备中使用本发明组合物的步骤。

本发明还包括一种将添加剂输送到压缩制冷设备的方法, 包括将任何本发明组合物加入所述设备的步骤。

25 本发明的组合物还可以用作清洁剂、用于聚烯烃和聚氨酯的膨胀剂、气溶胶推进剂、传热介质、气态介电材料、灭火剂、粉末循环操作流体、聚合介质、颗粒清除流体、载体流体、缓冲磨料剂或置换干燥剂。

### 实施例

30 这里使用的“POE 22”是 Mobil Oil 产品 Arctic EAL22 的缩写, 是一种在 40℃ 下动态粘度为 22 厘沲的多元醇酯润滑剂。这里使用的“DMM”是二丙二醇二甲醚 ( $\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_2\text{CH}_3$ ) 的缩写。这里使

用的“OP”是1-辛基吡咯烷-2-酮(C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NO)的缩写。这里使用的“HDFO”是4-己基二氢呋喃-2-酮和3-己基二氢呋喃-2-酮的1:1混合物的缩写。DMM、OP、 $\gamma$ -戊内酯、 $\gamma$ -辛内酯、 $\gamma$ -壬内酯、 $\gamma$ -癸内酯、 $\gamma$ -十一烷酸内酯、四甘醇二甲醚、1-甲基己内酰胺、18-冠-6-醚、乙酸叔丁酯、N-丁基丙酸酯、N,N-二丁基甲酰胺和2-辛酮可从Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)获得。1-丁基己内酰胺的合成可以如现有技术所述进行。

### 实施例1

10 进行实验以检测在HFC和本发明添加剂混合期间的温度升高。等体积的添加剂和HFC-43-10mee (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHFCHFCF<sub>3</sub>) 在装有温度探针的隔绝Dewar烧瓶中混合。在混合后5秒记录温度升高。结果如下所示。

### 实施例1-温度升高

	初始温度T(°C)	最后温度T(°C)	温度升高(°C)
对比实施例			
四甘醇二甲醚	21.7	35	13.9
实施例			
1-甲基己内酰胺	22.15	35.7	13.55
1-丁基己内酰胺	21.1	32.45	11.35
18-冠-6-醚	22.45	33.2	10.75
正辛基吡咯烷-2-酮(OP)	20.1	30.75	10.65
二丙二醇二甲醚(DMM)	20.7	29.65	8.95
$\gamma$ -戊内酯	21.35	30.2	8.85
乙酸叔丁酯	19.7	28.2	8.5
2-庚酮	20.75	28.15	7.4
$\gamma$ -辛内酯	21	28.3	7.3
N,N-二丁基甲酰胺	22.25	29.1	6.85
N-丁基丙酸酯	21	27.7	6.7
2-壬酮	21.00	27.60	6.6
$\gamma$ -壬内酯	21.1	27.5	6.4
$\gamma$ -十一烷酸内酯(GUDL)	19.7	25.8	6.1
HDFO	20.00	25.95	5.95
2-辛酮	19.75	25.5	5.75
$\gamma$ -癸内酯	21.15	26.45	5.3

15 结果表明本发明的组合物具有显著的温度升高，表示高的混合热。

### 实施例 2

制冷剂辊和平底容器通过短多倍的隔离阀、填充口和压力传感器连接。整个组装的体积通过填充水的质量来预先确定。已知体积的 POE 22 润滑剂在有或无添加剂 (OP 或 DMM) 的情况下于 22℃ 加入平底容器中。从顶部空间排出空气。关闭在两个辊之间的隔离阀。将 HFC-134a 制冷剂装入另一个辊中, 达到压力 181kPa。在开启两辊之间的隔离阀时连续监测压力。在一段时间内, 随着制冷剂气体被吸收入润滑剂相, 系统中的压力降低。相等状态用于将降低的压力转换为被吸收入润滑剂/添加剂混合物中的制冷剂的质量百分比。结果在图 1 中显示。结果表明通过添加本发明的添加剂, HFC-134a 在 POE22 中的吸收得到显著改进。该结果表明蒸发热的改进。

### 实施例 3

进行实验以测定添加剂是否能改进 R407C (23 重量%HFC-32 和 25 重量%HFC-125, 52 重量%的 HFC-134a) 和多元醇酯 (POE) 油的性能。无管道的分离 R22 Sanyo 热泵 (蒸发器 Model KHS0951, 冷凝器 Model CH0951) 安装在环境室中。热泵安装有 R22 Sanyo 旋转压缩机 (C-1R75H2R)。风扇回管装置安装在环境室的室内, 室外装置安装在室外。向该系统装入约 1200g 的 R407C 和 350ml 的 POE 油, 在 40℃ 下的粘度是 46 厘施。在 ASHRAE 冷却 B 条件下进行实验, 其中室内控制在 80° F 和 67° F 湿球温度, 室外控制在 82° F 和 65° F 湿球温度。该实验还在 ASHRAE 加热条件下进行, 其中室内控制在 70° F 和 60° F 湿球温度, 室外控制在 17° F 和 15° F 湿球温度相对湿度。进行空气侧容量、能量效率比率 (EER) 检测和油体积检测。在 R407C/POE 基线之后, 除去加入的油, 并用 POE RL68H 代替, 使得 40℃ 下的最终油粘度与基线 POE 油相当。再次, 进行冷却 B 检测和低温加热检测。容量和能量效率结果如下所示。

## 实施例 3-冷却 B 实验

油的组成	40℃下的粘度 (cs)	容量 (Kbtu/H)	EER
R407C/ 50 重量%POE Emakarate RL32CF/50 重量%POE RL68H	46	5.91	7.59
R407C/ 在 POE RL68H 中的 10 重 量%四甘醇二甲醚	37	5.68	7.41
R407C/ 在 POE RL68H 中的 10 重 量%正辛基吡咯烷-2-酮	46	6.51	8.23

## 实施例 3-低温加热实验

油的组成	40℃下的 粘度 (cs)	容量 (Kbtu/H)	EER
R407C/ 50 重量%POE Emakarate RL32CF/50 重量%POE RL68H	46	3.71	4.57
R407C/ 在 POE RL68H 中的 10 重量% 四甘醇二甲醚	37	2.92	3.66
R407C/ 在 POE RL68H 中的 10 重量% 正辛基吡咯烷-2-酮	46	4.01	4.81

结果表明当正辛基吡咯烷-2-酮加入 R407/POE 中时能量效率和容  
5 量得到显著提高。相对于四甘醇二甲醚而言，性能令人惊奇地提高。

## 实施例 4

进行实验以测定使用本发明的添加剂是否能改进家用冰箱  
(Frigidaire 21 立方英尺, Model FRT21P5) 中的 HFC-134a/POE 的

- 性能。该冰箱在密封往复压缩机和两个风扇上装有压力和温度检测装置。压缩机还配备有观察玻璃以检测在操作期间的润滑剂水平。在控制为 32.2℃ 的室内检测该冰箱。制冷室和冷冻室在两个条件下检测，即中温-中温和暖-暖。监测室的温度，并计算积分的日功率需求。在实验期间该系统完全吹扫以除去残余的润滑剂。结果如下所示。

#### 实施例 4-中温-中温室的室温条件

润滑剂的组成	40℃ 下油的粘度 (cs)	积分的日功率需求 (kWhr/日)	冷冻室温度 (° F)	制冷室温度 (° F)
R134a/POE10	10.0	1.49	3.9	37.4
R134a/ 在 POE 10 中的 10 重量 %四甘醇二甲醚	9.0	1.49	5.1	37.4
R134a/ 在 POE10 中的 15 重量% 正辛基吡咯烷-2-酮	9.3	1.47	3.8	37.6

#### 实施例 3- 温暖-温暖室的室温条件

润滑剂的组成	40℃ 下油的粘度 (cs)	积分的日功率需求 (kWhr/日)	冷冻室温度 (° F)	制冷室温度 (° F)
R134a/POE10	10.0	1.26	9.6	44.5
R134a/ 在 POE 10 中的 10 重 量%四甘醇二甲醚	9.0	1.26	11.0	44.7
R134a/ 在 POE10 中的 15 重量 %正辛基吡咯烷-2-酮	9.3	1.21	10.0	44.5

---

结果表明当正辛基吡咯烷-2-酮加入 R134a/POE10 中时能量效率得到显著提高。相对于四甘醇二甲醚而言，正辛基吡咯烷-2-酮的性能也令人惊奇地提高。

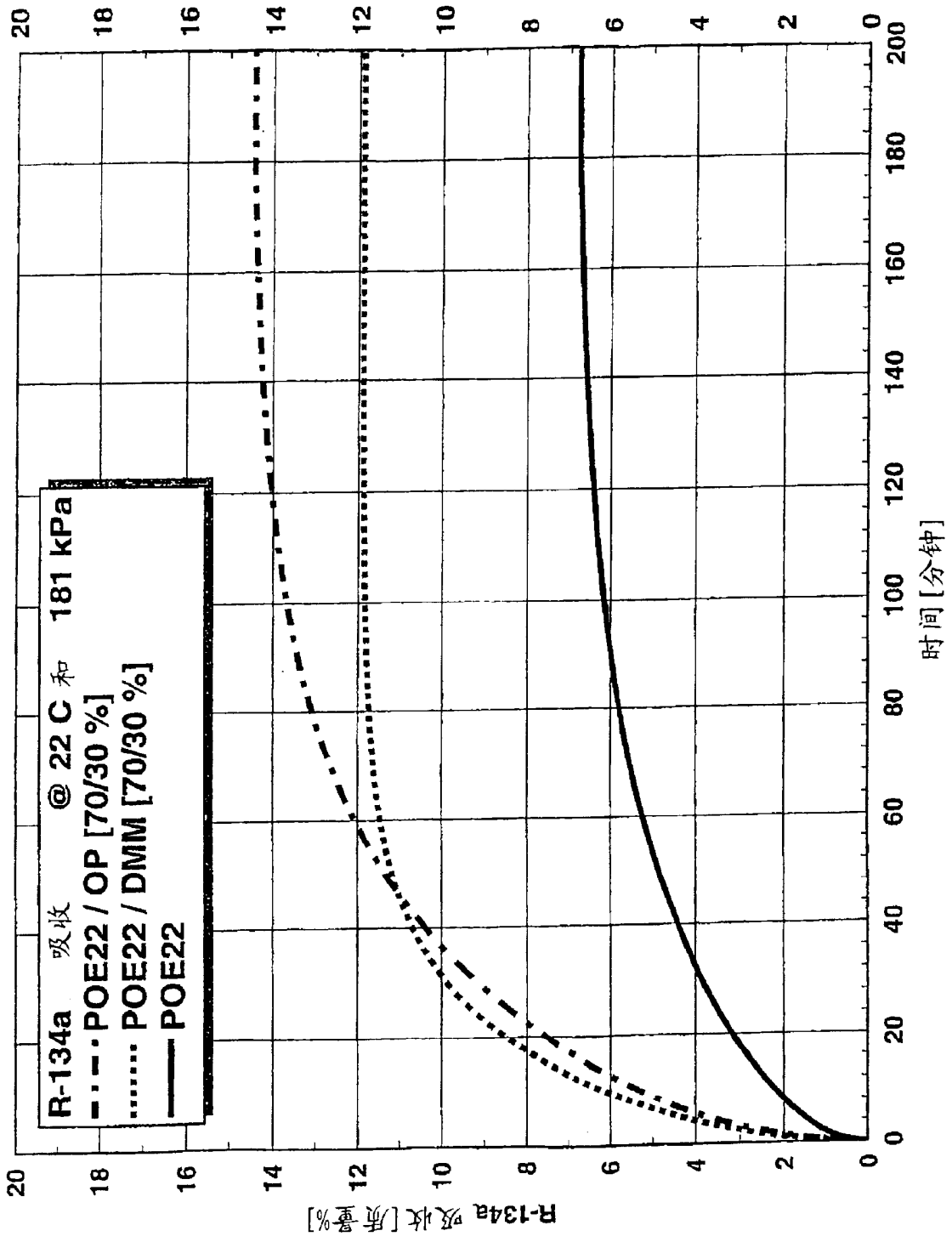


图 1