

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 903399 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **903399**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C09K 5/04**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.10.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.07.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.07.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **10.10.1989 PCT/US1989/004562**  
Internationell ansökan - International  
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority  
10.11.1988 US 269894

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • The Lubrizol Corporation**, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092-2298, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Grava, Arturs**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

**2 • Jolley, Scott T.**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Nestemäiset jäähdytysainekoostumukset**

**Flytande kylmedelkompositioner**

## Nestemäiset jäädytysainekoostumukset

## Keksinnön ala

5 Tässä keksinnössä käsitellään nestekoostumuksia, jotka sisältävät suuremman määrän fluoria sisältävää hiivetyä ja pienemmän määrän voiteluainetta. Tarkemmin sanoen, keksinnössä käsitellään nestekoostumuksia, jotka sopivat jäädytysnesteiksi.

## Keksinnön tausta

10 Klooriflorihiiliä, joista käytetään teollisuudessa yleisesti nimitystä CFC-yhdisteet, on laaja-alaisesti käytetty aerosolien ponnekaasuina, vaikka viime vuosina niiden käyttö aerosoleissa on vähentynyt ympäristösuojelijoiden vaadittua CFC-yhdisteiden käytön vähentämistä tai lak-  
15 kauttamista, koska CFC-yhdisteet vaikuttavat haitallisesti ilmakehän otsoonikerrokseen. CFC-yhdisteiden ainutlaatuisen ominaisuusyhdistemän ansiosta niitä on käytetty myös jäädytysnesteinä, vaahdonmuodostusaineina ja erikoisliuottimina elektroniikka- ja avaruusteollisuudessa. Näis-  
20 sä kohteissa käytettyjä CFC-yhdisteitä ovat esimerkiksi CFC-11, joka on klooritrifluorimetaani, CFC-12, joka on diklooridifluorimetaani, ja CFC-113, joka on 1,2,2-trifluori-1,1,2-trikloorietaani.

Vuodesta 1976 alkaen, kun aerosoliteollisuudessa  
25 alettiin havaita paineet CFC-yhdisteiden vähentämiseksi tai lakkauttamiseksi, on aerosoliteollisuudessa siirrytty korvaamaan CFC-ponneaineita hiilivetyypitoisilla ponneaineilla. Hiilivedyt, kuten esimerkiksi butaani, ovat edullisia ja helposti saatavissa, ja yleensä lopputuotteen  
30 laatuun ei ole vaikuttanut ponneaineiden korvaaminen. Kuitenkin CFC-jäädytysnesteitä ja vaahdonpuhallusaineita korvaavien turvallisten aineiden löytämisessä esiintyneitä ongelmia on ollut vaikeampaa ratkaista. Monia korvaavia aineita on ehdotettu täysin halogenoitujen hiilivetyjen  
35 vaihtoehdoiksi, joihin luetaan halogenoidut hiilivedyt,

jotka sisältävät vähintään jonkin verran vetyatomeja, kuten esimerkiksi HCFC-22, joka on difluorikloorimetaani, HCFC-123, joka on 1,1-dikloori-2,2,2-trifluorietaani, HCFC-134a, joka on 1,1,1,2-tetrafluorietaani ja HCFC-141b, joka on 1,1-dikloori-1-fluorietaani.

5 Näiden ehdotettujen korvikkeiden otsoonin kulutuskyky on merkittävästi alhaisempi kuin aikaisemmin käytettyjen CFC-yhdisteillä. Otsooninkulutuskyky on suhteellinen mitta aineen kyvystä tuhota ilmakehän otsoonikerrosta. Se on yhdistelmä kloorin paino-prosentista (atomi, joka reagoi otsoonimolekyylin kanssa) ja eliniästä ilmakehässä. Yleisesti suositellaan HCFC-22 ja HFC-134a yhdisteit

10 jähdytysnesteiksi, ja HFC-134a on erityisen lupaava, koska sen otsoonin kulutuskyvyn on ilmoitettu olevan nolla.

15 Jotta mikä tahansa korvaava aine sopisi jähdytysaineeksi, aineen on oltava yhteensopiva kompressorissa käytettävän voiteluaineen kanssa. Tällä hetkellä käytetyt jähdytysaineet, kuten esimerkiksi CFC-12, sopivat hyvin yhteen mineraaliöljyjen kanssa, joita öljyjä käytetään ilmastointikompressorien voiteluöljyinä. Kuitenkin yllä kuvattujen vaihtoehtoisten jähdytysaineiden liukoisuusominaisuudet ovat erilaiset kuin tällä hetkellä käytetyillä jähdytysaineilla. Esimerkiksi mineraaliöljy on yhteensopimaton (eli liukenematon) HFC-134a:n kanssa. Tällainen yhteensopimattomuus johtaa kelpaamattomaan kompressorin kestävyyskompressorityyppisissä jähdytyslaitteissa, joihin luetaan autojen, kotitalouksien ja teollisuuden ilmastointilaitteet. Ongelma on erityisen ilmeinen autojen ilmastointijärjestelmien yhteydessä, koska kompressoreita ei voidella erillisesti vaan jähdytysaineen ja voiteluaineen seos virtaa koko järjestelmän läpi.

20

25

30

Jotta jähdytysaine toimisi tyydyttävästi, jähdytysaineen ja voiteluaineen seoksen on oltava yhteensopiva ja stabiili laajalla lämpötila-alueella, kuten esimerkiksi alkaen noin 0 °C:sta ja yli 80 °C:ssa. Yleensä on toivot-

35

tavaa, että voiteluainetta liukenee jäähdytysnesteeseen noin 5 - 15 % väkevyys noin -40 - 80 °C lämpötilassa. Yleensä nämä lämpötilat vastaavat autojen ilmastointilaitteiden kompressorien työlämpötiloja. Lämpöstabiilisuuden lisäksi on jäähdytysnesteillä oltava sopivat viskositeettiominaisuudet, jotka säilyvät myös korkeissa lämpötiloissa, ja jäähdytysneste ei saisi vaikuttaa haitallisesti kompressorissa käytettyihin tiivisteisiin.

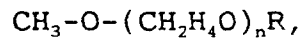
US-patenttijulkaisussa no 4755316 käsitellään koostumuksia, jotka sisältävät tetrafluorietäania ja polyoksisialkeeniglykoleita. Koostumukset sopivat jäähdytysjärjestelmiin. US-patenttijulkaisuissa no:t 4248726 ja 4267064 käsitellään jäähdytysöljyjä, jotka sisältävät seoksen, jossa on polyglykolia ja 0,1 - 10 % glysidyylietterityyppisiä epoksiyhdisteitä, tai epoksidoituja rasvahappomonoestereitä ja mahdollisesti epoksidoitua kasviöljyä. Voiteluöljyjen kerrotaan olevan käyttökelpoisia jääkaapeissa, joissa käytetään halogeenia sisältävää jäähdytysainetta, kuten esimerkiksi freoneja 11, 12, 13, 22, 113, 114, 500 ja 502 (saatavissa DuPont:sta), ja erityisesti freonia 12 ja 22.

US-patenttijulkaisussa no 4431557 kuvataan neste-koostumukset, jotka sisältävät fluoria sisältävää hiilivety-jäähdytysainetta, hiilivety-öljyä ja alkeenioksidilisäaine yhdistettä, joka parantaa öljyn lämpökestävyyttä jäähdytysaineen yhteydessä. Hiilivety-öljyjä ovat esimerkiksi mineraaliöljy, alkylibentseeni-öljy, kahdenarvoinen happoesteri-öljy, polyglykolit, jne. Koostumus voi sisältää muita lisäaineita, joihin luetaan kuormituskykyiset lisäaineet, kuten esimerkiksi fosforihappoesterit jne. Fluorihili-jäähdytysaineita ovat esimerkiksi R-11, R-12, R-113, R-114, R-500 jne.

US-patenttijulkaisussa no 4428854 kuvataan jäähdytysjärjestelmissä käytettäviä absorptio jäähdytysainekoostumuksia, jotka sisältävät 1,1,1,2-tetrafluorietäania ja

orgaanista liuotinta, joka liuottaa etaanin. Kuvattuihin liuottimiin luetaan orgaaniset amidit, asetonitriili, N-metyylipyrrolit, N-metyylipyrrolidiinit, N-metyyli-2-pyrrolidoni, nitrometaani, erilaiset dioksaanin johdannaiset, glykolieetterit, butyyliformaatti, butyyliasetaat-  
 5 ti, dietyylioksalaatti, dietyylimalonaatti, asetoni, metyylietyyliketoni, muut ketonit ja aldehydit, trietyyli-  
 fosforitriamidi, trieteenifosfaatti, trietyylifosfaatti  
 jne.

10 US-patenttijulkaisussa no 4454052 on kuvattu stabi-  
 loidut absorptiokoostumukset, jotka sisältävät (a) haloge-  
 noitua hiilivety-jäähdytysainetta, (b) polyeteeniglykoli-  
 metyylietterin nestemäistä absorbenttia ja (c) vähintään  
 15 yhtä stabilointiainetta. Stabilointiaineita ovat esimer-  
 kiksi fosfaattiesterit, epoksiyhdisteet ja organotiiniyh-  
 disteet. Polyeteeniglykolimetyylietteri-tyyppisten yhdis-  
 teiden yleinen kaava on seuraava:



20 jossa n on kokonaisluku 1 - 6, R on H, CH<sub>3</sub>- tai CH<sub>3</sub>CO-.  
 Kuvaus sisältää erilaisia halogenoituja hiilivetyjä, kuten  
 esimerkiksi 1,1-difluorimetaanin, 1,1,1,2-tetrafluorietaa-  
 nin jne.

25 US-patenttijulkaisussa no 4559154 käsitellään ab-  
 sorptiolämpöpumppuja, joissa työnesteenä käytetään tyydy-  
 tettyjä fluorihiiilivetyjä tai joissa on 3 - 5 hiiliatomia.  
 Tällaisten fluorihiiilivetyjen liuottimiksi on ilmoitettu  
 sopivan eetterit, kuten esimerkiksi tetraglymi, amidit,  
 30 jotka voivat olla laktaameja, kuten esimerkiksi N-alkyyli-  
 pyrrolidoneja, sulfonamideja, ja ureat mukaanlukien syk-  
 liset ureat.

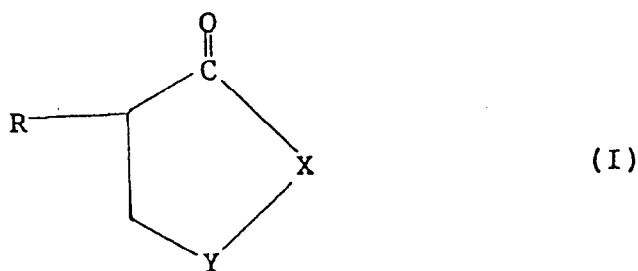
Yhteenveto keksinnöstä

Kuvataan nestekoostumus, joka sisältää

35 (A) suuremman määrän fluoria sisältävää hiilivetyä ja

(B) pienemmän määrän liukoista orgaanista voiteluainetta, jossa ei esiinny asetyleenistä tai aromaattista tyydyttämättömyyttä, ja joka sisältää syklisen yhdisteen, joka noudattaa seuraavaa ominaista kaavaa

5



10

jossa R on H, vetykarbyyliryhmä tai  $-R^2COOR^1$ ,  
X on O tai  $NR^3$ ,

15

Y on  $CHR^4$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^5$ ,

$R^1$  on H tai alempi vetykarbyyliryhmä,

$R^2$  on alkeeniryhmä,

$R^3$  on H, vetykarbyyliryhmä, alkeeniryhmä liittyneenä  $R^5$ :een syklisen yksikön muodostamiseksi silloin, kun Y on

20

$C=N-R^5$ ,  $-R^6OR^7$  tai  $-R^8NR^9R^{10}$ ,

$R^4$  on H tai vetykarbyyliryhmä,

$R^5$  on H tai alkeeniryhmä, joka on liittynyt  $R^3$ :een syklisen yksikön muodostamiseksi silloin, kun X on  $NR^3$ ,

$R^6$  on alkeeniryhmä,

25

$R^7$  on H tai vetykarbyyliryhmä,

$R^8$  on alkeeniryhmä ja

$R^9$  ja  $R^{10}$  ovat toisistaan riippumatta H tai vetykarbyyliryhmiä tai  $R^9$  ja  $R^{10}$  ovat vetykarbeeniryhmiä, jotka ovat liittyneet toisiinsa heterosyklisen yksikön muodostamiseksi,

30

sillä edellytyksellä, että silloin, kun Y on  $CH_2$  ja X on  $NR^3$ ,  $R^3$  ei ole vetykarbyyliryhmä.

Keksinnön nestekoostumuksilla on erinomainen lämpökestävyys ja ne sopivat erityisesti jäähdytysnesteiksi jääkaappeihin ja autojen, kotitalouksien ja teollisuuden ilmastointilaitteisiin.

35

## Edullisten toteutusmuotojen kuvaus

Kaikissa määritelmissä ja patenttivaatimuksissa kaikki osat ja prosentit ovat painoon perustuvia, lämpötilat ovat °C ja paineet ovat normaaleja ilmanpaineita tai niiden lähellä ellei toisin ole mainittu.

Tässä määritelmässä ja liitetyissä patenttihakemuksissa on tämän keksinnön yhteydessä käytetyillä termeillä "vetykarbyyli" ja "vetykarbeeni" tarkoitetaan ryhmää, jonka hiiliatomi on suoraan liittynyt polaariseen ryhmään ja joka on luonteeltaan hiilivety tai vallitsevasti hiilivedyn kaltainen. Näihin ryhmiin luetaan seuraavat ryhmät:

(1) Hiilivetyryhmät, siis alifaattiset (kuten esimerkiksi alkyyli tai alkenyyli), alisykliset (kuten esimerkiksi sykloalkyyli tai sykloalkenyyli), ja muut vastaavat sekä sykliset ryhmät, joissa rengas täydentyy molekyylin toisella osalla (siis mitkä tahansa kaksi osoitettua substituenttia voivat yhdessä muodostaa alisyklisen ryhmän). Alan ammattimiehet tuntevat nämä ryhmät. Näitä ovat esimerkiksi metyyli, etyyli, oktyyli, dekyyli, oktadekyyli, sykloheksyyli, jne.

(2) Substituoidut hiilivetyryhmät; siis ryhmät, jotka sisältävät ei-hiilivetysubstituenttia, joka tämän keksinnön yhteydessä, ei muuta ryhmän vallitsevaa hiilivetyluonnetta. Alan ammattimiehet ovat selvillä sopivista substituen-teista. Näitä ovat esimerkiksi halo, hydroksi, alkoksi jne.

(3) Heteroryhmät; siis ryhmät, jotka ovat tämän keksinnön yhteydessä luonteeltaan vallitsevasti hiilivetyjä, sisältävät muutoin hiiliatomeista koostuvassa ketjussa muita kuin hiiliatomeita. Sopiviin alan ammattimiehille ilmaisiin heteroatomeihin luetaan esimerkiksi typpi, happi ja rikki.

Yleensä vetykarbyyliryhmän kutakin 10 hiiliatomia kohti ei esiinny enempää kuin noin 3 substituenttia tai heteroatomia, edullisesti ei enempää kuin 1.

Esiintyvillä termeillä "alkyyli", "alkeeni" jne on analoginen merkitys yllä esiintyneiden vastaavien vetykarbyyliin ja vetykarbeenien kanssa.

5 Myös termillä "hiilivety-peräinen" on sama tarkoitus ja sitä voidaan käyttää vaihdellen termin vetykarbyyli kanssa silloin, kun viitataan molekyyliiryhmiin, joissa hiiliatomi on liittynyt suoraan polaariseen ryhmään.

10 Termiä "alempi" käytetään tässä yhteydessä termien, kuten esimerkiksi hydrokarbyyli, alkyyli, alkenyyli, alkoksi ja vastaavat yhteydessä, ja sen tarkoituksena on kuvata sellaisia ryhmiä, jotka sisältävät korkeintaan 7 hiiliatomeja.

(A) Fluoria sisältävät hiilivedyt

15 Tämän keksinnön nestekoostumukset sisältävät suuremman määrän fluoria sisältävää hiilivetyä. Tällöin fluoria sisältävät hiilivedyt sisältävät vähintään yhden C-H -sidoksen sekä C-F -sidoksia. Näiden kahden tyyppisten olennaisten sidosten lisäksi hiilivedyissä voi esiintyä myös muita hiili-halogeeni-sidoksia, kuten esimerkiksi  
20 C-Cl -sidoksia. Koska tämän keksinnön nestekoostumukset on tarkoitettu ensisijaisesti käytettäväksi jäähdytysnesteinä, fluoria sisältävä hiilivety sisältää edullisesti 1 - 2 hiiliatomeja, ja edullisemmin 2 hiiliatomeja.

25 Kuten yllä on mainittu, tämän keksinnön nestekoostumukseen sopivat fluoria sisältävät hiilivedyt voivat sisältää muita halogeenia, kuten esimerkiksi klooria. Kuitenkin eräissä edullisissa toteutusmuodoissa hiilivety sisältää vain hiiltä, vetyä ja fluoria. Näistä yhdisteistä, jotka sisältävät vain hiiltä, vetyä ja fluoria,  
30 käytetään tässä yhteydessä nimitystä fluorihiilivedyt. Hiilivedyistä, jotka sisältävät sekä klooria että fluoria ja vetyä, käytetään nimitystä kloorifluorihiilivedyt. Tämän keksinnön koostumukseen sopivat fluoria sisältävät hiilivedyt on erotettava täysin halogenoiduista hiilivedyistä, joita on käytetty, ja joita käytetään ponneainei-

35

na, jäädytysaineina ja puhallusaineina, kuten esimerkiksi CFC-11, CFC-12 ja CFC-113, jotka yhdisteet on kuvattu tausta-jaksossa.

5 Taulukossa I on esitetty erityisiä esimerkkejä fluoria sisältävistä hiilivedyistä, jotka sopivat tämän keksinnön nestekoostumuksiin, ja niille ilmoitetut otsonin kulutuskyvyt.

10 TAULUKKO I

	<u>Yhdisteen nimi</u>	<u>Kaava</u>	<u>OKK*</u>
	HCFC-22	$\text{CHClF}_2$	0,05
	HCFC-123	$\text{CHCl}_2\text{CF}_3$	<0,05
15	HCFC-141b	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	<0,05
	HFC-134a	$\text{CH}_2\text{FCF}_3$	0

OKK\* Otsoonin kulutuskyky julkaisun Process Engineering, 1988, ss. 33-34 ilmoituksen mukaan.

20

Muita tämän keksinnön nestekoostumuksiin sopivia fluoria sisältäviä hiilivetyjä ovat trifluorimetaani, 1,1,1-trifluorietaani, 1,1-difluorietaani ja 1,1,2,2-tetrafluorietaani.

25

Yleisesti ottaen, jäädytysaineiksi sopivia fluoria sisältäviä hiilivetyjä ovat fluorimetaanit ja fluorietaanit, jotka kiehuvat suhteellisen alhaisessa lämpötilassa normaalipaineessa, kuten esimerkiksi alle 30 °C. Sopivat fluorihili-jäädytysaineet toimivat lämmönsiirtiminä

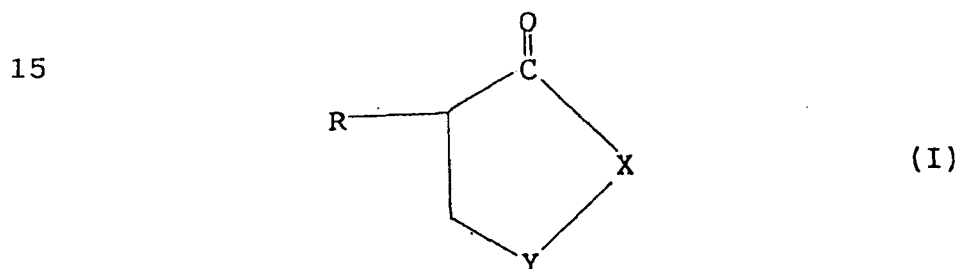
30 jäädytysjärjestelmissä haihduttamalla ja absorboimalla lämpöä matalassa lämpötilassa ja paineessa, kuten esimerkiksi ympäristön lämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa, ja vapauttamalla lämpöä tiivistymisen yhteydessä korkeammassa lämpötilassa ja paineessa.

35

Tämän keksinnön nestekoostumukset sisältävät suuremman määrän fluoria sisältävää hiilivetyä. Yleisemmin sanoen, nestekoostumukset sisältävät noin 50 - 99 paino-% fluoria sisältävää hiilivetyä. Eräässä toteutusmuodossa nestekoostumus sisältää noin 70 - 99 paino-% fluoria sisältävää hiilivetyä.

(B) Liukoinen orgaaninen voiteluaine

Fluoria sisältävän hiilivedyn lisäksi tämän keksinnön nestekoostumus sisältää pienemmän määrän liukoista orgaanista voiteluainetta, jossa ei esiinny asetyleenistä tai aromaattista tyydyttymättömyyttä, ja joka sisältää syklisen yhdisteen, joka noudattaa seuraavaa ominaista kaavaa:



20

jossa R on H, vetykarbyyliryhmä tai  $-R^2COOR^1$ ,

X on O tai  $NR^3$ ,

Y on  $CHR^4$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^5$ ,

$R^1$  on H tai alempi vetykarbyyliryhmä,

25  $R^2$  on alkeeniryhmä,

$R^3$  on H, vetykarbyyliryhmä, alkeeniryhmä liittyneenä  $R^5$ :een syklisen yksikön muodostamiseksi silloin, kun Y on

$C=N-R^5$ ,  $-R^6OR^7$  tai  $-R^8NR^9R^{10}$ ,

$R^4$  on H tai vetykarbyyliryhmä,

30  $R^5$  on H tai alkeeniryhmä, joka on liittynyt  $R^3$ :een syklisen yksikön muodostamiseksi silloin, kun X on  $NR^3$

$R^6$  on alkeeniryhmä,

$R^7$  on H tai vetykarbyyliryhmä,

$R^8$  on alkeeniryhmä ja

$R^9$  ja  $R^{10}$  ovat toisistaan riippumatta H tai vetykarbyyliryhmiä tai  $R^9$  ja  $R^{10}$  ovat vetykarbeeniryhmiä, jotka ovat liittyneet toisiinsa heterosyklisen yksikön muodostamiseksi, sillä edellytyksellä, että silloin, kun Y on  $CH_2$  ja X on  $NR^3$ ,  $R^3$  ei ole vetykarbyyliryhmä.

Kaavan (I) mukaisia voiteluaineita ovat 5-jäseniset sykliset anhydridit, laktoonit, laktaamit ja niiden johdannaiset. Vetykarbyyliryhmä R voi sisältää 1 - 50 hiiliatomia ja yleisemmin se sisältää noin 1 - 20 hiiliatomia. Eräs erityisen edullinen vetykarbyyliryhmän R hiiliatomien määrä on 5 - 15. Yleensä sekä vetykarbyyliryhmät  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^9$  ja  $R^{10}$  että vetykarbeeniryhmät  $R^9$  ja  $R^{10}$  sisältävät noin 1 - 20 hiiliatomia, ja eräs toteutusmuoto sisältää noin 1 - 10 hiiliatomia.

Orgaanisissa voiteluaineissa, jotka noudattavat kaavaa I, ei esiinny asetyleenistä tai aromaattista tyydyttymättömyyttä. Kaavaa I vastaavat yhdisteet, joissa esiintyy tällainen tyydyttymättömyys, ovat liukenemattomia fluoria sisältäviin hiilivetyihin, ja ovat erityisesti liukenemattomia 1,1,1,2-tetrafluorietaaniin. Tämän keksinnön liukoisissa voiteluaineissa ei edullisesti esiinny myöskään olefiinista tyydyttymättömyyttä lukuunottamatta sitä, että jonkin verran olefiinista tyydyttymättömyyttä voi esiintyä vetykarbyyliryhmässä R, mikäli voiteluaine on liukoinen.

Syklisiä yhdisteitä, jotka tyypiltään sopivat tämän keksintöön, ja jotka noudattavat kaavaa (I), voidaan valmistaa tunnettujen tekniikoiden mukaisesti käyttämällä lähtöaineina esimerkiksi karboksyylihappoja, polykarboksyylihappoja tai polykarboksyyliestereitä tai anhydridejä. Esimerkiksi kaavan (I) mukaisia syklisiä aineita, joissa X on  $-NR^3$ , voidaan valmistaa antamalla karboksyylihappojen, anhydridien tai esterien reagoida amiinien tai diamiinien kanssa.

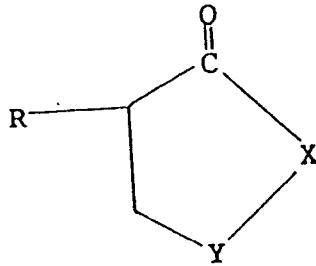
Seuraavassa taulukossa II on esitetty tyypiltään kaavan (I) mukaisia syklisiä yhdisteitä, jotka sopivat tämän keksinnön nestekoostumuksiin.

5

TAULUKKO II

Syklisiä voiteluaineita

10



(I)

15

Esim.RYX

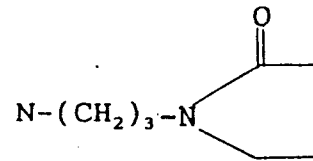
(1)

Propeenitetrameeri C=O

N-CH<sub>3</sub>

(2)

Propeenitetrameeri C=O



20

(3)

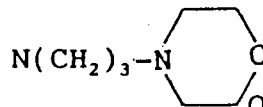
H

CH<sub>2</sub>

N-dodekyyli

(4)

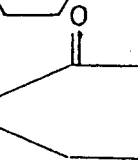
H

CH<sub>2</sub>

25

(5)

H

CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-N

(6)

Propeenitetrameeri C=N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N

(7)

CH<sub>3</sub>O(O)CCH<sub>2</sub>-

CH(desyyli) O

30

(8)

Propeenitetrameeri C=O N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

(9)

Di-isobutenyyli

C=O

O

(10)

Propeenitetrameeri C=O

NH

(11)

Dodekyyli

C=O N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

Kuten myöhemmin on osoitettu, esimerkin 1 tyyppisiä yhdisteitä voidaan valmistaa antamalla substituoidun sukkiinianhydridin reagoida amiinin kanssa. Esimerkin 2 ja sitä vastaavaa ainetta voidaan valmistaa antamalla alkenyyli-substituoidun sukkiinihapon tai anhydridin reagoida aminoalkyylipyrrolidinonin kanssa, ja esimerkin 4 kaltaisia voiteluaineita voidaan valmistaa antamalla 4-butyrolaktoonin reagoida diamiinin, kuten esimerkiksi 1,6-heksaanidiamiinin kanssa. Esimerkin 6 tyyppin mukaisia bi-  
5 sykklisiä voiteluaineita valmistetaan antamalla substituoidun sukkiinianhydridin reagoida diamiinin, kuten esimerkiksi 1,3-propaanidiamiinin kanssa.  
10

Seuraavissa esimerkeissä selvennetään tämän keksinnön nestekoostumuksiin sopivien erityisten kaavan (I) mukaisten syklisten yhdisteiden valmistusta.  
15

#### Esimerkki 1

1 l tilavuiseen astiaan pakataan propeenitetrameeri-substituitua sukkiinianhydridiä (350 osaa, 1,3 mol) ja lämmitetään noin 50 °C:seen. Lämmitettyyn anhydridiin lisätään 107 osaa (1,4 mol) metyyliamiinin vesiliuosta, joka sisältää 40 % metyyliamiinia. Amiiniliuos lisätään sellaisella nopeudella, että eksoterminen lämpötila on alle 100 °C. Sen jälkeen, kun kaikki amiiniliuos on lisätty, reaktioseosta lämmitetään refluksointilämpötilaan ja vesi poistetaan. Sen jälkeen, kun seoksesta ei enää tislaudu vettä, jäännös jäädytetään ja otetaan talteen. Jäännös on toivottu tuote.  
20  
25

#### Esimerkki 2.

Reaktioastiaan pakataan 20 osaa ksyleeniä ja 35,5 osaa (0,25 mol) N-(3-aminopropyli)-pyrrolidonia. Tähän seokseen lisätään 66,2 osaa (0,25 mol) esimerkin 1 propeenitetrameerilla substituotua sukkiinianhydridiä. Reaktio on eksoterminen ja seosta sekoitetaan ja lämmitetään refluksoimaan anhydridilisäyksen jälkeen. Sen jälkeen, kun on refluksoitu 1 tunnin ajan, seos stripataan 250 °C:ssa typ-  
30  
35

pipuhalluksella. Talteenotettava jäännös on toivottu tuote, joka sisältää 7,22 % typpeä (teoriassa, 7,20).

#### Esimerkki 3

5 Esimerkin 2 yleinen menettely toistetaan lukuunottamatta sitä, että pyrrolidoni korvataan ekvivalentilla määrällä n-dodekyyliamiinia.

#### Esimerkki 4

Valmistetaan seos, joka sisältää 86 osaa (1 mol) 4-butyyrolaktonia, 145 osaa (1 mol) aminopropyylimorfoliinia ja 30 osaa ksyleeniä, ja lämmitetään se refluksoimaan 10 3 tunnin ajaksi. Reaktioseoksen lämpötila on 200 - 220 °C. Trappiin kerätään vettä, joka sisältää jonkin verran aminopropyylimorfoliinia. Reaktioseokseen lisätään vielä 16 osaa aminopropyylimorfoliinia ja kerätään trappiin vielä 15 vettä, joka sisältää jonkin verran aminopropyylimorfoliinia, 8 tunnin aikana. Sen jälkeen, kun reaktioseos on jäähtynyt, tisle palautetaan reaktiopulloon ja sisältö lämmitetään refluksoimaan vielä 8 tunniksi. Sen jälkeen seos jäähdytetään ja tislataan alipaineessa. Tuote kerätään 20 125 - 145 °C:ssa 200 N/m<sup>2</sup> paineessa. Tällä tavalla saatu tuote sisältää 13,26 % typpeä (teoriassa 13,21)

#### Esimerkki 5

116 osaan (1 mol) 1,6-heksaanidiamiinia lisätään 181 (2,1 mol) 4-butyyrolaktonia noin 25 minuutin kuluessa. 25 Reaktioseoksen lämpötila kohoaa noin 30 °C:sta noin 100 °C:seen. Lisätään ksyleeni (35 osaa) ja seosta lämmitetään refluksoimalla 210 - 250 °C:ssa yhteensä noin 6,5 tuntia, jolloin kerättiin vesi/amiini-tisle. Sen jälkeen, kun reaktioseos oli jäähtynyt 100 °C:seen, tisle palaute- 30 taan reaktioastiaan ja lisätään 10 osaa ksyleeniä. Seos lämmitetään refluksoimaan ja kerätään noin 26 osaa tislettä. Lisätään vielä 3,5 osaa 1,6-heksaanidiamiinia ja sen jälkeen, kun seosta on lämmitetty 240 - 250 °C:ssa yhteensä 4 tuntia, reaktioseos tislataan 4 N/m<sup>2</sup> alipaineessa. 35 Tislettä kerätään korkeintaan 173 °C lämpötilassa (11

osaa) ja toinen fraktio kerätään 173 - 180 °C:ssa (221 osaa). 173 - 180 °C:ssa kerätty fraktio tislataan uudelleen ja tisle kerätään 170 - 180 °C:ssa paineessa (205 osaa). Tisle on toivottu tuote, joka sisältää 10,94 % typpeä (teoriassa 11,11).

#### Esimerkki 6

Valmistetaan seos, joka sisältää 460 osaa (6,2 mol) 1,3-propaanidiamiinia ja 50 osaa ksyleeniä. Tähän seokseen lisätään 798 osaa (3 mol) polypropeenitetrameerilla substituotua sukkiinianhydridiä vähitellen jäädyttäen noin 10 1 tunnissa. Reaktioseoksen lämpötila kohoaa noin 30 °C:sta noin 100 °C:seen. Sen jälkeen, kun kaikki anhydridi on lisätty, seosta lämmitetään ja ylimäärä amii-  
15 nia, vettä ja ksyleeniä poistetaan tislaamalla noin 1,5 tunnissa. Seoksen annetaan jäähtyä ja lämmitetään se uudelleen 260 °C:seen 2 tunniksi. Reaktioseos jäädytetään 70 °C:seen ja tislataan alipaineessa, jolloin saadaan 751,5 osaa tislettä 160 - 180 °C:ssa 40 N/m<sup>2</sup> paineessa. Tisle tislataan uudelleen alipaineessa, jolloin saadaan 9  
20 osaa tislettä korkeintaan 160 °C:ssa 40 N/m<sup>2</sup>:ssa ja 719 osaa tislettä 160 - 170 °C:ssa 27 N/m<sup>2</sup>:ssa, joka tisle on toivotu tuote. Tällä tavalla saatu tuote sisältää 9,39 % typpeä (teoriassa 9,21).

Tämän keksinnön nestekoostumuksissa käytetyt syk-  
25 liset voiteluaineet liukenevat fluoria sisältäviin hiilivetyihin ja erityisesti fluorihiiilivetyihin, kuten esimerkiksi 1,1,1,2-tetrafluorietaaniin. Voiteluaineet liukenevat laajalla lämpötila-alueella ja erityisesti matalissa lämpötiloissa. Voiteluaineiden liukoisuus 1,1,1,2-  
30 tetrafluorietaaniin matalissa lämpötiloissa määritetään seuraavalla tavalla. Voiteluaine (0,5 g) asetetaan pak-  
suseinäiseen lasiastiaan, joka on varustettu irroitettavalla painemanometrillä. Tetrafluorietaani (4,5 g) tiivistetään jäädytettyyn (-40 °C) lasiastiaan ja sisältöä  
35 lämmitetään toivottuun lämpötilaan ja sekoitetaan, jolloin

määritetään liukeneeko voiteluaine tetrafluorietaaniin. Jos liukeneminen tapahtuu, seoksen lämpötilaa lasketaan, kunnes havaitaan erottuminen ja/tai saostuminen. Tauluk-  
 5 koon III on koottu tämän liukoisuuskokeen tulokset, jotka on saatu suorittamalla koe useilla tämän keksinnön sul-  
 fonivoiteluaineilla.

TAULUKKO III

Neste, joka sisältää 10 <u>esimerkin tuotteen</u>	Liukoisuus °C (ppt)
2	-40
3	-20
4	-50
5	-40
15 6	<-30

Tämän keksinnön nestekoostumukset sisältävät suu-  
 remman määrän fluoria sisältävää hiilivetyä ja pienemmän  
 20 määrän vähintään yhtä liukoista orgaanista voiteluainetta,  
 joka sisältää vähintään yhden yllä mainitun kaavan I tyypp-  
 pisen syklisten yhdisteen. "Suuremmalla määrällä" tarkoi-  
 tetaan määrää, joka on yli 50 paino-%, kuten esimerkiksi  
 50,5 %, 70 %, 99 % jne. Termi "pienempi määrä" käsittää  
 25 määrät alle 50 paino-%, kuten esimerkiksi 1 %, 5 %, 20 %,  
 30 % ja korkeintaan 49,9 %. Eräässä toteutusmuodossa tämän  
 keksinnön nestekoostumukset sisältävät noin 77 - 99 paino-  
 % fluoria sisältävää hiilivetyä ja noin 1 - 30 paino-%  
 voiteluainetta. Eräässä toisessa toteutusmuodossa tämän  
 30 keksinnön nestekoostumukset sisältävät noin 5 - 20 paino-  
 % voiteluainetta.

Tämän keksinnön nestekoostumuksille on ominaista  
 parempi lämpö- ja kemiallinen stabiilisuus laajalla lämpö-  
 tila-alueella.

Tämän keksinnön nestekoostumukset voivat sisältää myös muita lisäaineita, jos ne liukenevat nesteeseen, joiden tunnetaan parantavan halogeenia sisältävien hiilivety-jäähdytysaineiden ominaisuuksia, jolloin parannetaan nesteen jäähdytysaineominaisuuksia. Kuitenkaan yleensä ei lisätä hiilivetyöljyjä, kuten esimerkiksi mineraaliöljyä, ja useimmiten ne jätetään pois tämän keksinnön nestekoostumuksista, erityisesti silloin, kun fluoria sisältävä hiilivety (A) ei sisällä muuta halogeenia. Tämän keksinnön nestekoostumuksissa ei tarvita polyglykoleita ja alkyyli-eettereitä, joita on aikaisemmin pidetty sopivina liuottimina fluoria sisältäville hiilivedyille, ja yleensä ne jätetään pois nestekoostumuksista.

Tämän keksinnön koostumuksiin nesteiden toimivuuden parantamiseksi lisättäviä lisäaineita ovat paineen kesto- ja kulutuksen kestoaineet, hapettumisen eston ja lämpökestävyyden parantimet, korroosionestoaineet, viskositeetti-indeksin parantimet, jähmepisteen ja/tai samepisteen alennusaineet, pesuaineet, dispergointiaineet, vaahdotuksen estoaineet, viskositeetin säätimet jne. Kuten yllä on mainittu näiden lisättävien lisäaineiden täytyy liueta tämän keksinnön nestekoostumuksiin. Paineen kesto- ja kulutuksen kestoaineina voidaan käyttää mm. fosfaatteja, fosfaattiestereitä, fosfiitteja, tiofosfaatteja, kuten esimerkiksi sinkkidiorganoditiofosfaatteja, kloorattuja vahoja, rikitettyjä rasvoja ja olefiineja, orgaanisia lyijy-yhdisteitä, rasvahappoja, molybdeeni-komplekseja, boraatteja, halogeenilla substituoituja fosforiyhdisteitä, rikitettyjä Diels Alder-addukteja, orgaanisia sulfideja orgaanisten happojen metallisuoloja jne. Sopivia hapettumisen eston ja lämpökestävyyden parantimia ovat steerisesti estetyt fenolit, aromaattiset amiinit, ditiofosfaatit, fosfiitit, sulfidit ja ditiofosfaattien metallisuolat. Kulutuksen kestoaineiksi sopivia yhdisteitä ovat mm. orgaaniset hapot, orgaaniset amiinit, orgaaniset fos-

faatit, orgaaniset alkoholit, metallisulfonaatit, orgaaniset fosfiitit jne. VI parantimia ovat mm. polyolefiinit, kuten esimerkiksi polyesteributeeni, polymetakrylaatti, polyalkyylistyreeni jne. Jähme- ja samepisteen alentimia ovat esimerkiksi polyolefiinit, kuten esimerkiksi polyme-

5 takrylaatit, eteenivinyyliasettaatti sekapolymeerit, sukkiiniamidihappo-olefiini - sekapolymeerit, eteeni-alfa-olefiini - sekapolymeerit jne. Pesuaineita ovat sulfonaatit, pitkäketjuiset alkyyli-substituoidut aromaattiset sulfonihapot, fosfonaatit, fenylaattit, alkyylifenolien metallisuolat, alkyylifenolialdehydien kondensaatiotuotteet, substituotujen salisylaattien metallisuolat jne. Silikonipolymeerit tunnetaan alalla hyvin

10 vaahdotuksenestoaineina. Viskositeetin säätimiä ovat esimerkiksi polyisobuteeni, polymetakrylaatit, polyalkyylistyreenit, nafteeniöljyt, alkyylibentseeniöljyt, polyestereit, polyvinyylidikloridi, polyfosfaatit jne.

Tämän keksinnön nestekoostumukset sopivat erityisesti jäähdytysnesteiksi erilaisiin jäähdytysjärjestelmiin, jotka ovat kompressori-tyyppisiä järjestelmiä, kuten esimerkiksi jääkaapit, pakastimet ja autojen, kotitalouksien ja teollisuuden ilmastointijärjestelmät.

20

Seuraavissa esimerkeissä selvennetään tämän keksinnön nestekoostumuksia.

	<u>Paino-osaa</u>
25	
	<u>Esimerkki A</u>
	1,1,1,2-tetrafluorietaani 90
	Esimerkin 2 voiteluaine 10
	<u>Esimerkki B</u>
30	1,1-dikloori-2,2,2-trifluorietaani 85
	Esimerkin 4 voiteluaine 15
	<u>Esimerkki C</u>
	1,1,1,2-tetrafluorietaani 95
	Esimerkin 5 voiteluaine 5

	<u>Esimerkki D</u>	
	R134a	80
	Esimerkin 6 voiteluaine	20
	<u>Esimerkki E</u>	
5	R134a	85
	Esimerkin 11 voiteluaine	15

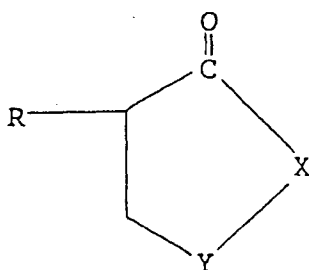
10 Koska keksintö on kerrottu sen edullisten toteutusmuotojen suhteen, tulisi olla selvää, että sen erilaiset muunnelmat tulevat ilmeisiksi alan ammattimiehille patenttivaatimuksia luettaessa. Tämän takia tulisi olla selvää, että tässä kuvattu keksintö on tarkoitettu kattamaan tällaiset muunnelmat, jotka kuuluvat liitettyjen patenttivaatimusten piiriin.

## Patenttivaatimukset

1. Jäähdytysnestekoostumus, tunnettu siitä, että se sisältää:

5 (A) suuremman määrän fluoria sisältävää hiilivetyä, joka sisältää 1 - 2 hiiliatomia, ja

(B) pienemmän määrän liukoista orgaanista voiteluainetta, jossa ei esiinny asetyleenistä tai aromaattista tyydyttymättömyyttä ja joka käsittää syklisen yhdisteen, jolla on kaava:



(I)

15

jossa R on H, 5 - 15 hiiliatomia sisältävä hiilivetyryhmä tai  $-R^2COOR^1$ ,

20

X on O tai  $NR^3$ ,

Y on  $CHR^4$ ,  $C=O$  tai  $C=NR^5$ ,

$R^1$  on H tai alempi hiilivetyryhmä,

$R^2$  on alkyleeniryhmä,

25

$R^3$  on H, hiilivetyryhmä, alkyleeniryhmä liittyneenä  $R^5$ :een muodostaen syklisen yksikön silloin, kun Y on  $C=N-R^5$ , tai

$R^3$  on  $-R^6OR^7$  tai  $-R^8NR^9R^{10}$

$R^4$  on H tai hiilivetyryhmä,

$R^5$  on H tai alkyleeniryhmä, joka on liittynyt  $R^3$ :een muodostaen syklisen yksikön silloin, kun X on  $NR^3$ ,

30

$R^6$  on alkyleeniryhmä,

$R^7$  on H tai hiilivetyryhmä,

$R^8$  on alkyleeniryhmä ja

$R^9$  ja  $R^{10}$  ovat toisistaan riippumatta vetyjä tai hiilivetyryhmiä tai  $R^9$  ja  $R^{10}$  ovat hydrokarbyleeniryhmiä, jotka ovat

35

liittyneet toisiinsa muodostaen heterosyklisen yksikön,

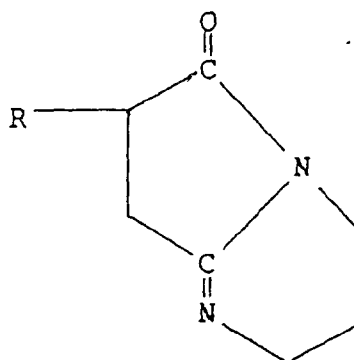
sillä edellytyksellä, että silloin, kun Y on CH<sub>2</sub> ja X on NR<sup>3</sup>, R<sup>3</sup> ei ole hiilivetyryhmä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,  
t u n n e t t u siitä, että fluori on ainoa halogeeni  
5 fluoria sisältävässä hiilivedyssä (A).

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,  
t u n n e t t u siitä, että fluoria sisältävä hiilivety  
(A) on 1,1,1,2-tetrafluorietaani.

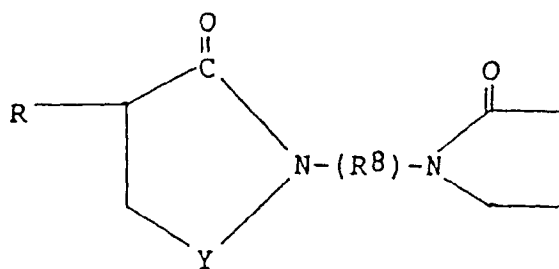
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,  
10 t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 70 - 99  
paino-% fluoria sisältävää hiilivetyä (A) ja noin 1 - 30  
paino-% liukoista orgaanista voiteluainetta (B).

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,  
15 t u n n e t t u siitä, että voiteluaineella (B) on kaava:



20 jossa R on hiilivetyryhmä, joka sisältää 5 - 15 hiiliato-  
mia.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,  
25 t u n n e t t u siitä, että voiteluaineella (B) on kaava:



35

jossa R on H tai hiilivetyryhmä, joka sisältää noin 5 - 15 hiiliatomia, Y on C=O tai CH<sub>2</sub> ja R<sup>8</sup> on alkyleeni-ryhmä, joka sisältää noin 1 - 10 hiiliatomia.

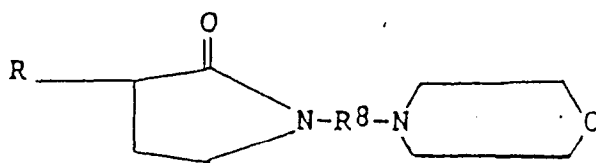
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus,  
5 t u n n e t t u siitä, että R on hiilivetyryhmä, joka sisältää noin 1 - 15 hiiliatomia ja R<sup>8</sup> sisältää noin 1 - 10 hiiliatomia.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että Y on C=O.

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että Y on CH<sub>2</sub>.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että voiteluaineella (B) on kaava:

15



20 jossa R ja R<sup>8</sup> ovat patenttivaatimuksen 1 mukaisia.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että R on H ja R<sup>8</sup> sisältää noin 2 - 10 hiiliatomia.

Viitejulkaisu - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisu: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI \_\_\_\_\_

CH \_\_\_\_\_

DE # 3200736 (09K 5/04), # 3418705 (09K 5/04)  
# 3315536 (09K 5/04)

DK \_\_\_\_\_

FR \_\_\_\_\_

GB \_\_\_\_\_

NO \_\_\_\_\_

SE \_\_\_\_\_

US \_\_\_\_\_

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP # 184351 (C09K 5/04)

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

12/5-97 Pieter J. J. J. J.

Allekirjoitus