

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 69/28

C07C 69/30 C07C 69/33

C10M105/38 C09K 5/04

//C10N20:00,30:08,

40:30



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96198441.4

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1119316C

[22] 申请日 1996.9.20 [21] 申请号 96198441.4

[30] 优先权

[32] 1995.9.25 [33] JP [31] 272040/1995

[32] 1995.12.28 [33] JP [31] 354489/1995

[86] 国际申请 PCT/JP96/02738 1996.9.20

[87] 国际公布 WO97/11933 日 1997.4.3

[85] 进入国家阶段日期 1998.5.20

[71] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 酒井章充 萩原敏也

[56] 参考文献

EP0580308A1 1994.01.26 C10M171/00

JP6108076 1994.04.19 C10M105/38

JP6184575 1994.07.05 C10M105/32

审查员 吕青

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

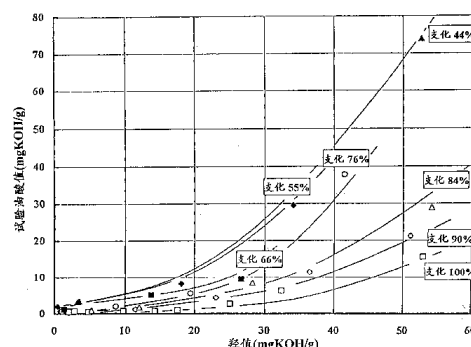
代理人 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 47 页 附图 6 页

[54] 发明名称 酯化合物作为润滑油基础油的应用

[57] 摘要

本发明提供一种在金属存在下具有热稳定性的酯化合物,其特征在于所述酯化合物是由具有 5-15 个碳原子的二元至九元受阻醇和具有 3-20 个碳原子的饱和脂族一元羧酸或其衍生物形成的;支链羧酸或其衍生物与对整个羧酸或其衍生物的比率不低于 50%(摩尔);酯化合物的羟值不超过 30mgKOH/g;密封管试验后的酸值不超过 10mgKOH/g;和包含不低于 20%(重量)该酯化合物的润滑油组合物。本发明提供在金属存在下具有优异的热稳定性的酯化合物和包含该酯化合物作为主要成分的用于制冷机械的润滑油组合物和工作流体组合物。



1. 一种酯化合物的应用，该酯化合物在含有二氟甲烷的氢氟化
碳存在下作为润滑油的基础油、用于制冷机械用旋转压缩机或制冷
5 机械用涡卷压缩机，从而维持润滑油在金属存在下的热稳定性，其
特征在于所述酯化合物是由具有 5-15 个碳原子的二元至九元受阻
醇和具有 3-20 个碳原子的饱和脂族一元羧酸或其衍生物形成的，
支链羧酸或衍生物与整个羧酸或其衍生物的比率不低于 50 摩尔%；
酯化合物的羟值不超过 30mgKOH/g；酯化合物的酸值不超过
10 10mgKOH/g，酸值的测定是在进行下述步骤之后进行的：将 5 克酯
化合物的水浓度调节至不超过 10ppm，将酯化合物与直径均为 1.6 毫
米、长度为 100 毫米的铁片、铜片和铝片一起置于内部容积为大约 15
毫升的玻璃容器中，将容器内部脱气至不超过 1.3Pa，投入 1 克重量
比为 23:25:52 的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷混合物，将容器
15 密封，将容器在 250℃静置 3 天。

2. 根据权利要求 1 的应用，其中所述酯化合物的酸值不超过
1.0mgKOH/g，酸值的测定是在进行下述步骤之后进行的：在 1kW 的
旋转压缩机中加入 450 克水浓度已经被预先调节到不超过 20ppm 的
酯化合物，其中所述的旋转压缩机为日立公司制造的 G515QBIX，和
20 重量比为 23:25:52 的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷混合物，以
便将压缩机的外壳顶部温度调节到 130℃，排出压力调节到 26 公斤
力/平方厘米，吸入压力调节到 5 公斤力/平方厘米，使压缩机连续运
行 400 小时。

3. 根据权利要求 1 的应用，其中支链羧酸或其衍生物与整个羧
25 酸或其衍生物的比率不低于 70 摩尔%并且其中羟值不超过
20mgKOH/g。

4. 根据权利要求 1 或 2 的应用，其中支链羧酸或其衍生物与整
个羧酸或其衍生物的比率不低于 50 摩尔%并且其中羟值不超过

10mgKOH/g.

5. 根据权利要求 1 或 2 的应用, 其中支链羧酸或其衍生物与整个羧酸或其衍生物的比率不低于 90 摩尔 % 并且其中羟值不超过 30mgKOH/g.

5 6. 根据权利要求 1 的应用, 其中支链羧酸或其衍生物与整个羧酸或其衍生物的比率不低于 80 摩尔 % 并且其中羟值不超过 15mgKOH/g.

7. 根据权利要求 6 的应用, 其中酯化合物的酸值不超过 10mgKOH/g, 酸值的测定是在进行下述步骤之后进行的: 通过脱气
10 将 10 克酯化合物的水浓度调节至不超过 10ppm, 将酯化合物与直径为 1.6 毫米、长度为 150 毫米的铁片一起置于内部容积为大约 30 毫米的玻璃容器中, 将容器内部脱气至不超过 1.3Pa, 将容器密封, 将容器在 250℃保温 3 天。

8. 根据权利要求 1-7 中任意一项的应用, 其中酯化合物的运动
15 粘度在 40℃下为 2-1000 平方毫米/秒。

9. 根据权利要求 1-8 中任意一项的应用, 其中受阻醇是一种或多种选自新戊二醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇的醇。

10. 根据权利要求 1-9 中任意一项的应用, 其中所述饱和脂族支链一元羧酸或其衍生物选自下述化合物的一种或多种: 2-乙基戊酸、
20 2-甲基己酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸及其衍生物。

11. 根据权利要求 1-10 之一的应用, 其中压缩机为用于室内空调器或小型空调器的压缩机。

酯化合物作为润滑油基础油的应用

5 技术领域

本发明涉及一种酯化合物、一种润滑油组合物和制冷机械用工作流体组合物。更具体地说，本发明涉及具有通过将酯化合物的结构进行特定的限制(通过选择具有特定结构的酯化合物)而赋予的在金属存在下的极佳的热稳定性的酯化合物和含有该酯化合物作为主要成分的
10 制冷机械用润滑油组合物和工作流体组合物。

背景技术

随着工业技术的进步，工业机械的动力在上升，尺寸在下降，润滑油的工作条件变得越来越严酷。此外，为了降低环境的负担，对润滑油也提出了节约能量和资源的要求。在这样的社会形势下，要求润滑油具有更好的性能，例如改善的热稳定性、极佳的氧化稳定性、高的
15 粘度指数、低的挥发性和更好的低温流动性，并且矿物油基润滑油正在逐渐被合成润滑油所取代。我们注意到酯，特别是受阻酯被用于发动机油、润滑油脂、工作流体、透平油、载热油、金属工作油和制
20 冷油。

由于上述各种润滑油几乎总是在与金属接触的条件下使用，对油性能的各种要求必须在金属的存在下予以满足。

然而，酯在金属存在下，在高温下会发生热降解，导致产生羧酸或金属羧酸盐的问题。上述问题在用于制冷机械(例如冷冻机)的压缩机润滑油中特别突出，其中受阻酯被用作制冷油来代替制冷剂。
25 机润滑油中特别突出，其中受阻酯被用作制冷油来代替制冷剂。

最近已经决定将在未来对一氯二氟甲烷(HCFC22)的使用加以限制，已经对在室内空调器、小型空调器和工业用制冷机械中的使用进

行了这种限制, 氢氟化碳便是一种候选的替代物。这种氢氟化碳混合物的使用使得压缩机的内部压力比目前在冷冻机中使用 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC134a)的高。具体来说, 当它用于旋转压缩机或涡卷压缩机时, 所用的制冷油暴露在严酷的热条件下。因而, 人们更加关心上述问题。

为了避免这些问题, 人们考虑使用在金属存在下的热稳定的润滑油, 例如烷基化的二苯基醚和全氟聚醚。然而, 这些化合物特别是昂贵的, 当使用烷基化的二苯基醚作制冷油时, 其在氢氟化碳制冷剂中的不溶性是一个问题。

基于上述的原因, 人们需要在金属存在下热稳定和便宜的润滑油。

顺便说一下, 金属(铁)对酯化合物的热稳定性的影响被描述在文献 R. L. COTTINGTON 等人[ASLE Trans. 12, 280-286(1969)]和 SATISH K. NAIDU 等人[Wear, 121(1988)211-222]中。

有人指出, 添加 TCP(磷酸三羟甲苯酯)能够有效地提高在金属存在下的热稳定性(上述 R.L. COTTINGTON 等人报导)。然而, 根本没有提出关于在金属存在下的热稳定性与酯化合物结构的关系。也就是说, 既没有提出改善用作基础油的酯化合物的热稳定性的可行性, 也没有提出如果这样的改善是可行的话, 酯结构的选择。

另一方面, 在许多出版物中已有报导, 具有特定结构的酯化合物(即由支链羧酸形成的酯化合物)作为润滑油具有极佳的性能。

具体来说, 美国专利 3115519, 美国专利 3282971, 英国专利 999099 和英国专利 1028402 在说明书中公开了为获得具有极佳氧化稳定性的酯化合物, 可以使用在羰基的 α -或 β -位具有 2 个侧链的的脂肪酸作受阻酯的原材料。在日本专利申请公开 55-105644 和一些其它出版物中还公开了从 3,5,5-三甲基己酸和直链羧酸以 90:10 至 10:90 的比率制备的受阻酯具有极佳的氧化稳定性。日本专利申请公开 5-17787 和一些其它的出版物公开了从 5-90%新戊基支化的脂肪酸和 95-105 直

链脂肪酸和/或 α -支化的脂肪酸制备的受阻酯具有极佳的耐热性。然而，关于在金属存在下的热稳定性则没有讨论。

此外，在日本专利申请公开 6-158079 中，描述了一种在 2-或 3-位带有分支的羧酸酯作为润滑油组分具有极佳的粘度指数，但该出版物还提及了具有支化结构的羧酸酯与直链羧酸酯的相当，在氧化稳定性方面没有差别。

如上所述，没有关于酯化合物在金属存在下的热稳定性的报导。

在制冷油领域中，与含有 HFC32 的氢氟化碳一起使用的酯公开在日本专利申请公开 5-17789, 5-32985, 5-239480, 6-17073 和 8-502769 中，在一些上述的出版物中指明了支链酰基与整个酰基基团的比率。然而，所有这些出版物仅仅提及了与含有 HFC32 的氢氟化碳的相容性。

在日本专利申请公开 3-200895, 4-311797, 4-314793 和 5-209171 中公开了指明了支链酰基与整个酰基的比率。然而，这些出版物仅提及了与 HFC134 的相容性和耐水解性。

日本专利申请公开 3-217493 和 5-25484 公开了指明酸值的酯。这些出版物仅仅提及了 PET 低聚物的耐磨性和洗脱。率和羟值的酯。然而，它仅仅提及了在 HFC134a 存在下的耐水解性。

此外，日本专利申请公开 6-108076 公开了指明了支化酰基与整个酰基基团的比率和羟值的酯。然而，它仅仅提及了在 HFC134a 存在下的耐水解性。

如上所述，没有关于酯在含有 HFC32 的氢氟化碳存在下的热稳定性的报导。

25 发明公开

本发明的第一个目的是提供具有良好的在金属存在下的热稳定性的受阻酯化合物。本发明的第二个目的是提供包含该酯化合物作为主要成分的制冷机械用润滑油组合物和工作流体组合物。本发明的第三

个目的是提供将该酯化合物与润滑油共混来改善润滑油在金属存在下的热稳定性的方法。

为达到上述目的本发明人进行了深入的研究。结果发现，从受阻醇和特定的支链羧酸获得的酯化合物具有明显改善的热稳定性，即使在金属的存在下也是如此，从而完成了本发明。

简而言之，本发明的要点如下：

(1) 一种在金属存在下具有热稳定性的酯化合物，其特征在于所述酯化合物是由具有 5-15 个碳原子的二元至九元受阻醇和具有 3-20 个碳原子的饱和脂族一元羧酸或其衍生物形成的；支链羧酸或其衍生物与对整个羧酸或其衍生物的比率不低于 50%(摩尔)；酯化合物的羟值不超过 30mgKOH/g；酯化合物的酸值不超过 10mgKOH/g，假定酸值的测定是在进行下述步骤之后进行的：将酯化合物的 5 克水浓度调节至不超过 10ppm，将酯化合物与直径均为 1.6 毫米、长度为 100 毫米的铁片、铜片和铝片一起置于内部容积为大约 15 毫升的玻璃容器中，将容器内部脱气至不超过 1.3Pa，投入 1 克重量比为 23:25:52 的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷混合物，将容器密封，将容器在 250 °C 静置 3 天；

(2) 上述第(1)项所述的酯化合物，其中所述酯化合物的酸值不超过 1.0mgKOH/g，假定酸值的测定是在进行下述步骤之后进行的：在 1kW 的旋转压缩机(G515QB1X, Hitachi, Ltd.制造)中加入 450 克水浓度已经被预先调节到不超过 20ppm 的酯化合物，和重量比为 23:25:52 的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷混合物，以便将压缩机的外壳顶部温度调节到 130 °C，排出压力调节到 26 公斤力/平方厘米，吸入压力调节到 5 公斤力/平方厘米，使压缩机连续运行 400 小时；

(3) 上述第(1)项所述的酯化合物，其中支链羧酸或其衍生物对整个羧酸或其衍生物的比率不低于 70%(摩尔)并且其中羟值不超过 20mgKOH/g；

(4) 上述第(1)项或第(2)项所述的酯化合物，其中支链羧酸或其衍

生物对整个羧酸或其衍生物的比率不低于 50%(摩尔)并且其中羟值不超过 10mgKOH/g;

5 (5) 上述第(1)项或第(2)项所述的酯化合物, 其中支链羧酸或其衍生物对整个羧酸或其衍生物的比率不低于 90%(摩尔)并且其中羟值不超过 30mgKOH/g;

(6) 上述第(1)项所述的酯化合物, 其中支链羧酸或其衍生物对整个羧酸或其衍生物的比率不低于 80%(摩尔)并且其中羟值不超过 15mgKOH/g;

10 (7) 上述第(1)项所述的酯化合物, 其中酯化合物的酸值不超过 10mgKOH/g, 假定酸值的测定是在进行下述步骤之后进行的: 通过脱气将酯化合物的 10 克水浓度调节至不超过 10ppm, 将酯化合物与直径为 1.6 毫米、长度为 150 毫米的铁片一起置于内部容积为大约 30 毫升的玻璃容器中, 将容器内部脱气至不超过 1.3Pa, 将容器密封, 将容器在 250 °C 保温 3 天;

15 (8) 上述第(1)-(7)项中任意一项所述的酯化合物, 其中酯化合物的运动粘度在 40 °C 下为 2-1000 平方毫米/秒;

(9) 上述第(1)-(8)项中任意一项所述的酯化合物, 其中受阻醇是一种或多种选自新戊二醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇的醇;

20 (10) 上述第(1)-(9)项中任意一项所述的酯化合物, 其中所述饱和脂族支链一元羧酸或其衍生物选自下述化合物的一种或多种: 2-乙基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸及其衍生物;

(11) 包含不超过 20%(重量)上述第(1)-(10)项中任意一项所述的酯化合物的润滑油组合物;

25 (12) 上述第(11)项所述的润滑油组合物, 其中润滑油组合物被用于制冷机械的旋转压缩机或制冷机械的涡卷压缩机;

(13) 上述第(11)项所述的润滑油组合物, 其中润滑油组合物被用于室内空调器的压缩机或小型空调器的压缩机;

(14) 上述第(11)-(13)项中任意一项所述的润滑油组合物, 其中运

动粘度在 40℃下为 40-90 平方毫米/秒;

(15) 制冷机械用工作流体组合物, 它包含上述第(11)-(14)项中任意一项所述的润滑油组合物和氢氟化碳;

5 (16) 上述第(15)项所述的制冷机械用工作流体组合物, 其中氢氟化碳含有二氟甲烷(HFC32);

(17) 上述第(15)项或第(16)项所述的制冷机械用工作流体组合物, 其中润滑油组合物/氢氟化碳的混合比 1:50 至 20:1(重量比);

(18) 增加在金属存在下的热稳定性的方法, 它包括将上述第(1)-(10)项中任意一项的酯化合物作为基础油加到润滑油中;

10 (19) 第(18)项所述的方法, 它在包含二氟甲烷的氢氟化碳的存在下使用;

(20) 避免润滑油热分解的方法, 其特征在于将上述第(1)-(10)项中任意一项的酯化合物作为基础油混合到润滑油中, 并且在金属的存在下使用该润滑油;

15 (21) 上述第(20)项所述的方法, 它在包含二氟甲烷的氢氟化碳的存在下使用;

(22) 上述第(1)-(10)项中任意一项的酯化合物的用法, 包括将作为基础油的酯化合物混入制冷机械用旋转压缩机的润滑油中或制冷机械用涡卷压缩机的润滑油中, 从而保持润滑油在金属存在下的热稳定性;

20 (23) 上述第(22)项所述的用法, 它在包含二氟甲烷的氢氟化碳的存在下进行;

(24) 上述第(1)-(10)项中任意一项的酯化合物的用法, 包括将作为基础油的酯化合物混入室内空调器压缩机润滑油中或 PACKED 空调器的润滑油中, 从而保持润滑油在金属存在下的热稳定性;

25 (25) 上述第(24)项所述的酯化合物的用法, 它在包含二氟甲烷的氢氟化碳的存在下进行;

(26) 上述第(16)项或第(17)项所述的制冷机械用工作流体组合

物,其中氢氟化碳包含二氟甲烷(HFC32)、五氟乙烷(HFC125)和 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC134a)的混合物, HFC32/HFC125/HFC134a 的混合比为 23:25:52(重量比);

5 (27) 上述第(16)项或第(17)项所述的制冷机械用工作流体组合物,其中氢氟化碳包含二氟甲烷(HFC32)和五氟乙烷(HFC125)的混合物, HFC32/HFC125 的混合比为 40:60 至 60:40(重量比);

(28) 上述第(1)-(8)项中任意一项所述的酯化合物,其中酯化合物是在季戊四醇与包含 2-乙基己酸和 3,5,5-三甲基己酸的混合物之间是可发性的;

10 (29) 上述第(28)项所述的酯化合物,其中 2-乙基己酸与 3,5,5-三甲基己酸的混合比为 80:20 至 35:65(摩尔比);

(30) 上述第(1)-(8)项中任意一项所述的酯化合物,其中酯化合物是在季戊四醇与包含 2-乙基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基己酸和 3,5,5-三甲基己酸的混合物之间是可发性的;

15 (31) 上述第(30)项所述的酯化合物,其中 2-乙基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基己酸与 3,5,5-三甲基己酸的混合比依次为 1-12:6-47:6-72(摩尔比);

(32) 上述第(1)-(10)项和上述第(28)-(31)项中任意一项所述的酯化合物,其中酯化合物的羟值不小于 0.01mgKOH/g,不大于
20 30mgKOH/g;

(33) 上述第(1)-(10)项和上述第(28)-(31)项中任意一项所述的酯化合物,其中酯化合物的酸值不大于 0.5mgKOH/g。

附图简述

25 图 1 是用于压缩机试验的装置图。在图 1 中,标号 1 代表压缩机, 2, 3 和 5-7 代表管路, 4 代表毛细管, 8 代表存储器, 9 代表冷却风扇, 10 代表阀门, 11 代表热交换器, HP 和 LP 分别代表压力表。

图 2 表示了酯化合物的羟值/支化率和密封管试验后酸值之间的关

系。水平轴是酯化合物的羟值，纵轴是密封管试验后测定的酸值。在图中，▲是支化率为44%(摩尔)的酯化合物的数据，◆是支化率为55%(摩尔)的酯化合物的数据，■是支化率为66%(摩尔)的酯化合物的数据，○是支化率为76%(摩尔)的酯化合物的数据，△是支化率为84%(摩尔)的酯化合物的数据，◇是支化率为90%(摩尔)的酯化合物的数据，□是支化率为100%(摩尔)的酯化合物的数据。

图3表示了酯化合物的羟值/支化率和密封管试验后酸值之间的关系。水平轴是酯化合物的支化率，纵轴是密封管试验后测定的酸值。在图中，◆是羟值为大约50mgKOH/g的酯化合物的数据，■是羟值为大约32mgKOH/g的酯化合物的数据，○是羟值为大约25mgKOH/g的酯化合物的数据，△是羟值为大约17mgKOH/g的酯化合物的数据，◇是羟值为大约10mgKOH/g的酯化合物的数据，□是羟值不超过大约5mgKOH/g的酯化合物的数据。

图4表示了酯化合物的羟值/支化率和密封管试验后酸值(AV)之间的关系。水平轴是酯化合物的羟值，纵轴是酯化合物的支化率。

图5表示了酯化合物的羟值/支化率和压缩机试验后酸值之间的关系。水平轴是酯化合物的羟值，纵轴是压缩机试验后测定的酸值。◆是支化率为100%(摩尔)的酯化合物的数据，●是支化率为90%(摩尔)的酯化合物的数据。

图6表示了酯化合物的羟值/支化率和压缩机试验后酸值之间的关系。水平轴是酯化合物的转化率，纵轴是压缩机试验后测定的酸值。◆是羟值不超过10mgKOH/g的酯化合物的数据，●是酯化合物"d"的数据。

25 实施本发明的最佳方式

下面将详细描述本发明。

1. 本发明酯化合物

本发明的酯化合物是在金属存在下的热稳定的，其特征在于它是

由具有5-15个碳原子的二元至九元受阻醇和具有3-20个碳原子的饱和脂族一元羧酸或其衍生物形成的，支链羧酸或其衍生物与对整个羧酸或其衍生物的比率不低于50%(摩尔)；酯化化合物的羟值不超过30mgKOH/g；酯化化合物的酸值不超过10mgKOH/g，当酸值的测定是在将酯化化合物的5克水浓度调节至不超过10ppm后进行时，将酯化合物与直径均为1.6毫米、长度为100毫米的铁片、铜片和铝片一起置于内部容积为大约15毫升的玻璃容器中，将容器内部脱气至不超过1.3Pa，投入1克重量比为23:25:52的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷的含氟混合物(flon mixture)，将容器密封，将容器在250℃静置3天。

本发明所用的受阻醇是在羟基的 β -位碳原子上没有氢原子的出。它们具有比在 β -位具有碳原子的常规醇更好的稳定性。受阻醇中碳原子的数目是5-15，羟基的数目为2-9。从赋予酯化合物以适当粘度的观点来看羟基的数目为二或更多，从避免不必要的高粘度的观点来看为9或更少。羟基的数目优选2-6，更优选2-4。从赋予醇主链以热稳定性的观点来看，优选在分子中没有醚键的结构。

上述受阻醇的例子包括新戊二醇、2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-异丙醇-2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-正丁基-1,3-丙二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇和二戊四醇。

在上述例子中，优选新戊二醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇，因为它们在工业上易得并且是廉价的。

上述受阻醇可以单独使用或根据需要将两种或更多种醇结合使用。

本发明所用的饱和脂族一元羧酸(对于羧酸衍生物为羧酸部分)的碳原子的数目为3-20，优选4-18，更优选5-12。羧酸的碳原子数是3或更多，从抑制对金属的腐蚀性和赋予适用于润滑油的粘度的观点来看，优选4或更多，更优选5或更多，最优选7或更多；从避免不必要的高粘度的观点来看，它不超过20，优选不超过18，更优选不超

过12。具体来说,当获得的酯化合物用于制冷机械用工作流体组合物时,碳原子数优选4-12、更优选4-9、最优选5-9、特别优选7-9。从在氢氟化碳中的溶解度观点来看,优选不超过12,关系不超过9。

5 在本发明所用的羧酸或其衍生物中,支链羧酸或其衍生物中整个羧酸或其衍生物的比率(下文简称为支化率)不低于50%(摩尔),优选不低于60%(摩尔),更优选不低于70%(摩尔),更优选不低于80%(摩尔),更优选不低于90%(摩尔),更优选不低于95%(摩尔),特别优选不低于98%(摩尔),非常优选不低于99%(摩尔)。

10 支化率小于50%是不合需要的,优选往往难以获得期望的酯化合物在金属存在下的热稳定性。

本发明使用的具有3-20个碳原子的饱和脂族支链一元羧酸的例子包括异丁酸、新戊酸、2-甲基丁酸、2-甲基戊酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、2,2-二甲基丁酸、2-乙基丁酸、叔丁基乙酸、2,2-二甲基戊酸、2,4-二甲基戊酸、2-乙基戊酸、3-乙基戊酸、2-甲基己酸、3-甲基己酸、5-甲基己酸、2-乙基己酸、3-乙基己酸、3,5-二甲基己酸、2,4-二甲基己酸、3,4-二甲基己酸、4,5-二甲基己酸、2,2-二甲基己酸、2-甲基庚酸、3-甲基庚酸、6-甲基庚酸、3-甲基庚酸、6-甲基庚酸、2-丙基戊酸、2,2-二甲基庚酸、3,5,5-三甲基己酸、2-甲基辛酸、2-乙基庚酸、3-甲基辛酸、2-乙基-2,3,3-三甲基丁酸、2-异丙基-2,3-二甲基丁酸、2,2,4,4-四甲基戊酸、2,2,3,3-四甲基戊酸、2,2,3,4-四甲基戊酸、2,2-二异丙基丙酸、2,2-二甲基辛酸、3,7-二甲基辛酸、2-丁基辛酸、异十三酸、2-(3'-甲基丁基)-7-甲基辛酸、2-(1'-甲基丁基)-5-甲基辛酸、2-己基壬酸、2-甲基十四酸、2-乙基十三酸、2-甲基十五酸、2-己基癸酸、2-庚基癸酸、2-(1',3',3'-三甲基丁基)-4,6,6-三甲基庚酸、2-(3'-甲基己基)-6-甲基壬酸、2-庚基十一酸、2-(1',3',3'-三甲基丁基)-5,7,7-三甲基辛酸、2-(3'-甲基己基)-7-甲基癸酸、异硬脂酸、异十九酸和异二十酸。

25

在上述的羧酸中,当本发明的酯化合物用于制冷机械用工作流体

组合物时, 适宜用具有 4-12 个碳原子的羧酸作饱和脂族一元羧酸。从易于获得的观点来看, 特别优选 2-甲基丁酸、 3-甲基丁酸、 2-乙基丁酸、 2-甲基己酸、 2-乙基戊酸、 2-乙基己酸和 3,5,5-三甲基己酸。

5 在本发明中, 为了提高本发明的酯化化合物的在金属存在下的热稳定性, 应当阻断羰基与金属表面的接触。因此, 酯化合物最好在结构中具有大量支链和在羰基的 α -位的支链。在这方面, 特别优选在羰基的 α -或 β -位具有季碳原子的新酸(neo acid), 但是从酯化合物在低温下的流动性的角度来看, 优选除新酸外的支链羧酸。从上述的观点来看, 更优选 2-甲基己酸、 2-乙基戊酸、 2-乙基己酸和 3,5,5-三甲基己酸。特别优选 2-乙基己酸。

10 可以与本发明所用的脂族支链一元羧酸混合的脂族直链羧酸(对于随衍生物的情况为羧酸部分)的碳原子数目为 3-20, 优选 4-18, 更优选 5-12。从抑制对金属的腐蚀性和赋予润滑油以适当的粘度的观点来看, 羧酸的碳原子数应当不小于 3, 优选不小于 4, 更优选不小于 5; 从避免对不必要的高粘度和赋予低温流动性的观点来看, 碳原子数应当不超过 20, 优选不超过 18, 更优选不超过 12。具体来说, 当酯化合物用于制冷机械用工作流体组合物时, 碳原子数优选 4-12, 更优选 4-8, 特别优选 5-8, 从在氢氟化碳中的溶解度的观点来看, 它应当不超过 12, 特别优选不超过 8。

20 具有 3-20 个碳原子的可混合的饱和脂族直链一元羧酸的例子包括丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、十五酸、十六酸、十七酸、十八酸、十九酸和二十酸。

在上述例子中, 当本发明的酯化合物用于制冷机械用工作流体组合物时, 使用具有 4-12 个碳原子羧酸作可混合饱和脂族直链一元羧酸。在上述羧酸中, 特别优选戊酸、己酸、庚酸和辛酸。

至于上述脂族一元羧酸的衍生物, 包括具有 1-3 个碳原子的低级烷基酯例如甲酯和乙酯以及酸酐。

上述羧酸或其衍生物可以单独使用或将两种或更多种结合使用。

本发明所用的酯化合物可以用上述受阻醇与一元羧酸或其衍生物通过常规的酯化或酯基转移作用生成。

5 当使用两种或更多种羧酸来获得本发明的酯化合物时，可以在反应前将醇或羧酸混合，或者将各自通过一个醇和一个羧酸反应制备的酯化合物混合以获得所需的组合物。

10 当本发明的酯化合物用于润滑油组合物时，从操作容易、节能、耐磨性和润滑性的观点来看，40℃的运动粘度通常为2-1000平方毫米/秒。优选2-500平方毫米/秒，更优选2-200平方毫米/秒，更优选5-200平方毫米/秒，更优选8-200平方毫米/秒，更优选15-200平方毫米/秒，更优选15-100平方毫米/秒，更优选20-90平方毫米/秒，特别优选20-75平方毫米/秒。当含有本发明的酯化合物的润滑油组合物用于旋转压缩机、涡卷压缩机、室内空调器和小型空调器压缩机时，从节能和耐磨性的观点来看，40℃的运动粘度优选为40-90平方毫米/秒，更优选50-75平方毫米/秒，特别优选5-75平方毫米/秒，最优选60-75平方毫米/秒。

从机械的低操作温度和有利于机械的启动的观点来看，本发明的酯化合物的熔点或倾点最好尽可能地低。通常不高于0℃、优选不高于-10℃、更优选不高于-20℃。

20 具有这样的优选运动粘度、低倾点和低熔点的酯化合物包括由两种或更多种受阻醇形成的酯化合物。其中，优选由两种或更多种选自2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸及其衍生物的羧酸和一种或多种受阻醇生成的酯化合物。

25 具体来说，下述羧酸酯混合物便是例证。在将酯化合物作为制冷机械的润滑油成分用于制冷机械的工作流体组合物时；特别优选羧酸酯混合物。

从酯化合物对金属的腐蚀性和在金属存在下的热稳定性的观点来看，本发明的酯化合物的酸值应当尽可能低。它通常不超过

0.5mgKOH/g，优选不超过 0.1mg KOH/g，更优选不超过 0.05mgKOH/g，更优选 0.03mgKOH/g，特别优选 0.01mgKOH/g。

从耐磨性、吸湿性、在金属存在下的热稳定性和生产的容易程度的观点来看，本发明酯化合物的羟值优选 0.01-30mgKOH/g。上述羟值的下限更优选 0.1mgKOH/g。上述羟值的上限更优选 20mgKOH/g，更优选 15mgKOH/g，更优选 10mgKOH/g，更优选 8mgKOH/g，特别优选 5mgKOH/g。具体来说，羟值的范围更优选 0.01-20mgKOH/g，更优选 0.01-15mgKOH/g，更优选 0.01-10mgKOH/g，更优选 0.01-8mgKOH/g，更优选 0.01-5mgKOH/g。此外，该范围更加优选 0.1-20mgKOH/g，更加优选 0.1-15mgKOH/g，更加优选 0.1-10mgKOH/g，更加优选 0.1-8mgKOH/g，特别优选 0.1-5mgKOH/g。

本发明的酯化合物的酸值为 10mgKOH/g 或更低。酸值的测定是在进行下述操作后进行的：将酯化合物的 5 克水浓度调节至不超过 10ppm 后，将酯化合物与直径均为 1.6 毫米、长度为 100 毫米的铁片、铜片和铝片一起置于内部容积为大约 15 毫升的玻璃容器中，将容器内部脱气至不超过 1.3Pa，投入 1 克重量比为 23:25:52 的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷的含氟混合物，将容器密封，将容器在 250 °C 静置 3 天。此处上面提及的酸值优选不超过 5mgKOH/g，更优选不超过 2mgKOH/g。在本说明书中，上述程序称为密封管试验，进行该试验是为了评定本发明的酯化合物在静态条件下在金属存在下的热稳定性。

在本发明中，“在金属存在下的热稳定性”是指在将酯化合物在高温下，在消除了氧的影响的条件下与金属共存一段时间所观察到的耐热分解性，热分解程度越低，热稳定性越好。

具体来说，热稳定性是通过测定试验油下述试验后的酸值来评定的：将 10 克充分脱气并预先将水浓度调节至不超过 10ppm 的试验油(一种酯化合物)和直径为 1.6 毫米、长度为 100 毫米的铁片一起置于内部容积为大约 15 毫升的玻璃容器中，将容器内部充分脱气至不超过

1.3Pa，将容器密封，将容器在 250 °C 静置 3 天。在本试验中，从更好的在金属存在下的热稳定性的观点来看，试验后测定的酸值优选不超过 10mgKOH/g，更优选不超过 5mgKOH/g，特别优选不超过 3mgKOH/g，最优选不超过 1mgKOH/g。

5 最好不用 JIS K-2540 所述的评定方法，因为该评定是在无金属存在下进行的。最好不用 JIS-2276 和 JIS K-2242 所述的评定方法，因为该评定是在评定氧化稳定性的条件下进行的。

 本发明的酯化化合物的酸值最好不超过 1.0mgKOH/g。酸值的测定是在进行下述压缩机操作后进行的：在 1kW 的旋转压缩机(G515QB1X, Hitachi, Ltd.制造)中加入 450 克水浓度已经被预先调节到不超过 20ppm 的酯化合物和给定量重量比为 23:25:52 的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷混合物，以便使压缩机的外壳顶部温度达到 130 °C，排出压力达到 26 公斤力/平方厘米，吸入压力达到 5 公斤力/平方厘米，使压缩机连续运行 400 小时。此处，上述酸值更优选不超过 0.8mgKOH/g，
10 最优选 0.7mgKOH/g。在本说明书中，上述试验被称为压缩机试验，它可以评定酯化合物在氢氟化碳金属存在下在动态下的热稳定性。上述含氟混合物在压缩机中的用量不必特别限制，只要上述的温度和压力条件得到满足便可。

 此处，参照图 1 详细描述压缩机试验所用的装置。

20 图 1 是压缩机试验所用的装置。标号 1 是压缩机，它是一个 1kW 的旋转压缩机(G515QB1X, Hitachi, Ltd.制造)。铜管 2 连接在压缩机 1 的排出端，管子 2 的外径为 6.35 毫米，内径为 4.72 毫米，长度为 700 毫米。管子 2 的端部进一步与另一铜管 3 连接，管子 3 的外径为 9.52 毫米，内径为 7.92 毫米，长度为 6000 毫米。在管子 3 上装有铝热交换器 11。标号 8 是原本连接在压缩机 1 上的存储器。在存储器 8 上，
25 连接有外径为 9.52 毫米、内径为 7.92 毫米、长度为 100 毫米的铜管 7。在管子 7 的端部，连接有外径为 6.53 毫米、内径为 4.72 毫米、长度为 700 毫米的另一铜管 6。在管子 6 的端部，连接有外径为 9.52 毫米、

内径为 7.92 毫米、长度为 4000 毫米的另一铜管 5。一个内径为 2 毫米、长度为 400 毫米的铜毛细管 4 将管子 3 与管子 5 连接起来。标号 9 是控制压缩机试验条件的冷却风扇，它的操作与压缩机的温度相关联。标号 10 是一个阀门，用来密封作为试验油的酯化合物和 flon。

5 HP 和 LLP 分别表示压力表。

在用图 1 的装置进行压缩机试验时，通过在 160-180 克的范围内调节重量比为 23:25:52 的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷混合物的含氟混合物的量可以获得所需的温度和压力。

10 在本发明的酯化合物中，羧酸部分的支化率不小于 50%(摩尔)，酯化合物的羟值不超过 30mgKOH/g。下面是具有优选的支化率和羟值的组合的酯化合物的例子：

- 1) 羧酸部分的支化率不小于 70%(摩尔)并且羟值不超过 20mgKOH/g、更优选不超过 15mgKOH/g、特别优选不超过 5mgKOH/g 的酯化合物；
- 15 2) 羧酸部分的支化率不小于 50%(摩尔)并且羟值不超过 10mgKOH/g、更优选不超过 5mgKOH/g 的酯化合物；
- 3) 羧酸部分的支化率不小于 90%(摩尔)并且羟值不超过 30mgKOH/g、更优选不超过 25mgKOH/g、特别优选不超过 15mgKOH/g 的酯化合物；
- 20 4) 羧酸部分的支化率不小于 80%(摩尔)并且羟值不超过 15mgKOH/g、更优选不超过 10mgKOH/g、特别优选不超过 5mgKOH/g 的酯化合物。

此处，上述组合 1)的酯化合物在静态条件下通过密封管试验评定的热稳定性具有希望的性能，上述组合 2)和 3)的酯化合物分别在静态和动态条件下通过密封管试验和压缩机试验评定的热稳定性均具有希望的性能。上述组合 4)的酯化合物在无氧和氢氟化碳的存在下具有高的热稳定性。

2. 本发明的润滑油组合物

本发明的酯化合物可以用作润滑油组合物的基础油，含有本发明的酯化合物作为主要成分的润滑油组合物可以与氢氟化碳结合使用，用作制冷机械用工作流体组合物。

5 本发明的润滑油组合物具有极佳的在金属存在下的热稳定性，适宜用作发动机油、润滑脂、液压油、透平油、热传递油、金属工作油和制冷油等，其中特别适宜用作制冷油。

在制冷油中，特别适宜用作旋转压缩机或涡卷压缩机的制冷油，因为在这类压缩机内部的温度压力很高，需要制冷油在金属存在下的热稳定性。

10 在制冷油中，具有极佳的在金属存在下的热稳定性的本发明润滑油组合物特别适合与含有二氟甲烷(HFC32)的氢氟化碳结合使用，特别是与含有二氟甲烷和五氟乙烷(HFC125)的氢氟化碳或含有二氟甲烷、五氟乙烷和 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC134a)结合使用，因为压缩机的内部暴露存在比仅使用 1,1,1,2-四氟乙烷所用的温度和压力更高的温度和压力条件下。

本发明的润滑油组合物适用于制冷机、工业用制冷机械、室内空调器 and 小型空调器的气密压缩机，其中需要在金属存在下的热稳定性。其中，它适宜用作室内空调器 and 小型空调器的气密压缩机用润滑油，在这样的压缩机中特别需要在金属存在下的良好的热稳定性。

20 当本发明的酯化合物用作润滑油组合物的基础油时，从在金属存在下的热稳定性的角度来看，润滑油组合物中所含的本发明酯化合物的比率优选不小于 20%(重量)，更优选不小于 50%(重量)、特别优选不小于 80%(重量)、最优选不小于 90%(重量)。对其它可与其混合的润滑油没有特别的限制，最好使用不损害在金属存在下润滑油组合物的热稳定性的润滑油。

25 具体来说，当含有本发明酯化合物的润滑油组合物用作制冷机械的工作流体组合物时，本发明的酯化合物在润滑油组合物中的比率优

选不小于 80%(重量), 更优选不小于 90%(重量)、特别优选不小于 95%(重量)、最优选不小于 98%(重量)。具体来说, 当将其用于旋转压缩机、涡卷压缩机基室内空调器和小型空调器压缩机时, 或者在与含有二氟乙烷(HFC32)的氢氟化碳一起使用时, 本发明的酯化化合物的比率
5 优选不小于 90%(重量), 更优选不小于 95%(重量)、特别优选不小于 98%(重量)、最优选不小于 99%(重量)。

本发明的润滑油组合物 40 °C 的运动粘度优选 2-500 平方毫米/秒, 更优选 2-200 平方毫米/秒, 更优选 5-200 平方毫米/秒, 更优选 8-200 平方毫米/秒, 更优选 15-200 平方毫米/秒, 更优选 15-100 平方毫米/秒, 更优选 20-90 平方毫米/秒, 特别优选 20-75 平方毫米/秒。
10

具体来说, 当本发明的润滑油组合物用于制冷机械用旋转压缩机、涡卷压缩机、室内空调器用压缩机和小型空调器用压缩机时, 从节能和耐磨性的角度来看, 本发明的润滑油组合物 40 °C 的运动粘度优选 40-90 平方毫米/秒, 更优选 50-75 平方毫米/秒, 特别优选 55-75 平方毫米/秒, 特别优选 60-75 平方毫米/秒。
15

本发明的润滑油组合物的熔点或倾点最好尽可能低, 它通常不高于 0 °C, 优选不高于 -10 °C, 更优选不高于 -20 °C。

在本发明的润滑油组合物中, 可以使用不损害热稳定性量的各种已知的润滑油用添加剂。这样的添加剂包括抗氧化剂、特压剂、油性改进剂、消泡剂、洗涤剂分散剂、抗腐蚀剂、脱乳化剂、粘度指数改进剂、金属减活化剂、和倾点抑制剂。
20

3. 本发明的制冷机械用工作流体组合物

本发明的制冷机械用工作流体组合物含有上述本发明的润滑油组合物和氢氟化碳。
25

本发明的制冷机械用工作流体组合物适宜用作制冷机械的旋转压缩机和涡卷压缩机, 因为它具有极佳的在金属存在下的热稳定性。由于本发明的制冷机械用工作流体组合物具有极佳的在金属存在下的热

稳定性，它特别适宜用作制冷机械的室内空调器和小型空调器压缩机的工作流体组合物。此外，由于本发明的制冷机械用工作流体组合物具有极佳的在金属存在下的热稳定性，当与含有二氟甲烷(HFC32)的氢氟化碳、特别是含有二氟甲烷和五氟乙烷的氢氟化碳或含有二氟甲烷、五氟乙烷和1,1,1,2-四氟乙烷的氢氟化碳结合使用时特别有效。

当本发明的酯化合物或润滑油组合物用于制冷机械用工作流体组合物时，与氢氟化碳的两相分离温度最好较低，它应当不高于10℃，优选不高于0℃，更优选不高于-10℃，特别优选不高于-30℃，最优选不高于-50℃。

本发明的制冷机械用工作流体组合物在下面的热稳定性评定中最好能给出良好的结果。即，将5克已充分脱气并且水含量被调节至不超过10ppm的试验油与直径均为1.6毫米、长度为100毫米的铁片、铜片和铝片一起置于内部容积为大约15毫升的玻璃容器中，将容器内部脱气至不超过1.3Pa，投入1克重量比为23:25:52的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷的含氟混合物，将容器密封，在250℃静置3天。然后打开密封容器，以除去含氟混合物，测定酯化合物或润滑油组合物的酸值。在该试验中，试验后的酸值优选不高于10mgKOH/g，更优选不高于5mgKOH/g，特别优选不高于2mgKOH/g。

当本发明的酯化合物用作制冷机械的工作流体组合物中的制冷机械用润滑油组分时，该酯化合物的支化率最好不低于50%(摩尔)，羟值不高于30mgKOH/g。此外，优选的支化率和羟值的组合的酯化合物的例子包括下述的组合1)-3):

- 1) 羧酸部分的支化率不小于70%(摩尔)并且羟值不超过20mgKOH/g、更优选不超过13mgKOH/g、特别优选不超过5mgKOH/g的酯化合物;
- 2) 羧酸部分的支化率不小于50%(摩尔)并且羟值不超过10mgKOH/g、更优选不超过5mgKOH/g的酯化合物;
- 3) 羧酸部分的支化率不小于90%(摩尔)并且羟值不超过

30mgKOH/g、更优选不超过25mgKOH/g、特别优选不超过15mgKOH/g的酯化合物。

5 优选的用于制冷机械用工作流体组合物的酯化合物包括由季戊四醇与正戊酸/2-甲基丁酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由季戊四醇与正戊酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由新戊二醇与2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸形成的羧酸酯混合物,由三羟甲基丙烷与2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸形成的羧酸酯混合物,由季戊四醇与2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸形成的羧酸酯混合物,新戊二醇二-2-乙基己酸酯,三羟甲基丙烷三-2-乙基己酸酯,季戊四醇四-2-乙基己酸酯,新戊二醇二-3,3,5-三甲基己酸酯,三羟甲基丙烷三-3,3,5-三甲基己酸酯,季戊四醇四-3,3,5-三甲基己酸酯,由新戊二醇与2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由三羟甲基丙烷与2-乙基戊酸/2-甲基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由季戊四醇与2-乙基戊酸/2-甲基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由新戊二醇与2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由三羟甲基丙烷与2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由季戊四醇与2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由季戊四醇与正庚酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由季戊四醇与正辛酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由季戊四醇与正辛酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由三羟甲基丙烷与2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物和由季戊四醇与2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物。

25 在上述化合物中,从在金属存在下的热稳定性的观点来看,特别优选新戊二醇二-2-乙基己酯,三羟甲基丙烷三-2-乙基己酯,季戊四醇四-2-乙基己酯,三羟甲基丙烷与2-乙基己酸/3,3,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由季戊四醇与2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物,由三羟甲基丙烷与2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸形

成的羧酸酯混合物，由季戊四醇与 2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸形成的羧酸酯混合物，由三羟甲基丙烷与 2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物和由季戊四醇与 2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物。

- 5 如上所述，从节能和耐磨性的观点来看，用于制冷机械用工作流体组合物的本发明的酯化合物最好在 40 °C 下的运动粘度为 40-90 平方毫米/秒，更优选 50-75 平方毫米/秒。

这类酯化合物的具体例子包括由季戊四醇和正戊酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物，由季戊四醇和正戊酸/2-甲基丁酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物，由季戊四醇和正庚酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物，由季戊四醇和正辛酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物，由季戊四醇和正辛酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物，三羟甲基丙烷三-3,5,5-三甲基己酸酯，由季戊四醇和 2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物，和由季戊四醇和 2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物。其中更优选由含有 3,5,5-三甲基己酸的羧酸混合物与季戊四醇形成的酯，因为可以制得具有所需粘度的酯。从在金属存在下的热稳定性的观点来看，特别优选由季戊四醇和 2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物和由季戊四醇和 2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物。

在由季戊四醇和正戊酸和 2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物中，从与氢氟化碳的相容性、熔点和粘度的观点来看，2-乙基己酸与 3,5,5-三甲基己酸的混合比优选 80:20 至 35:65(摩尔比)，更优选 76:24 至 48:52。

- 25 在由季戊四醇和 2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物中，从与氢氟化碳的相容性、熔点和粘度的观点来看，羧酸的混合比(摩尔比)优选 1-12:6-47:5-42:6-72，更优选 3-10:17-39:5-13:45-72，特别优选 3-9:17-35:11:50-67。

在用于制冷机械的工作流体组合物中，包含以本发明酯化合物为主要成分的润滑油组合物和氢氟化碳，对于润滑油组合物与氢氟化碳的混合比没有特别的限制，润滑油组合物/氢氟化碳的比率优选 1:50 至 20:1(重量比)，更优选 1:10 至 5:1(重量比)。从达到足够的制冷能力的观点来看，氢氟化碳的比率最好大于氢氟化碳/润滑油组合物=1:20。从获得具有适当粘度的制冷机械用工作流体组合物的观点来看，润滑油组合物的比率最好大于润滑油组合物/氢氟化碳=1:50。

对于此处所用的氢氟化碳没有特别的限制，只要它们能够方便地用作制冷机械用工作流体组合物的成分便可，优选的例子包括二氟甲烷(HFC32)、1,1-二氟乙烷(HFC152a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC143a)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC134a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC134)和五氟乙烷(HFC125)，特别优选二氟甲烷(HFC32)、五氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷。

上述氢氟化碳可以单独使用或将两种或更多种氢氟化碳结合使用。

从制冷效率的观点来看，优选含有二氟甲烷(HFC32)氢氟化碳混合物，特别优选二氟甲烷、五氟乙烷和 1,1,1,2-四氟乙烷的混合物，和二氟甲烷与五氟乙烷的混合物、和二氟甲烷与五氟乙烷的混合物，和二氟甲烷与 1,1,1,2-四氟乙烷的混合物。氢氟化碳混合物的最优选的例子是例如包含 23%(重量)二氟甲烷/25%(重量)五氟乙烷/52%(重量)1,1,1,2-四氟乙烷的混合物，或包含 40-60%(重量)二氟甲烷/60-40%(重量)五氟乙烷的混合物，虽然对混合比没有特别的限制。

从上面的描述显而易见，本发明的酯化合物具有极佳的在金属存在下的热稳定性，因此润滑油在金属存在下的热稳定性可以通过混入本发明的酯化合物而明显增加。因而，本发明进一步提供增加在金属存在下的热稳定性的方法。

这类方法的实施方案如下：

(1) 一种增加在金属存在下的热稳定性的方法，即以本发明的酯化合

物为基础油，将其混入润滑油中。

(2) 一种增加在金属存在下的热稳定性的方法，即以本发明的酯化合物为基础油，以不低于 20%(重量)的量混入润滑油组合物中。

5 (3) 一种增加在金属存在下的热稳定性的方法，即以含有本发明的酯化合物的润滑油组合物为基础油，在氢氟化碳的存在下混入润滑油中。

(4) 一种增加在金属存在下的热稳定性的方法，即以含有本发明的酯化合物的润滑油组合物为基础油，在包含二氟甲烷的氢氟化碳的存在下混入润滑油中。

10 (5) 一种增加在金属存在下的热稳定性的方法，即以含有本发明的酯化合物的润滑油组合物为基础油，用于制冷机械的旋转压缩机或涡卷压缩机中。

(6) 一种增加在金属存在下的热稳定性的方法，即以含有本发明的酯化合物的润滑油组合物为基础油，用于室内空调器压缩机或小型空调器压缩机中。

(7) 一种增加在金属存在下的热稳定性的方法，即以含有本发明的酯化合物的润滑油组合物为基础油，本发明的酯化合物的运动粘度在 40℃下为 40-90 平方毫米/秒。

15 (8) 一种增加在金属存在下的热稳定性的方法，即使用含有本发明的酯化合物的润滑油组合物(基础油)与氢氟化碳的混合物，其中混合比被调节至润滑油组合物/氢氟化碳 = 1:50 至 20:1(重量比)。

(9) 一种避免润滑油热劣化的方法，即将本发明的酯化合物用于上述实施方案(1)至(8)的任意一项实施方案中。

25 下面将通过下述实施例和试验实施例进一步描述本发明，但无意限定本发明的范围。

实施例 1

在一个 1 升的四颈烧瓶上，装上搅拌器、温度计、氮气入口和带

- 有冷凝器的脱水柱。向烧瓶中投入 102 克(1.00 摩尔)新戊二醇、 77.9 克(0.60 摩尔)2-乙基戊酸和 181.8 克(1.40 摩尔)2-甲基己酸。使混合物在 250 °C 下, 在大气压力的氮气流中反应 2 小时, 将反应混合物减压至 20000Pa 6 小时。然后在减压下蒸除未反应的一元羧酸, 得到本发
- 5 明的酯化合物 1。用表 1-5 所列的醇或羧酸, 进行相同的反应得到表 1-5 所列的酯化合物。测定了这些酯化合物在 40 °C 和 100 °C 的运动粘度指数(JIS K-2283)。还测定了酸值和羟值(JIS K-2501)。结果示于表 1-5 中。

表 1

酯化 合物	受阻醇	羧酸 (相对于 1mol 受阻醇的摩尔数)	于 40 °C 的粘度 (mm ² /s)	于 100 °C 的 粘 度 (mm ² /s)	粘度指数	酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)
1	新戊二醇	2-乙基戊酸 (0.60) 2-甲基己酸 (1.40)	5.24	1.73	----	0.01	0.72
2	新戊二醇	2-乙基己酸 (2.00)	7.49	2.06	52.7	0.01	1.5
3	新戊二醇	3,5,5-三甲基己酸 (0.60)	13.1	3.14	100	0.01	0.35
4	三羟甲基丙烷	2-乙基戊酸 (0.90) 2-甲基己酸 (2.10)	14.9	3.34	90	0.01	1.7
5	三羟甲基丙烷	2-乙基己酸 (3.00)	25.0	4.28	55	0.01	0.11
6	三羟甲基丙烷	3,5,5-三甲基己酸 (3.00)	52.1	7.19	95	0.01	0.37
7	季戊四醇	2-乙基戊酸 (1.20) 2-甲基己酸 (2.80)	26.8	4.89	105	0.01	0.52
8	季戊四醇	2-乙基己酸 (4.00)	44.8	6.39	88	0.01	0.1
9	季戊四醇	3,5,5-三甲基己酸 (4.00)	114.1	11.5	85	0.01	1.2
10	2,2-二乙基-1,3-丙二醇	3,5,5-三甲基己酸 (2.00)	16.9	3.74	109	0.01	1.6
11	2-乙基-2-正丁基-1,3-丙二醇	3,5,5-三甲基己酸 (2.00)	21.8	4.27	100	0.01	0.30
12	三羟甲基丙烷	2-乙基己酸 (1.56) 3,5,5-三甲基己酸 (1.44)	32.5	5.13	78	0.01	1.3

表 2

酯化 化合物	受阻醇	羧酸 (相对于 1mol 受阻醇的摩尔数)	于 40 ℃ 的粘度 (mm ² /s)	于 100 ℃ 的粘 度(mm ² /s)	粘度指数	酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)
13	季戊四醇	2-乙基戊酸 (2.45) 3,5,5-三甲基己酸 (1.55)	61.8	7.94	93	0.01	1.8
14	季戊四醇	2-乙基戊酸 (1.93) 3,5,5-三甲基己酸 (2.07)	70.2	8.63	93	0.01	2.4
15	三羟甲基丙烷	2-乙基戊酸 (0.46) 2-甲基己酸 (1.99) 2-乙基己酸 (0.55)	16.0	3.45	83	0.01	1.5
16	季戊四醇	2-乙基戊酸 (0.44) 2-甲基己酸 (1.92) 2-乙基己酸 (1.64)	30.7	5.19	97	0.01	4.8
17	三羟甲基丙烷	2-乙基戊酸 (0.19) 2-甲基己酸 (0.82) 2-乙基己酸 (0.23) 3,5,5-三甲基己酸 (1.76)	31.5	5.33	122	0.01	1.4
18	季戊四醇	2-乙基戊酸 (0.22) 2-甲基己酸 (0.51) 2-乙基己酸 (1.79) 3,5,5-三甲基己酸 (1.48)	54.3	7.35	94	0.01	2.8
19	季戊四醇	2-乙基戊酸 (0.06) 2-甲基己酸 (0.27) 2-乙基己酸 (1.54) 3,5,5-三甲基己酸 (2.13)	68.3	8.46	92	0.01	1.9

表 3

酯化 合物	受阻醇	羧酸 (相对于 1mol 受阻醇的摩尔数)	于 40 ℃ 的粘度 (mm ² /s)	于 100 ℃ 的 粘 度 (mm ² /s)	粘度指数	酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)
20	季戊四醇	正庚酸 (0.36) 3,5,5-三甲基己酸 (3.64)	94.9	10.5	92	0.01	0.88
21	季戊四醇	正庚酸 (0.76) 3,5,5-三甲基己酸 (3.24)	78.5	9.35	94	0.01	0.97
22	季戊四醇	正辛酸 (0.48) 3,5,5-三甲基己酸 (3.52)	91.1	10.1	89	0.01	2.1
23	季戊四醇	正辛酸 (0.72) 3,5,5-三甲基己酸 (3.28)	83.5	9.79	95	0.01	1.2
24	季戊四醇	2-乙基己酸 (1.93) 3,5,5-三甲基己酸 (2.07)	70.2	8.62	93	0.01	2.4
25	季戊四醇	2-乙基己酸 (1.93) 3,5,5-三甲基己酸 (2.07)	70.1	8.64	93	0.01	2.4
26	季戊四醇	2-乙基己酸 (1.93) 3,5,5-三甲基己酸 (2.07)	70.9	8.62	91	0.01	9.8
27	季戊四醇	2-乙基己酸 (1.93) 3,5,5-三甲基己酸 (2.07)	71.5	8.56	91	0.01	14.3
28	季戊四醇	2-乙基戊酸 (0.26) 2-甲基己酸 (1.16) 2-乙基己酸 (0.35) 3,5,5-三甲基己酸 (2.23)	60.4	8.01	98	0.01	2.0

表 3 (续)

酯化 合物	受阻醇	羧酸 (相对于 1mol 受阻醇的摩尔数)	于 40 ℃ 的粘度 (mm ² /s)	于 100 ℃ 的粘度 (mm ² /s)	粘度指数	酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)
a	季戊四醇	2-乙基己酸 (1.93) 3,5,5-三甲基己酸 (2.07)	73.0	8.60	86	0.01	25.1
b	季戊四醇	2-乙基己酸 (1.93) 3,5,5-三甲基己酸 (2.07)	73.5	8.54	83	0.01	32.5
c	季戊四醇	正庚酸 (0.40) 2-乙基己酸 (1.44) 3,5,5-三甲基己酸 (2.16)	64.3	8.34	98	0.01	0.75
d	季戊四醇	正庚酸 (0.40) 2-乙基己酸 (1.44) 3,5,5-三甲基己酸 (2.16)	67.0	8.45	95	0.01	11.5
e	季戊四醇	正庚酸 (0.40) 2-乙基己酸 (1.44) 3,5,5-三甲基己酸 (2.16)	68.9	8.53	92	0.01	23.1
f	季戊四醇	正庚酸 (0.40) 2-乙基己酸 (1.44) 3,5,5-三甲基己酸 (2.16)	72.0	8.73	92	0.01	36.5
g	季戊四醇	正戊酸 (0.63) 2-甲基丁酸 (0.31) 3,5,5-三甲基己酸 (3.06)	63.9	8.23	96	0.01	5.3
h	季戊四醇	正戊酸 (0.63) 2-甲基丁酸 (0.31) 3,5,5-三甲基己酸 (3.06)	64.4	8.20	94	0.01	12.1

表 3 (续)

酯化 合物	受阻醇	羧酸 (相对于 1mol 受阻醇的摩尔数)	于 40 ℃ 的粘度 (mm ² /s)	于 100 ℃ 的粘 度(mm ² /s)	粘度指数	酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)
i	季戊四醇	正戊酸 (0.63)	65.7	8.15	90	0.01	28.3
		2-甲基丁酸 (0.31)					
		3,5,5-三甲基己酸 (3.06)					
j	季戊四醇	正庚酸 (0.98)	69.0	9.01	105	0.01	8.7
		3,5,5-三甲基己酸 (3.02)					
k	季戊四醇	正庚酸 (0.98)	69.5	8.96	102	0.01	19.5
		3,5,5-三甲基己酸 (3.02)					
l	季戊四醇	正庚酸 (0.98)	72.0	8.90	96	0.01	41.7
		3,5,5-三甲基己酸 (3.02)					
m	季戊四醇	正辛酸 (1.37)	56.3	8.01	110	0.01	13.8
		3,5,5-三甲基己酸 (2.63)					
n	季戊四醇	正辛酸 (1.37)	57.9	7.98	104	0.01	26.7
		3,5,5-三甲基己酸 (2.63)					
o	季戊四醇	正庚酸 (1.80)	45.4	6.98	111	0.01	0.35
		3,5,5-三甲基己酸 (2.20)					
p	季戊四醇	正庚酸 (1.80)	46.1	6.95	107	0.01	18.1
		3,5,5-三甲基己酸 (2.20)					

表 3 (续)

酯化 合物	受阻醇	羧酸 (相对于 1mol 受阻醇的摩尔数)	于 40 ℃ 的粘度 (mm ² /s)	于 100 ℃ 的粘 度(mm ² /s)	粘度指数	酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)
q	季戊四醇	2-乙基己酸 (0.31)	76.1	8.38	73	0.01	53.0
		3,5,5-三甲基己酸 (3.06)					
r	季戊四醇	正庚酸 (0.40)	77.4	8.70	80	0.01	51.1
		2-乙基己酸 (1.44)					
s	季戊四醇	3,5,5-三甲基己酸 (2.16)	68.0	8.03	80	0.01	54.2
		正戊酸 (0.63)					
t	季戊四醇	2-甲基丁酸 (0.31)	32.9	5.31	90	0.01	52.8
		3,5,5-三甲基己酸 (3.06)					
u	季戊四醇	正戊酸 (2.24)	47.2	6.92	102	0.01	34.4
		3,5,5-三甲基己酸 (1.76)					
v	季戊四醇	正庚酸 (1.80)	53.1	7.79	112	0.01	2.2
		3,5,5-三甲基己酸 (2.20)					
		正辛酸 (2.00)					
		3,5,5-三甲基己酸 (2.00)					

表 4

酯化 合物	受阻醇	羧酸 (相对于 1mol 受阻醇的摩尔数)	于 40 ℃ 的粘度 (mm ² /s)	于 100 ℃ 的粘 度(mm ² /s)	粘度指数	酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)
A	新戊二醇	正庚酸 (2.00)	5.62	1.89	---	0.01	0.43
B	新戊二醇	正辛酸 (2.00)	7.03	2.23	133	0.01	1.0
C	三羟基丙烷	正庚酸 (3.00)	13.8	3.40	122	0.01	1.8
D	三羟基丙烷	正辛酸 (3.00)	17.0	4.03	140	0.01	0.67
E	季戊四醇	正庚酸 (4.00)	22.3	4.74	136	0.01	4.9
F	季戊四醇	正辛酸 (4.00)	26.7	5.42	143	0.01	0.74
G	季戊四醇	正庚酸 (1.37) 3,5,5-三甲基己酸 (2.63)	56.1	8.04	111	0.01	1.3
H	季戊四醇	正庚酸 (0.98) 3,5,5-三甲基己酸 (3.02)	68.8	9.00	105	0.01	1.1
I	季戊四醇	正辛酸 (1.49) 3,5,5-三甲基己酸 (2.51)	55.3	8.10	115	0.01	1.5
J	季戊四醇	2-乙基己酸 (0.99) 3,5,5-三甲基己酸 (3.01)	67.2	8.90	106	0.01	2.1
K	季戊四醇	2-乙基己酸 (1.93) 3,5,5-三甲基己酸 (2.07)	70.2	8.63	93	0.01	2.4

表 5

酯化 合物	受阻醇	羧酸 (相对于 1mol 受阻醇的摩尔数)	于 40 ℃ 的粘 度(mm ² /s)	于 100 ℃ 的粘 度(mm ² /s)	粘度指数	酸值 (mgKOH/g)	羟值 (mgKOH/g)
L	季戊四醇	2-乙基己酸 (1.93)	72.1	8.60	88	0.01	17.6
		3,5,5-三甲基己酸 (2.07)					
M	季戊四醇	正戊酸 (2.24)	30.4	5.46	116	0.01	3.2
		3,5,5-三甲基己酸 (1.76)					
N	季戊四醇	正戊酸 (2.23)	22.7	4.50	119	0.01	3.5
		2-甲基丁酸 (0.90)					
		3,5,5-三甲基己酸 (0.87)					
O	季戊四醇	正戊酸 (0.83)	56.7	7.81	102	0.01	3.0
		2-甲基丁酸 (0.45)					
		3,5,5-三甲基己酸 (2.72)					

试验实施例 1

用实施例 1 获得的酯化合物，在下述条件下进行热稳定性试验，以评定在羧酸部分是支链和羧酸部分是无分支的直链这两种情况下在金属存在下的热稳定性。具体来说，将已经预先调节至 10ppm 水含量并充分脱气的 10 克本发明的产物或对比产物置于内径为 15 毫米、长度为 170 毫米、容积为大约 30 毫升的玻璃容器中，其中投入直径为 1.6 毫米、长度为 150 毫米的铁丝作为金属片。然后将容器内部的压力降低至不超过 1.3Pa，将容器密封。将试验在 250℃ 下进行 3 天，测定酯化合物的酸值。结果示于表 6 中。

从表 6 可以看出，直链羧酸酯(对比产物)的热稳定性在金属存在下变差，与不存在金属的体系相比酸值明显增加。相反，本发明的支化羧酸酯却即使在金属的存在下也不表现出酸值的增加，表明了极佳的热稳定性。

表 6

	酯化合物	金属片(铁丝)	热稳定性试验后的酸值(mgKOH/g)
本发明产物	8	存在	
对比产物	F	存在	36.1
		不存在	1.4

试验实施例 2

用实施例 1 获得的酯化合物(本发明产物和对比产物)，在实施例 1 所示的条件下进行热稳定性试验，以进一步评定在羧酸部分是支链和羧酸部分是无分支的直链这两种情况下在金属存在下的热稳定性。结果示于表 7 中。

表 7

	酯化合物	热稳定性试验后的酸值(mgKOH/g)
本发明产物	1	1.5
	2	0.24
	3	0.88
	4	3.9
	5	0.68
	6	2.0
	7	6.7
	8	1.2
	9	3.3
	10	0.71
	11	0.54
对比产物	A	37.2
	B	15.2
	C	65.4
	D	22.9
	E	89.0
	F	36.6

从表 7 可以看出, 与用直链羧酸制备的对比产物相比, 用支链羧酸制备的本发明产物在实验后表现出酸值很少的增加。显然, 这表明了极佳的在金属存在下的热稳定性。

5 试验实施例 3

用实施例 1 获得的酯化合物, 在实施例 1 所示的条件下进行热稳定性试验, 以评定支化率比对热稳定性的影响和酯化合物的其他性能对热稳定性的影响。结果示于表 8 中。

10 从表 8 可以看出, 与支化率低于 80%(摩尔)的酯化合物相比, 支化率不低于 80%(摩尔)的酯化合物表现出较好的在金属存在下的热稳定性。当试验前酯化合物的羟值不超过 15mgKOH/g 时, 试验后酸值的增加被抑制, 表明了金属存在下良好的热稳定性。还观察到酯化合物试验前的酸值越高, 则试验后的酸值越高的趋势。

表 8

酯化合物	支化率(%)	初始酸值 (mgKOH/g)	初始羟值 (mgKOH/g)	热稳定性试 验后的酸值 (mgKOH/g)
6	100	0.01	0.37	2.0
12	100	0.01	1.3	1.4
13	100	0.01	1.8	2.2
14	100	0.01	2.4	2.6
15	100	0.01	1.5	3.5
16	100	0.01	4.8	4.0
17	100	0.01	1.4	2.7
18	100	0.01	2.8	3.3
19	100	0.01	1.9	3.7
28	100	0.01	2.0	3.6
20	91	0.01	0.88	5.5
22	88	0.01	2.1	4.1
23	82	0.01	1.2	5.9
21	81	0.01	0.97	7.4
O	79	0.01	3.0	25.7
H	76	0.01	1.1	18.2
J	75	0.01	2.1	29.5
G	66	0.01	1.3	22.5
I	63	0.01	1.5	32.3
26	100	0.01	9.8	3.8
27	100	0.01	14.3	9.2
a	100	0.01	25.1	11.5
b	100	0.01	32.5	24.6
c	90	0.01	0.75	3.9
d	90	0.01	11.5	8.7

表 8(续)

酯化合物	支化率(%)	初始酸值 (mgKOH/g)	初始羟值 (mgKOH/g)	热稳定性试验 后的酸值 (mgKOH/g)
e	90	0.01	23.1	21.1
g	84	0.01	5.3	9.9
h	84	0.01	12.1	9.8
24	100	0.05	2.4	4.7
25	100	0.1	2.4	8.5
K	100	0.2	2.4	17.9
L	100	0.01	17.6	21.9
M	44	0.01	3.2	50<
N	44	0.01	3.5	50<

试验实施例 4

用实施例 1 获得的酯化合物, 评定作为制冷机械的工作流体组合物的性能。测定二氟甲烷(HFC32)/五氟乙烷(HF125) = 50:50(重量比)的含氟混合物或二氟甲烷 / 五氟乙烷 / 1,1,1,2- 四氟乙烷 (HFC134a) = 23:25:52(重量比)的含氟混合物与酯化合物(酯化合物/氢氟化碳 = 30:70, 重量比)相分离的最低温度。结果示于表 9 中。

表 9

酯化合物	支化率 (%)	羟值 (mgKOH/g)	相分离温度 (℃)		密封管试验后的酸值 (mgKOH/g)			
			HFC32/125	HFC32/125/134a	HFC32/125/134a 250℃ 3天	HFC32/125/134a 175℃ 14天	HFC32/125 175℃ 14天	HFC134a 175℃ 14天
6	100	0.37	-18	-30>	0.6	0.03>	0.03>	0.03>
12	100	1.3	-14	-30>	0.5	0.03>	0.03>	0.03>
13	100	1.8	+4	-14	0.7	0.03>	0.03>	0.03>
14	100	2.4	+2	-15	0.7	0.03>	0.03>	0.03>
15	100	1.5	-30>	-30>	0.6	0.03>	0.03>	0.03>
16	100	4.8	-21	-30>	0.6	0.03>	0.03>	0.03>
17	100	1.4	-28	-30>	0.6	0.03>	0.03>	0.03>
18	100	2.8	-6	-20	0.7	0.03>	0.03>	0.03>
19	100	1.9	-1	-19	0.7	0.03>	0.03>	0.03>
28	100	2.0	-9	-24	0.6	0.03>	0.03>	0.03>
26	100	9.8	+5	-13	0.8	0.03>	0.03>	0.03>
27	100	14.3	+6	-11	0.8	0.03>	0.03>	0.03>
L	100	17.6	+8	-10	0.9	0.03>	0.03>	0.03>
a	100	25.1	+10	-7	2.8	0.03>	0.03>	0.03>

表 9(续)

酯化合物	支化率 (%)	羟值 (mgKOH/g)	相分离温度 (℃)		密封管试验后的酸值 (mgKOH/g)			
			HFC32/125	HFC32/125/134a	HFC32/125/134a 250℃ 3天	HFC32/125/134a 175℃ 14天	HFC32/125 175℃ 14天	HFC134a 175℃ 14天
b	100	32.5	+10<	- 5	6.3	0.03>	0.03>	0.03>
c	90	0.75	+ 5	-13	0.8	0.03>	0.03>	0.03>
d	90	11.5	+ 8	-11	1.1	0.03>	0.03>	0.03>
e	90	23.1	+10<	- 7	4.5	0.03>	0.03>	0.03>
f	90	36.5	+10<	- 3	11.4	0.03>	0.03>	0.03>
g	84	5.3	-30	-30>	1.0	0.03>	0.03>	0.03>
h	84	12.1	-26	-30>	1.7	0.03>	0.03>	0.03>
i	84	28.3	-20	-30>	8.5	0.03>	0.03>	0.03>
O	79	3.0	-30	-30>	0.9	0.03>	0.03>	0.03>
H	76	1.1	+ 1	-15	0.8	0.03>	0.03>	0.03>
j	76	8.7	+ 4	-13	2.0	0.03>	0.03>	0.03>
k	76	19.5	+ 7	- 9	5.5	0.03>	0.03>	0.03>
l	76	41.7	+10<	0	37.8	0.03>	0.03>	0.03>
J	75	2.1	+10<	0	1.1	0.03>	0.03>	0.03>

表 9(续)

酯化合物	支化率 (%)	羟值 (mgKOH/g)	相分离温度 (°C)		密封管试验后的酸值 (mgKOH/g)			
			HFC32/125	HFC32/125/134a	HFC32/125/134a 250°C 3天	HFC32/125/134a 175°C 14天	HFC32/125 175°C 14天	HFC134a 175°C 14天
G	66	1.3	+ 7	-12	1.2	0.03>	0.03>	0.03>
m	66	13.8	+ 8	-10	5.1	0.03>	0.03>	0.03>
n	66	26.7	+10<	- 6	9.4	0.03>	0.03>	0.03>
I	63	1.5	+10<	+10<	1.6	0.03>	0.03>	0.03>
o	55	0.35	+10<	- 8	2.0	0.03>	0.03>	0.03>
p	55	18.1	+10<	0	8.3	0.03>	0.03>	0.03>
M	44	3.2	-30>	-30>	3.2	0.03>	0.03>	0.03>
N	44	3.5	-30>	-30>	3.3	0.03>	0.03>	0.03>
q	100	53.0	+10<	+ 2	15.6	0.03>	0.03>	0.03>
r	90	51.1	+10<	+ 2	21.3	0.03>	0.03>	0.03>
s	84	54.2	- 8	-26	29.1	0.03>	0.03>	0.03>
t	44	52.8	+10<	+10<	73.8	0.03>	0.03>	0.03>
u	55	34.4	+10<	1	29.4	0.03>	0.03>	0.03>

试验实施例 5

用本发明的酯化合物进行密封管试验。

5 在将酯化合物的 5 克水含量调节至 10ppm 后, 将酯化合物与直径为 1.6 毫米、长度为 150 毫米的铁片、铜片和铝片一起投入内部容积为 15 毫升的玻璃容器中, 在将容器内部脱气至不超过 1.3Pa 后, 向容器中投入 1 克二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷(HFC134a)=23:25:52(重量比)的含氟混合物, 然后将容器密封。在将容器于 250 °C 静置 3 天后, 打开容器。除去含氟混合物后, 测定酯化合物的酸值。结果示于表 9 中。

10 在图 2, 3 和 4 中示出了表示羟值、支化率和密封管试验后酯化合物的酸值的关系的曲线图。

从表 9 和图 2-4 的曲线图可以得知, 具有不低于 50%(摩尔)支化率和不高于 30mgKOH/g 羟值的酯化合物, 特别是那些支化率不低于 70%(摩尔)并且羟值不高于 20mgKOH/g 的酯化合物, 那些支化率不低
15 于 50%(摩尔)并且羟值不高于 10mgKOH/g 的酯化合物和那些支化率不低于 90%(摩尔)并且羟值不高于 30mgKOH/g 的酯化合物具有非常好的在金属存在下的热稳定性。

例如, 上述密封管试验后的结果是用二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷=23:25:52(重量比)的含氟混合物或二氟甲烷/五氟乙烷
20 =50:50(重量比)的含氟混合物在 175 °C 下进行 14 天获得的, 试验后的结果是用 1,1,1,2-四氟乙烷在 175 °C 下进行 14 天获得的。

从表 9 中可以发现, 在 175 °C 下 14 天的条件下, 热稳定性良好, 与酯化合物的支化率和羟值无关。

25 试验实施例 6

下面, 用高压磨损试验机(由 Shinko Engineering Co., Ltd.制造)测定磨损量, 以评定含有本发明的酯化合物的制冷机械用工作流体组合物的润滑性。

在实验容器中,投入 480 克酯化合物和 240 克二氟甲烷/五氟乙烷=50:50(重量比)的含氟混合物,保持在 100 ℃。以叶片和圆盘作试样,用 200kg 的负荷在 500 转/分下试验 6 小时,测定叶片和圆盘的磨损量。结果示于表 10 中。使用运动粘度不低于 40 平方毫米/秒(40 ℃)的酯化合物的制冷机械用工作流体组合物比使用运动粘度低于 40 平方毫米/秒的酯化合物的具有更好的耐磨性。

表 10

酯化合物	酯化合物于 40 ℃ 的粘度 (mm ² /s)	磨损量 (mg)
13	61.8	14.5
14	70.2	12.4
28	60.4	14.9
19	68.3	13.1
6	52.1	19.8
12	32.5	28.3
16	30.7	29.8
17	31.5	30.4
15	16.0	36.5

试验实施例 7

下面,用市售的室内空调器的旋转压缩机,评定含有本发明的酯化合物的制冷机械用工作流体组合物的叶片磨损量和酯化合物的酸值。

在旋转压缩机中,加入 450 克水浓度已经被预先调节到不超过 20ppm 的酯化合物和 160 克重量比为 23:25:52 的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷的含氟混合物,在压缩机的外壳顶部温度为 130 ℃(排出压力: 31 公斤力/平方厘米,入口压力为 2 公斤力/平方厘米)的条件

下,使旋转压缩机连续运行 500 小时。在完成试验后,测定叶片尖的磨损量和酯化合物的酸值。

结果示于表 11 中。从表 11 中可见,使用 40℃ 下运动粘度不低于 40 平方毫米/秒或支链羧比率不低于 80%(摩尔)的酯化合物的制冷机械用工作流体组合物比使用 40℃ 下运动粘度低于 40 平方毫米/秒或支链羧比率低于 80%(摩尔)的酯化合物的更好,表现出较低的磨损量和较低的酸值。使用下述物质的制冷机械用工作流体组合物是极好的: 40℃ 下运动粘度不低于 40 平方毫米/秒和支链羧比率不低于 80%(摩尔)的酯化合物,季戊四醇与 2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物或季戊四醇与 2-乙基戊酸/2-甲基己酸/2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸形成的羧酸酯混合物。

表 11

酯化合物	酯化合物于 40℃ 的粘度 (mm ² /s)	支化率 (%)	磨损量 (mg)	试验后酯化 合物的酸值 (mgKOH/g)
13	61.8	100	19	0.55
14	70.2	100	14	0.49
28	60.4	100	18	0.64
19	68.3	100	15	0.60
6	52.1	100	25	0.98
16	30.7	100	30<	3<
17	31.5	100	30<	3<
H	68.8	76	18	1.51
O	56.7	79	28	3<

试验实施例 8

下面,用市售的室内空调器的旋转压缩机,用含有本发明的酯化合物的制冷机械用工作流体组合物进行压缩机试验。

在 1kW 的旋转压缩机(G515QB1X, Hitachi, Ltd.制造)中加入 450 克水浓度已经被预先调节到不超过 20ppm 的酯化合物和 160-180 克重量比为 23:25:52 的二氟甲烷/五氟乙烷/1,1,1,2-四氟乙烷的含氟混合物, 在压缩机的外壳顶部温度为 130 °C (排出压力: 26 公斤力/平方厘米, 入口压力为 5 公斤力/平方厘米)的条件下, 使压缩机连续运行 400 小时。在完成试验后, 测定酯化合物的酸值。结果示于表 12 中。

在图 5 和 6 中还示出了表示羟值、支化率和酯化合物的上述试验后的酸值的关系的曲线图。在图 1 中还示出了本发明试验实施例所用的装置的视图。

表 12

酯化合物	酯化合物于 40 ℃的粘度 (mm ² /s)	酯化合物的 羟值 (mgKOH/g)	支化率 (%)	用旋转式压缩机 试验后的酸值 (mgKOH/g)	用往复式压缩机 试验后的酸值 (mgKOH/g)
14	70.2	2.4	100	0.50	0.10>
27	71.5	14.3	100	0.73	0.10>
L	72.1	17.6	100	0.63	0.10>
a	73.0	25.1	100	0.67	0.10>
d	67.0	11.5	90	0.60	0.10>
H	68.8	1.1	76	0.38	0.10>
I	55.3	1.5	63	0.50	0.10>
o	45.4	0.35	55	0.48	0.10>
v	53.1	2.2	50	0.58	0.10>
b	73.5	32.5	100	1.4	0.10>
M	30.4	3.2	44	1.1	0.10>

表 12 和图 5 和 6 所示的曲线图表明酯化合物 14, 27, L, a 和 d 各自具有不超过 30 mgKOH/g 的羟值和不低于 90%(摩尔)的支化率, 具有良好的热稳定性, 表现出试验后酸值较少的增加。相反, 羟基高于 30mgKOH/g 的酯化合物即使支化率为 100%(摩尔)(例如羟值为 32.5mgKOH/g 的酯化合物 b)也具有较差的热稳定性, 显示出高的酸值。

酯化合物 14, H, I, o, v 和 M 具有不高于 10mgKOH/g 的羟值, 表明支化率不低于 50%(摩尔)的化合物具有良好的热稳定性, 表现出试验后酸值较小的增加。

在一个 150 W 的往复压缩机中加入 310 克水浓度已经被预先调节到不超过 20ppm 的酯化合物和大约 30 克 1,1,1,2-四氟乙烷, 在压缩机的外壳顶部温度为 90 °C(排出压力: 24 公斤力/平方厘米, 入口压力为 0.7 公斤力/平方厘米)的条件下进行压缩机连续运行 1000 小时的操作。测定试验完全后酯化合物的酸值。

结果示于表 12 中。从表 12 可以得知, 在温度和压力低于旋转压缩机的往复压缩机中, 试验后酸值的增加较小, 与酯化合物的羟值和支化率无关, 酯化合物不必象本发明产物所要求的那样具有高的热稳定性。

20 工业应用性

本发明提供具有很好的在金属存在下的热稳定性的酯化合物、润滑油组合物和主要成分为该酯化合物的制冷机械用工作流体组合物。本发明还提供在酯化合物在润滑油中用作基础油时避免润滑油在金属存在下, 特别是在含有二氟甲烷的制冷剂存在下热降解的方法。通过将本发明的酯化合物作为基础油与润滑油混合, 用于制冷机械的旋转压缩机或涡卷压缩机, 可以保持高的在金属存在下的热稳定性, 特别是在金属和含有二氟甲烷的制冷剂存在下的热稳定性。此外, 通过将本发明的酯化合物作为基础油与润滑油混合, 用于室内空调器或小型

空调器压缩机, 可以保持高的在金属存在下的热稳定性, 特别是在金属和含有二氟甲烷的制冷剂存在下的热稳定性。

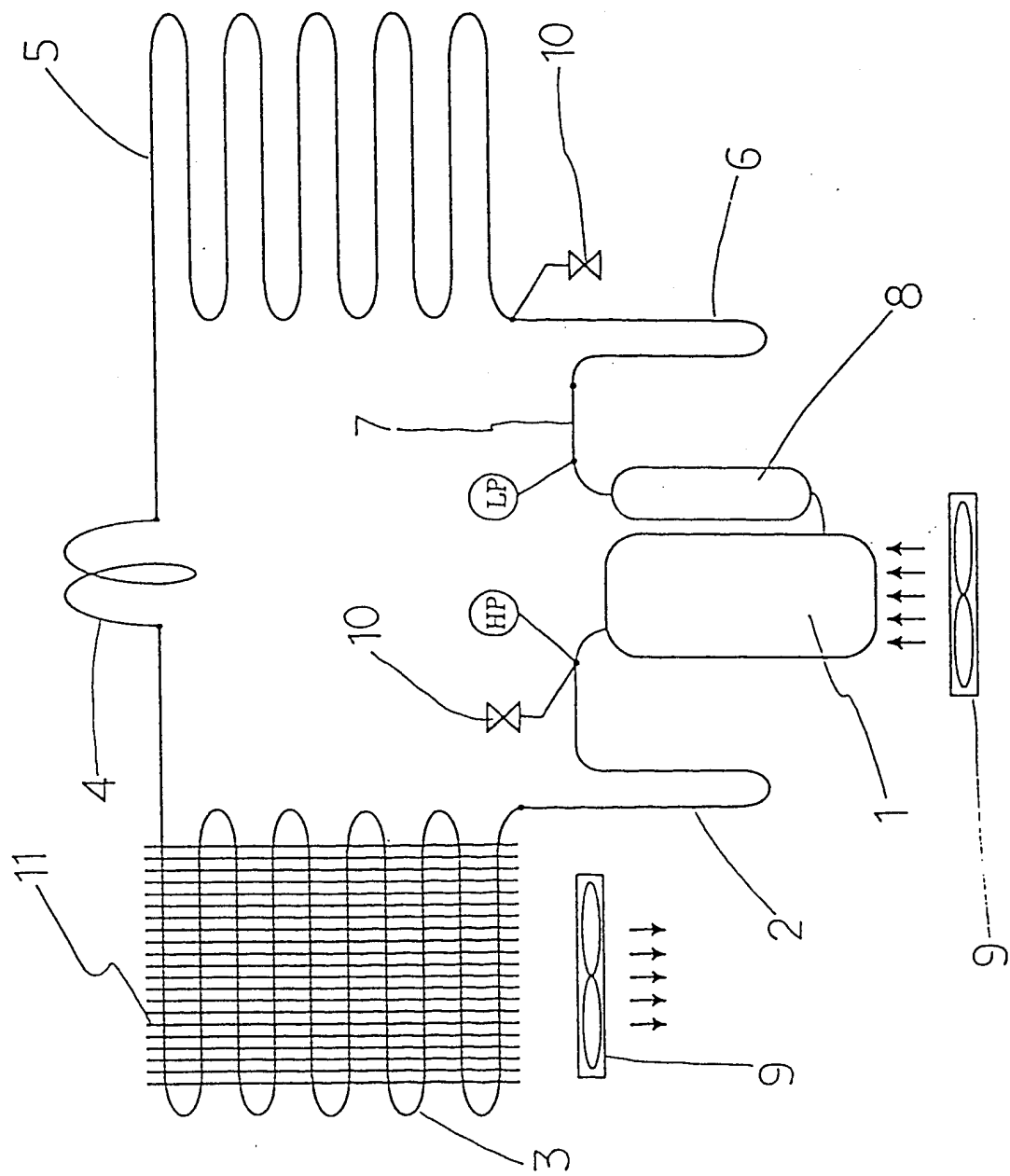


图 1

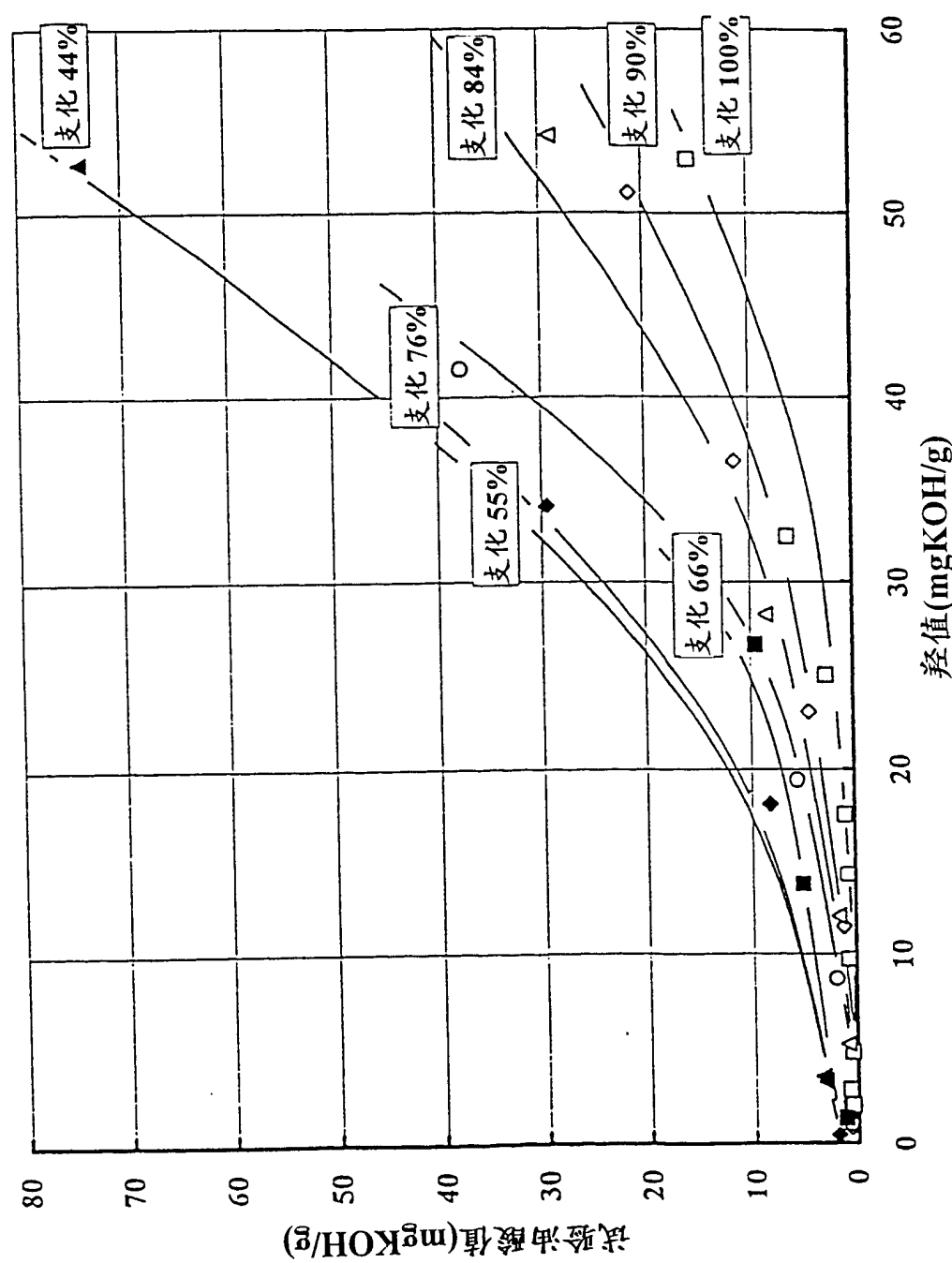


图 2

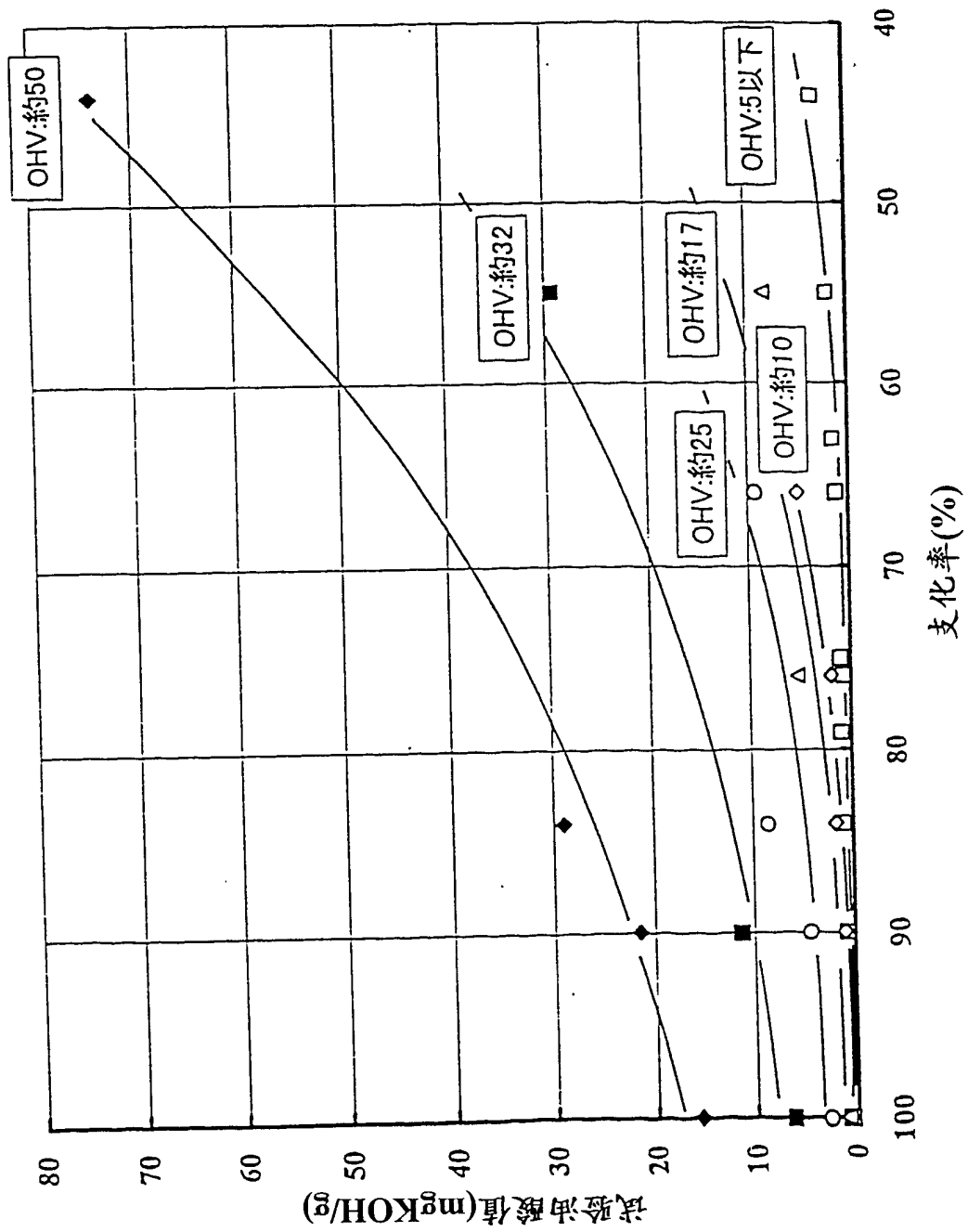


图 3

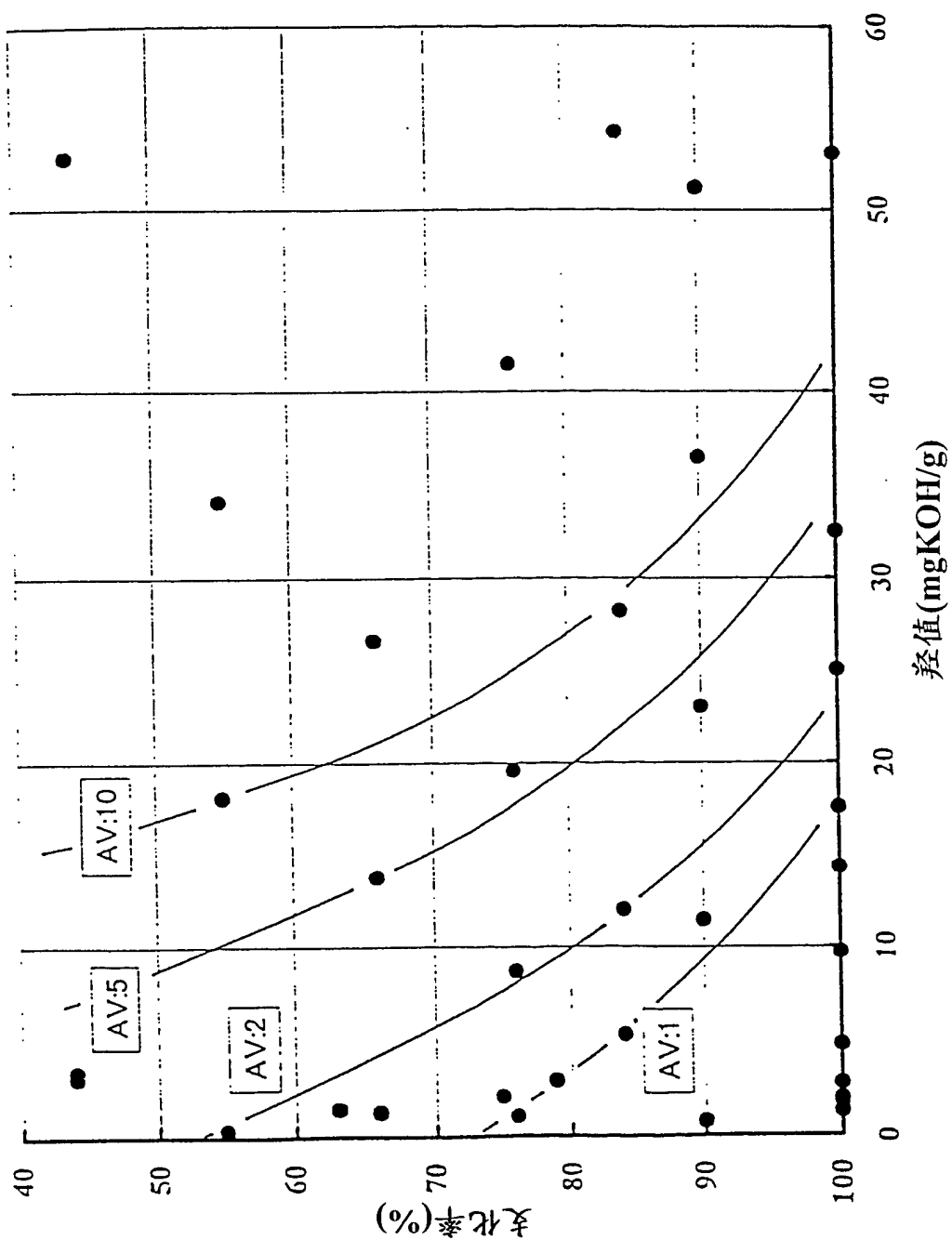


图 4

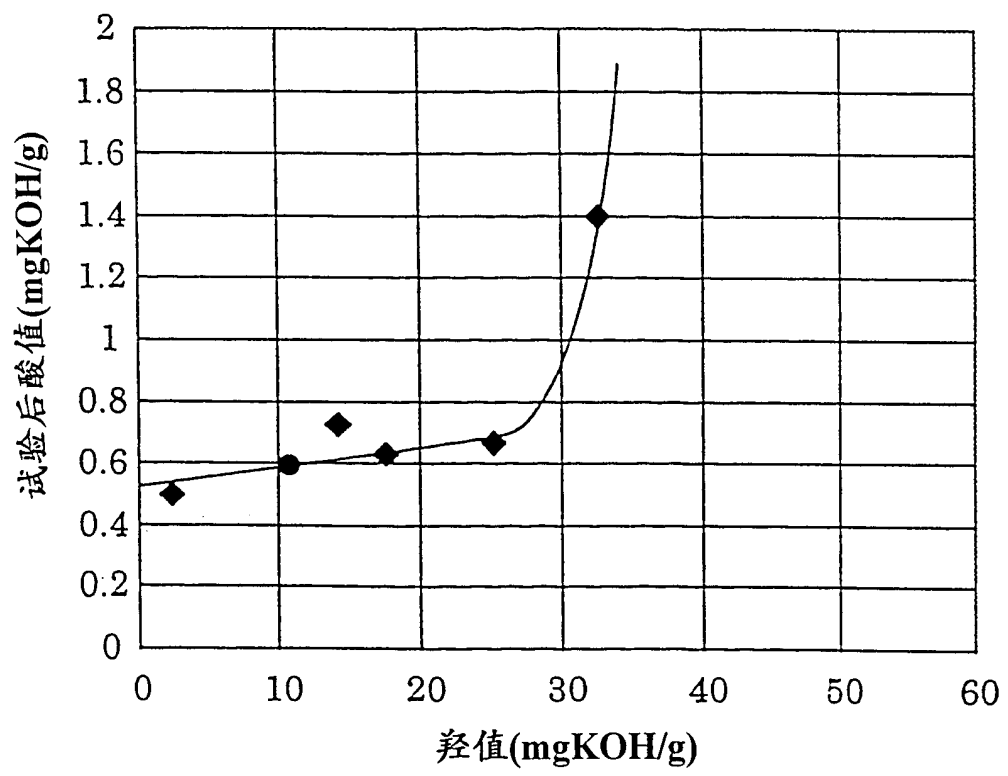


图 5

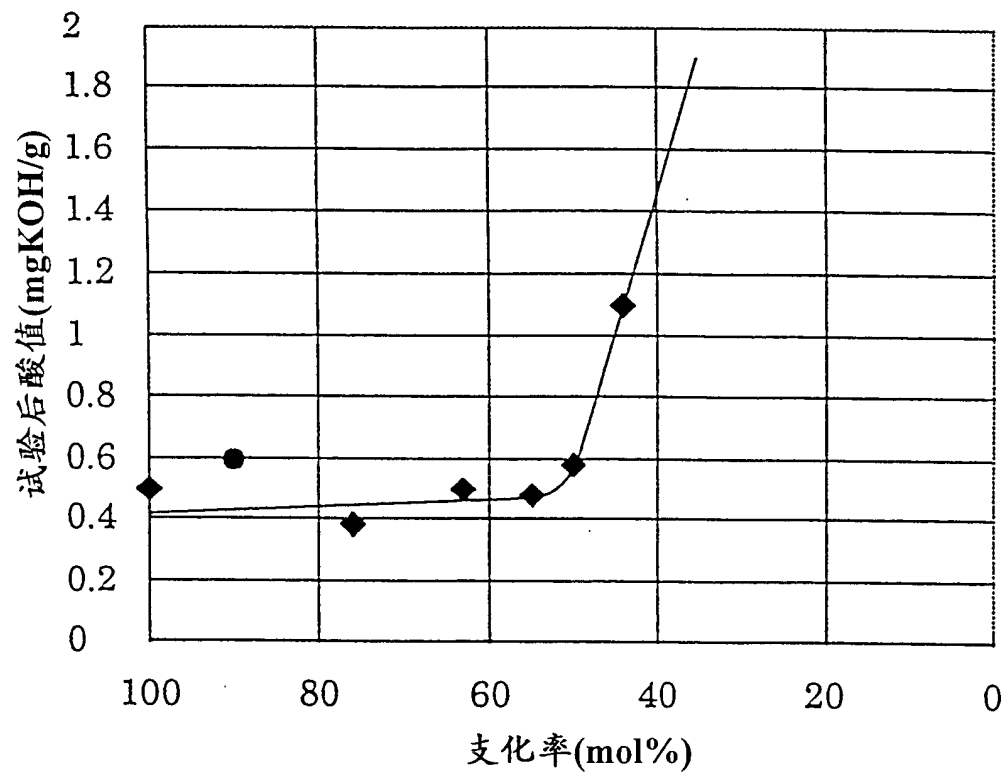


图 6