



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 444 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 K 5/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 09 K / 343 177 0	(22)	31.07.90	(44)	11.06.92
(31)	403885	(32)	07.09.89	(33)	US
(71)	siehe (73)				
(72)	Cripps, Harry N., US				
(73)	E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898, US				
(74)	v. Föner, Ebbinghaus, Finck, Patentanwälte, Mariahilfplatz 2 & 3, W - 8000 München 90, DE				

(54) Schmiermittelzusammensetzung und deren Anwendung in der Kompressionskältetechnik

(55) Schmiermittel; Kältemittel; Kältetechnik; Verwendung; fluorierte Kohlenwasserstoffe

(57) Die Erfindung bezieht sich auf Zusammensetzungen und deren Verwendung in der Kältetechnik. Es wird eine Mischung eines Kältemittels mit mindestens einem fluorierten Kohlenwasserstoff vorgeschlagen, in der mindestens ein Perfluoralken oder ein Perfluoralkylvinylether auf mindestens einen Kohlenwasserstoff mit 4 C-Atomen aufgepfropft wird, wobei die Anzahl der C-Atome in dem Kohlenwasserstoff und die Anzahl der Aufpfropfungen der Perfluorverbindung so gewählt ist, daß ein Schmiermittel entsteht mit einer SUS-Viskosität von mindestens 50 bis 100 °F (37,8 °C) und einem Fließpunkt von weniger als etwa -10 °C.

Patentansprüche:

1. Schmiermittelzusammensetzung und deren Anwendung in der Kompressionskältetechnik, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie besteht aus
 - a) einem gesättigten Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der teilweise oder vollständig durch mindestens ein Chlor-Atom oder Fluor-Atom substituiert ist und einen normalen Siedepunkt im Bereich von -80°C bis 50°C besitzt, und
 - b) einem für die Schmierung ausreichenden Mengenanteil von mindestens einem fluorierten Kohlenwasserstoff, der zumindest aus einer Aufpfropfung eines Perfluoralkens oder eines Perfluorvinylethers auf mindestens ein Alkan mit mindestens 4 C-Atomen besteht, wobei die Anzahl der C-Atome in dem Alkan und die Anzahl der Aufpfropfungen der Perfluorverbindung so gewählt ist, daß sie ein Schmiermittel ergibt mit einer SUS-Viskosität von mindestens 50 bei 100°F ($37,8^{\circ}\text{C}$).
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Bestandteil (a) zumindest eine Verbindung ist aus der Gruppe, die aus 1,1,2,2-Tetrafluorethan, 1,1,1,2-Tetrafluorethan und Pentafluorethan besteht.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkan zumindest aus n-Decan, n-Dodecan, n-Octan, Cyclooctan, Cyclododecan und 2,2,4-Trimethylpentan ausgewählt ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Perfluoralken Hexafluorpropylen ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Perfluorvinylether Perfluorpropylvinylether ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Bestandteil (b) zumindest aus einer Aufpfropfung eines Perfluoralkens oder eines Perfluorvinylethers auf mindestens einen Flüssigkohlenwasserstoff mit 15 bis 20 C-Atomen besteht.
7. Schmiermittel, das für die Anwendung in der Kompressionskältetechnik geeignet ist und mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff-Kältemittel mit 1 bis 4 C-Atomen adaptiert wurde, das zumindest ein fluorierter Kohlenwasserstoff ist, wie er in Anspruch 1 **gekennzeichnet** ist, der eine SUS-Viskosität von mindestens 50 bei 100°F ($37,8^{\circ}\text{C}$) und einen Fließpunkt von weniger als -10°C besitzt.
8. Verfahren zum Abschmieren von Kompressionskühlgeräten, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Kältemittel ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 C-Atomen verwendet wird, der teilweise oder vollständig durch mindestens ein Fluoratom oder Chloratom substituiert ist und einen normalen Siedepunkt im Bereich von -80°C bis $+50^{\circ}\text{C}$ besitzt und daß im wesentlichen 10 bis 50 Vol.-% der Kombination eines fluorierten Kohlenwasserstoffes mit dem Kältemittel verwendet wird, wie er in Anspruch 1 **gekennzeichnet** ist, der eine SUS-Viskosität von 100 bis 1 200 bei 100°F ($37,8^{\circ}\text{C}$) und einen Fließpunkt von weniger als -10°C besitzt.

Anwendungsbereich der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmiermittel, die mit Kältemitteln in Kompressionskühlungs- und Luftklimatisierungsanlagen angewendet werden. Insbesondere betrifft die Erfindung Schmiermittel, die mit gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 1–4 C-Atomen verwendet werden, die teilweise oder vollständig durch mindestens 1 Chlor- oder Fluoratom substituiert sind, mit einem Siedebereich normalerweise von -80°C bis $+50^{\circ}\text{C}$. Im einzelnen betrifft die vorliegende Erfindung Schmiermittel, die mit Tetrafluorethanen, beispielsweise 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a) und 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134), etc. und seltener mit Pentafluorethan (HFC-125) verwendet werden. Diese Verbindungen gelten als Ersatz für Dichlordifluormethan (CFC-12), besonders in Kraftfahrzeugklimaanlagen. Die erfindungsgemäßen Schmiermittel sind nicht nur im gesamten Betriebstemperaturbereich für die Kfz.-Klimatisierung mit HFC-134a und dgl. vollständig mischbar, sondern sind gleichermaßen mit CFC-12 in diesem Temperaturbereich vollständig mischbar. Folglich können sie mit CFC-12 in den gleichen Systemen während des Übergangs von CFC-12 auf HFC-134a eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Stands der Technik

Kühlsysteme mit CFC-12 als Kältemittel verwenden für die Schmierung des Kompressors im allgemeinen Mineralöle (s. beispielsweise die Darlegungen in Kapitel 32 des Handbuches für ASHRAE-Systeme von 1980). CFC-12 ist mit derartigen Ölen im gesamten Temperaturbereich der Kühlanlage, d. h. von -45°C bis $+65^{\circ}\text{C}$ vollständig mischbar. In Kfz. Klimaanlagen werden normalerweise paraffinische und naphthenische Öle mit einer Viskosität von ca. 500 SUS bei 100°F ($37,8^{\circ}\text{C}$) mit CFC-12 verwendet. Diese Öle haben „Fließpunkte“ unter -20°C und Viskositäten von ca. 55 SUS bei 210°F (98°C) und sind mit dem Kältemittel CFC-12 im Temperaturbereich von -10°C bis 100°C vollständig mischbar. Folglich passiert das Öl, das sich in dem

Kältemittel auflöst, den Kühlkreislauf in der Klimaanlage und kehrt mit dem Kältemittel in den Kompressor zurück. Es scheidet sich während der Kondensation nicht ab, obgleich es sich auf Grund der niedrigen Temperatur ansammeln kann, wenn das Kältemittel verdampft. Gleichzeitig enthält dieses Öl, das den Kompressor schmiert, etwas Kältemittel, das seinerseits dessen Schmiereigenschaften beeinträchtigen kann.

Werden HFC-134a, HFC-134 oder Gemische davon durch CFC-12 in diesen Kühlanlagen ersetzt, wäre es wünschenswert, die gleichen Öle verwenden zu können, wie sie mit CFC-12 eingesetzt werden. Dann wären keine erheblichen ausrüstungsmäßigen Änderungen oder Änderungen der Betriebsbedingungen in den Klimatisierungsanlagen erforderlich. Scheidet sich das Schmiermittel während des Betriebs der Anlagen vom Kältemittel ab, kann dies zu ernststen Problemen führen, d.h. der Kompressor würde dann nicht ordentlich geschmiert werden. Das wäre für Kfz.-Klimaanlagen äußerst kritisch, da die Kompressoren hier nicht gesondert geschmiert werden und ein Gemisch des Kälte- und Schmiermittels in der gesamten Anlage umläuft. Leider sind die Mineralöle jedoch mit Tetrafluorethanen praktisch nicht mischbar.

Zwei kürzlich erschienene Veröffentlichungen von ASHRAE behandeln die mit der Trennung von Schmier- und Kältemitteln verbundenen Probleme. Es sind dies „Grundlagen der Schmierung in Kühlanlagen und Wärmepumpen“ Kruse und Schroeder ASHRAE Transaktionen Bd.90, T. 2 B, S. 763–782, 1984 und „Die Bewertung von Schmiermitteln für die Kühlung in Luftklimatisierungskompressoren“, Spauschus, ebenda, S. 784–798.

Kurzum, Kältemittel, die im vollen Bereich der Gemischzusammensetzungen und Betriebstemperaturen nicht vollständig mischbar sind, können mischbar oder nichtmischbar werden, je nachdem, wie die Temperatur von der Zimmertemperatur nach oben oder unten abweicht. Die Bereiche der Nichtmischbarkeit können verschiedene Gestalt annehmen, sie können parabelförmig oder nichtparabelförmig sein. Als Parabel kann die Mischbarkeitstemperaturkurve in Abhängigkeit vom prozentualen Ölanteil im Gemisch einen offenen oder konkaven Verlauf entsprechend der niedrigen oder hohen Temperatur aufweisen. Der geschlossene oder konvexe Verlauf der Parabel kennzeichnet jeweils das Temperaturmaximum oder -minimum, oberhalb oder unterhalb dessen das Kältemittel und das Schmiermittel vollständig mischbar sind. Diese Temperaturen werden als „kritische obere oder untere Mischungstemperaturen“ bezeichnet. Apropos Parabeln, diese Kurven können syn-Parabelformen oder Kurven mit variierender Neigung annehmen, wo die Mischbarkeit oberhalb oder unterhalb der Kurve unmöglich wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt zum einen die Aufgabe zugrunde, eine Kombination von Schmieröl und einem Kältemittel, wie Tetrafluorethan, z. B. HFC-134a, vorzuschlagen, wo der Mischbereich die volle Breite der in der Kompressionskühlung anzutreffenden Temperaturen und Zusammensetzungen umfaßt, also eine vollständige Mischbarkeit für alle Zusammensetzungen im Bereich von –45°C bis mindestens 20°C, vorzugsweise 100°C, der kritischen Temperatur für HFC-134a, möglich ist. Zum anderen liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für die Anwendung solcher Zusammensetzungen in der Kompressionskühlung zu entwickeln.

Die am 5. Februar 1981 veröffentlichte US-PS 4248726 und die am 12. Mai 1981 veröffentlichte US-PS 4267064, beide der Nippon Oil Company et al. erteilt, beschreiben die Anwendung eines Polyglykols, wie beispielsweise Polyoxypropylenglykol (oder eines davon abgeleiteten Alkylethers), das einen Viskositätsindex von mindestens 150 und eine glycidyletherartige Epoxidverbindung als hochviskose Kühlölzusammensetzung für halogenhaltige Kältemittel besitzt. Diese Polyglykoi/Glycidyletherzusammensetzungen werden für die Anwendung mit Freon® 11, 12, 13, 22, 113, 114, 500 und 502 als „besonders wirksam“ mit Freon® 12 oder 22 beschrieben.

Der Forschungsbericht 17486 unter der Überschrift „Kühlöl der E. I. du Pont de Nemours und Co.“ beschreibt die Verwendung von Polyalkylenglykolen, wie Ucon® LB-165 und Ucon® LB-525, die von der Union Carbide Corporation vertrieben werden, mit HFC-134a. Diese Glykole sind Polyoxypropylenglykole, die monofunktionell sind und aus mit n-Butanol gestartetem Propylenoxid hergestellt werden. Die Veröffentlichung stellt fest, daß diese Öl- und Kältemittelkombinationen in allen Mischverhältnissen bei Temperaturen von mindestens –50°C mischbar und etwa ca. 6 Tage lang bei 175°C in Gegenwart von Stahl, Kupfer und Aluminium wärmeständig sind.

Die US-PS 4755316, veröffentlicht am 5. Juli 1988, Inhaber Allied-Signal Inc., behandelt ebenfalls die Anwendung der Polyalkylenglykole (PAG). Diese Glykole sind zumindestens bifunktionell im Hinblick auf die Hydroxylgruppen und enthalten mindestens 80% Propylenoxideinheiten, während die restlichen 20% aus Ethylen- oder Butylenoxid oder -estern, -olefinen u. dgl. bestehen, die mit Propylenoxid polymerisierbar sind. Es sei bemerkt, daß nur 100%ige Oxypropyleneinheiten in den bifunktionellen PAG in diesem Patent erläutert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Entdeckung, daß die Verwendung einer für die Schmierung ausreichenden Menge, normalerweise 10 bis 20 Vol.-%, im Kfz-Anwendungsbereich und in einigen Situationen sogar bis 50 Vol.-%, von mindestens einem fluorierten Kohlenwasserstoff, der mindestens aus der Aufpfropfung eines Perfluoralkens oder eines Perfluorvinylethers auf mindestens einen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise ein Alkan, besteht, wobei das Alkan mindestens 4 C-Atome besitzt, wobei die Anzahl der C-Atome in dem Alkan und die Anzahl der Aufpfropfungen der Perfluorverbindung so gewählt ist, daß ein Schmiermittel entsteht mit einer Viskosität von mindestens 50 SUS bei 100°F (37,8°C) und einem Fließpunkt von mindestens unter –10°C, nachstehend als ein „HFC-Öl“ bezeichnet, mit normalerweise 80 bis 90 Vol.-% von mindestens einem der Tetrafluorethane, HFC-134 und HFC-134a und dem Pentafluorethan, HFC-125 und einem anderen gesättigten Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 C-Atomen, der teilweise oder vollständig durch mindestens ein Chlor- oder Fluoratom substituiert wird und mit einem Siedepunkt von normalerweise –80°C bis +50°C, vollständig mischbar ist im Temperaturbereich von –40°C bis mindestens 20°C, vorzugsweise bis 100°C, der kritischen Temperatur von HFC-134a.

Die bevorzugten HFC-Öle dieser Erfindung können mit der folgenden Strukturformel definiert werden, von den mindestens eines aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus

und
in der

$$C_n H_{(2n+2)-x} (C_2 F_3 H R)_x$$

$$C_n H_{2n-x} (C_2 F_3 H R)_x$$

$$R_f = C_m F_{2m+1} \text{ oder}$$

$$C_m F_{2m+1}, m = 1 \text{ bis } 4 \text{ sind;}$$

n eine Ganzzahl von mindestens 4, vorzugsweise 6 bis etwa 20 ist und
x = eine Ganzzahl von mindestens 1, vorzugsweise 1 bis 4

ist.

Das Gewichtsverhältnis von Kältemittel und Schmiermittel, dem „HFC-Öl“, kann beliebig im Bereich von 99:1 bis 1:99, vorzugsweise 99:1 bis 70:30 liegen. Die Viskosität dieser Öle kann im Bereich von 50 bis 3000 SUS bei 100°F (37,8°C), doch für die meisten gewerblichen Zwecke, zwischen 100 bis 1200 SUS bei 100°F (37,8°C) liegen. Es ist bekannt, daß die Verwendung eines geeigneten Mengenanteils eines „Höchstdruck-(EP)-Zusatzstoffs“ die Schmierfähigkeits- und Belastbarkeitswerte der Öle verbessern kann und damit die Qualität der Kältemittel-/Schmiermittel-Zusammensetzungen verbessern würde.

EP-Zusatzstoffe, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind u. a. in der Tabelle D der US-PS 4755316 beschrieben. Ein bevorzugter EP-Zusatzstoff ist ein organisches Phosphat: SYN-O-ADR8478, ein Gemisch von 70% Tri-(2,4,6-Tri-Butylphenyl)phosphat und 30% Triphenylphosphat, hergestellt von AKZO.

EP-Zusatzstoffe können ebenfalls zusammen mit einigen der verschleißresistenten Zusatzstoffe, mit Oxidations- und Wärmebeständigkeitsverbesserungsmitteln, Korrosionshemmstoffen, Viskositätsverbesserungsmitteln, Schlamminhibitoren und Antischaummitteln, wie sie in Tabelle D der US-PS 4755316 genannt sind, verwendet werden. Diese Zusatzstoffe können auch teilweise oder vollständig fluoriert werden.

Wie bereits oben ausgeführt, besitzen die Tetrafluorethane, z. B. HFC-134a, HFC-134 und das Pentafluorethan, HFC-125, speziell HFC-134a, physikalische Eigenschaften, die den Ersatz durch CFC-12 mit einem Minimum an ausrüstungstechnischen Veränderungen in der Kompressionskühlung gestatten. Sie können untereinander und auch mit anderen Kältemitteln einschließlich CFC-12 (CCl_2F_2), HCFC-22 ($CHClF_2$), HFC-152a (CH_3CHF_2), HCFC-124 ($CHClCF_3$), HCFC-124a (CHF_2CClF_2), HCFC-142b (CH_3CClF_2), HFC-32 (CH_2F_2), HFC-143a (CH_3CF_3), HFC-143 (CHF_2CH_2F) und FC-218 ($CF_3CF_2CF_3$); gemischt werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind diese Mischungen nicht ausgeschlossen. Es sind jedoch nur diejenigen Mischungen von Tetrafluorethan oder Pentafluorethan und anderen Kältemitteln einbezogen worden, die sich mit den Schmiermitteln der vorliegenden Erfindung im Bereich von -40°C bis etwa +20°C mischen lassen.

HFC-132a, das bevorzugte Tetrafluorethan-Kältemittel, kann nach einem beliebigen Verfahren hergestellt werden, wie es im bekannten Stand der Technik beschrieben ist: z. B. US-PSen 2745886; 2887427; 4129603; 4158675; 4311863; 4792643 und die britischen PSen 1578933 und 2030981.

Die bevorzugten HFC-Öle sind (eine bis zu vier) Aufpfropfungen von Hexafluorpropylen auf ein normales Alkan oder Cycloalkan, wobei das Alkan zwischen 8 bis 12 C-Atome besitzt.

Die HFC-Öle können dadurch hergestellt werden, daß das Alkan mit der fluorierten Verbindung mit einer der folgenden Formeln zur Reaktion gebracht wird, in der

$$R_f = C_n F_{2n+1}:$$

$$CF_2 = CFR_f, n = 1 \text{ bis } 6 \quad (1)$$

$$CF_2 = C(R_f)_2, n = 1 \text{ oder } 2 \quad (2)$$



$$CF_2 = CF-O-R_f, n = 1 \text{ bis } 4 \text{ und} \quad (4)$$

$$R_f - \underset{\substack{| \\ R_f}}{C} = O, n = 1 \text{ bis } 4 \text{ ist.} \quad (5)$$

Die Reaktion wird ausgelöst durch freie Radikale, die durch Zersetzung der herkömmlichen freien Radikalgeneratoren erzeugt werden, wie sie in der US-PS 2958707 beschrieben sind.

Die bevorzugten Fluorverbindungen, die als Aufpfropfverbindungen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Schmiermittel eingesetzt werden, sind Hexafluorpropylen, Perfluormethylvinylether und Perfluor-n-Propylvinylether.

Die HFC-Öle können variiert werden, so daß Viskositäten im Bereich von 50 bis 3000 SUS bei 100°F (37,8°C) entstehen. Um die Viskosität und/oder Schmiereigenschaften zu ändern, können sie untereinander und mit Schmiermitteln, z. B. Perfluorcarbonen, anderen Fluorkohlenwasserstoffen, naphthenischen, paraffinischen Alkylbenzolen, Polyalkylbenzolen etc., gemischt werden. Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und in dem erfindungsgemäßen Verfahren für die Schmierung in der Kompressionskühlung und in Klimaanlage verwendeten Schmiermittel besitzen die folgenden Parameter:

Viskosität bei 100°F (37,8°C)

50 bis 3000 SUS, vorzugsweise 100 bis 1200 SUS, speziell ca. 500 SUS für Kfz-Klimaanlagen.

Fließpunkt

-10°C, vorzugsweise unter -15°C für Öle mit 100 bis 500 SUS.

Löslichkeits- und Mischbarkeitsbereich

100% im Bereich von 100°C bis weniger als -40°C für 1 bis 99 prozentuelle Gewichtsanteile des HFC-134a im Gemisch mit dem HFC-Schmiermittel mit Viskositäten von 50 bis 2500 SUS bei 100°F (37,8°C).

Vierkugelschleiftest mit einem speziellen Satz von vier Stahlkugeln. Kratzspuren und Reibungskoeffizient gleich oder etwas höher liegend als bei Ölen, die derzeit mit CFC-12 in Kfz-Klimaanlagen verwendet werden, nämlich Kratzspuren 0,37 mm und einem Reibungskoeffizienten von 0,07 bei Sättigung mit CFC-12 bei atmosphärischem Druck.

FALEX-Belastungstest mit einem speziellen Stahltyp für Anreißprisma und -dorn. Die Bruchlast war gleich oder höher als für CFC, Kühlmittelölkombinationen, nämlich 1300 lbs. (589,6 kg) bei Sättigung mit CFC-12 bei atmosphärischem Druck.

1. Löslichkeit des Kühlmittels in Schmiermitteln

6 ml Schmiermittel-Mischungen wurden für die Untersuchung der Löslichkeit verwendet. Generell betrug der Gewichtsanteil des Kühlmittels 30, 60 und 90%. Diese luftfreien Mischungen waren in luftdicht verschlossenen Pyrex®-Röhrchen (7/16" Innendurchmesser x 5,5", ca. 12,5 cm Fassungsvermögen) enthalten. Die Kühlmittel/Schmiermittel-Löslichkeitswerte wurden durch 15 min langes vollständiges Eintauchen der Röhrchen in ein Bad mit der entsprechenden Prüftemperatur unter ständigem Schütteln zur Unterstützung des Mischvorgangs und Aufrechterhaltung des Gleichgewichts ermittelt. Die Genauigkeit, mit der die Temperaturen bestimmt wurden, wenn die Kühlmittel/Schmiermittel-Mischung sich mischen oder nicht mischen ließ, lag bei ca. +2°C. Die Kühlmittel/Schmiermittel-Mischungen wurden als nichtmischbar bewertet, wenn die Mischung „Schlieren“ hinterließ, Flocken bildete, Trübungen aufwies oder sich zwei flüssige Schichten bildeten. Diese Löslichkeitstest wurden im Temperaturbereich von 93°C bis -50°C durchgeführt. Aus Sicherheitsgründen wurden die Versuche nicht bei Temperaturen über 93°C durchgeführt. Es wird davon ausgegangen, daß das HFC-134a-Ölgemisch auch noch bei 100,5°C, der kritischen Temperatur für HFC-134a, löslich ist.

2. Stabilität des Kälte- und Schmiermittels

3 ml Kühlmittel und 0,3 ml Schmiermittel plus Metallproben (coupons) aus Stahl 1010 Kupfer/Aluminium 1100-2 3/8" x 1/4" x 1/16" und einer Oberflächengüte, die mit 120 Schleifpapier hergestellt wurde, wurden in ein Pyrex®-Rohr (7/16" Innendurchmesser x 5,5", ca. 12 cm Fassungsvermögen) unter anaerobischen Bedingungen gegeben und luftdicht verschlossen. Die Metallproben wurden am oberen Ende des Versuchsröhrchens mit Kupferdraht befestigt und Kupferringe dazwischen angeordnet, damit die Metallproben oben voneinander getrennt hingen. Die Röhrchen wurden bei 268°F (131°C) 11,8 Tage lang senkrecht abgestellt. Danach wurde der Inhalt des Versuchsröhrchens auf äußerliche Veränderungen untersucht.

Die Veränderungen wurden einer Punkte-Bewertung unterzogen:

0 = keine Veränderung; 1 = leichte akzeptable Veränderung; 2 = noch zulässige Änderung; 3 = leichte unakzeptable Veränderung und 4 = mäßige unakzeptable Veränderung.

Die Kühlmittel wurden dann zur Gaschromatographieanalyse der Zersetzungsprodukte des Kühlmittels HFC 143a (ein Zersetzungsprodukt von HFC-134a) oder HCFC-22 (CFC-12 Zersetzungsprodukt) in einem Gassammelkolben gegeben. Diese Ergebnisse wurden dann in ihre äquivalenten Mengen der erzeugten HF und HCl umgewandelt.

3. Schmierfähigkeit

a) Vierkugelschleiftest

Das Prüfverfahren ist ausführlich im ASTM-Standard D41722 beschrieben. Das Verfahren wurde wie folgt modifiziert. Eine Last von 20 kg wurde bei 1200 U/min auf die 52 100er Stahlkugeln plaziert. Die Stahlkugeln wurden in 10 ml Schmiermittel bei 225°F (107°C) 60 min lang getaucht. Das Kühlmittel HFC-134a oder CFC-12 wurde durch ein Teflon® Kapillarröhrchen in das Schmiermittel mit einer Geschwindigkeit von 0,75 cu · ft/h (0,037 m³/h) gepreßt, so daß ein Druck von 1 at des Kühlmittelgases über dem Schmiermittel und einem gasgesättigten Schmiermittel lag.

b) FALEX-Stift/Anreißprisma-Belastungstest

Die Prüfmethode ist ausführlich im ASTM-Standard D 3233 beschrieben. Der Anreißblock wurde aus AISI C-1137 Stahl hergestellt (Rockwell C Härte 20 bis 24, 5 bis 10 µZoll Oberflächengüte). Der Testreißdorn war aus AISI 3135 Stahl (RRB 87-91, 5 bis 10 µZoll Oberflächengüte) hergestellt. Diese Versuche wurden mit dem Kühlmittelgas durchgeführt, das durch das Öl wie im „Vierkugelbelastungstest“ durchsprudelte.

4. Viskosität und Viskositätsabfall

a. Viskosität ist eine Eigenschaft, die den Widerstand einer Flüssigkeit gegen die Scherkraft definiert. Sie wird je nach ihrer Bestimmungsmethode ausgedrückt als absolute Viskosität, kinematische Viskosität oder Saybolt Sekundenuniversalviskosität (SSU). Die Umrechnung von SSU in mm²/s (Centistokes) kann leicht anhand der Umrechnungstabellen im ASTM-Standard D-445 vorgenommen werden, doch muß man die Dichte kennen, um die kinematische in die absolute Viskosität umzurechnen. Kühlmittelöle werden nach Viskositätszahlen angeboten und ASTM hat ein System standardisierter Viskositätsgüten für umfassende gewerbliche Anwenderzwecke entwickelt (D-2422).

Die Viskosität nimmt mit steigender Temperatur ab und steigt mit sinkender Temperatur. Das Verhältnis von Temperatur und kinematischer Viskosität wird dargestellt durch

$$\log \log (v + 0.7) = A + B \log T \quad (\text{Gleichung 1}),$$

wobei v = kinematische Viskosität, mm²/s (Cst),

T = thermodynamische Temperatur (Kelvin),

A, B = Konstanten für das jeweilige Öl sind.

Dieses Verhältnis ist die Grundlage für die von ASTM veröffentlichten Viskositätstemperaturdiagramme und es erlaubt die nomografische Viskositätsdarstellung über einen großen Temperaturbereich. Diese Diagramme sind in dem Temperaturbereich anwendbar, in dem die Öle homogene Flüssigkeiten sind.

b. Das Viskositätsgefälle ist ein Maß für die quantitative Änderung der Viskosität eines Öls in Abhängigkeit von der Temperaturänderung. Dieses Verhältnis ist „B“ in der obigen Gleichung 1 und ist normalerweise für die einzelnen Öle verschieden.

5. Fließpunkte

Ein für den Tieftemperaturbetrieb gedachtes Schmieröl sollte bei der tiefstmöglichen Temperatur fließfähig sein. Die Methode für die Bestimmung des Fließpunktes ist im ASTM-Standard D-97 beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nunmehr anhand der Ausführungsbeispiele und Vergleichsproben erläutert werden:

Ausführungsbeispiel 1

Aufpfropfen von Hexafluorpropylen, HFP, auf n-Decan und Löslichkeitstest mit HFC-134a.

Ein 400-ml-Druckgefäß wurde mit 2,0g Di-t-Butylperoxid und 50,0g Stickstoff gesättigtem n-Decan gefüllt. Das Gefäß wurde verschlossen, in einem Acetontrockeneisbad gekühlt und evakuiert. 200g HFD wurden zugegeben und das Gefäß verschlossen. Das Gefäß wurde dann in ein Schüttelapparat gestellt und auf 140°C bis 147°C 12h lang bei autogenem Druck erhitzt. Während dieses Zeitraums sank der Druck von ca. 2066 auf 1665 psig (pounds per square inch gage = 10,2 bis 8,09 kg/cm²). Das Gefäß wurde auf Außentemperatur abgekühlt und die gasförmigen Produkte abgelassen. Die flüssigen Produkte bestanden aus zwei klaren Schichten. Die obere Schicht, 31,8g, war eine klare mobile Flüssigkeit, die hauptsächlich aus nichtungesetzten n-Decan bestand und die untere Schicht, 83,4g, war eine klare zähflüssige Mischung von Hexafluorpropylen-Aufpfropfungen auf n-Decan. Die untere Schicht wurde von den Stoffen mit niedrigerem Siedepunkt durch Destillation abgestrippt, ca. 8,6g, Siedepunkt bei ca. 25°C bis 59°C/0,4 Torr. Der zähflüssige Restanteil von 74,8g wurde in einem Kurzwegdestillierapparat abdestilliert und zwei Fraktionen aufgefangen.

Fraktion #	Badtemperatur °C	Druck Torr	Gewicht g
1	107–116	0,2–0,09	60,5
2	116–118	0,2–0,09	5,52

Beide Fraktionen waren klare zähflüssige Öle. Die Elementaranalyse ergab in prozentualen Gewichtsanteilen: C, 36,61, 36,84; H, 3,17, 3,03; F (versch.) 60,18, von Fraktion # 1 ergab, daß ca. 3,8 Hexafluorpropylenmoleküle auf n-Decan aufgefropft worden waren. Die Zusammensetzung und Struktur der Aufpfropfung wurde durch magnetische Protonenresonanzspektren bestätigt. Die Resonanzsignale für Wasserstoff neben Fluor erscheinen hauptsächlich als schlechtdefiniertes Multiplett bei ca. 4,85ppm (Teile pro Million) und Resonanzen von weit geringerer Intensität bei ca. 5,4 bis 6,2ppm (Lösung in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan). Breite schlechtdefinierte Resonanzen für andere Protonen sind erkennbar bei 0,8 bis 2,7ppm. Die Anzahl der HFP-Totalaufpfropfungen, C₃F₆H, für Fraktion # 1 wurde berechnet aus der Summe der relativen Resonanzbereiche im Bereich von 4,85 und 5,4 bis 6,2 und im Gesamtbereich für alle Wasserstoffe in dem Molekül. Fraktion # 1 hatte ca. 3,6 C₃F₆-Aufpfropfungen pro Decanmolekül, was mit den Daten aus der Elementaranalyse übereinstimmt.

Totalbereich = 98,5 willkürliche Einheiten

C₃F₆H-Bereich = 18,0 willkürliche Einheiten

HFP/Decan = $\frac{16 \times 22}{98,5} = 3,6$

Die C₃F₆H – Aufpfropfungen weisen magnetische Fluorresonanzsignale bei ca. 75ppm, CF₃ (relative Intensität 3) bei ca. 110 bis 125ppm, CF₂ (rel. Intensität 2) und bei ca. 210ppm CF (rel. Intensität 1) in Deuteriochloroform (CCl₃F = 0) auf.

Fraktion # 1 war in HFC-134a in dem gesamten im Kühlkreislauf anzutreffenden Konzentrations- und Temperaturbereich löslich.

Konzentration

HFC-134a/F # 1		Temperaturbereich (°C)	
Gew.-%		mischbar	Trübung
30	70	93 bis –35	–35 bis –50
60	40	93 bis –45	–
90	10	93 bis –35	–35 bis –50

Ein Teil der Fraktion # 2 (HFC-Öl) wurde auf Stabilität bei 268°F (131°C) 11,8 Tage lang als Vertreter dieser Ölart in Kontakt mit HFC-134a plus Stahl-1010, Kupfer und Aluminium getestet. Die Ergebnisse besagen, daß diese Kombination stabiler als die handelsüblich verwendeten Ölkombinationen (# 1 – naphthenisch, # 2 – paraffinisch) mit CFC-12 sind.

Kältemittel	Öl	Cl- oder F- generiert	Visuelle Beurteilung			
		(ppm)	Flüssigk.	Stahl	Cu	Al
134a	HFC	2*	0	0	0	0
12	# 1	423	4 (a)	3 (b)	2 (c)	2 (d)
12	# 2	–	0	3 (b)	0	0

a – Braunfarbene und leicht schwärzliche Fällung.

b – Brauner Niederschlag/grauer Film – 25/75% der Oberfläche plus mäßige Feststoffablagerung an der Flüssigkeits/Gas-Phasengrenze (FGG).

c – Dunkler Anlauf – 25% plus mäßige Ablagerung an der FGG.

d – Sehr geringe verätzte plus mäßige Ablagerung an der FGG.

e – Geringe Kupferablagerung plus grauer Film – 100% der Oberfläche.

Ausführungsbeispiel 2

Aufpfropfen von Hexafluorpropylen, HFP, auf n-Dodecan und Löslichkeitstest mit HFC-134 a

Ein 400ml Druckgefäß wurde gefüllt mit 2,0g Di-t-Butylperoxid und 47,0g stickstoffgesättigtem n-Dodecan. Das Gefäß wurde verschlossen und in einem Acetontrockeneisbad gekühlt. Das gekühlte evakuierte Gefäß wurde mit 200g Hexafluorpropylen, HFP, gefüllt, in einen Schüttelapparat gestellt und auf $139 \pm 1^\circ\text{C}$ bei autogenem Druck 12 Stunden lang erwärmt. Der beobachtete Druckabfall bei der Betriebstemperatur lag bei etwa 725 psi (2286–1561 psig) (= ca. 3,59 kg/cm²).

Das Reaktionsgefäß wurde gekühlt und die nicht umgesetzten Gase, HFP, abgelassen.

Das flüssige Produkt im Reaktionsgefäß bestand aus zwei klaren farblosen Schichten. Die obere Schicht, 21,8g, war praktisch nichtumgesetztes Dodecan, wie die Gaschromatographieanalyse ergab. Die untere Schicht, 102,9g, war viel zähflüssiger als die obere Schicht. Die untere Schicht wurde in einem Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von ca. 40°C um Vakuum (Wasserstrahlpumpe) eingedickt. Der Restanteil, 98,2g, wurde bei reduziertem Druck abdestilliert. Es wurde eine zähflüssige Fraktion, 69,9g, Siedepunkt bei 136°C bis 163°C bei 0,07 bis 0,09 Torr aufgefangen. Die Elementaranalyse in Gew.-% ergab:

C, 36,10, H, 2,98, F, 64,38 (sic).

Die Elementaranalyse wies ca. 4,5 Gew.-% HFP-Aufpfropfung auf ein Dodecanmolekül nach. Das Protonen-NMR-Spektrum ergab 4,5 HFP/Dodecan (s. Ausführungsbeispiel 1).

Das Öl war ebenfalls in HFC-134 a löslich.

Konzentration

HFC-134 a	Temperaturbereich (°C)	
Gew.-%	mischbar	Trübung
30	93 bis -13	-13 bis -40
60	93 bis -23	-35 bis -43
90	93 bis -35	-35 bis -43

Beispiel 3

Aufpfropfen von Hexafluorpropylen, HFP, auf n-Dodecan und Viskositätstest

Eine Reaktionsserie, wie sie in Beispiel 1 beschreiben wurde, wurde mit nachstehenden tabellarischen Ergebnissen durchgeführt.

Versuch #	(1) DTB (g)	(2) DD (g)	HFP (g)	Temp. (°C)	Zeit (h)	(3) U (g)	(4) L (g)
1	2,5	47	200	140	14	22,1	106,8
2	2,5	47	200	140	14	24,2	108,5
3	2,5	42	180	140	14	17,2	104,8
4	2,5	47	200	140	14	20,0	113,4
5	2,5	47	200	140	14	23,2	113,2
6	2,5	47	200	140	14	21,5	122,8
7	2,0	39	180	140	14	13,7	82,3

(1) Di-t-Butylperoxid

(2) Dodecan

(3) obere Schicht

(4) untere Schicht

Die kombinierten unteren Schichten, 736,5g, A, wurden von den „flüchtigen Stoffen“, ca. 72,7g, durch Vakuumdestillation befreit (SP bei ca. 26°C bis 76°C/760 bis 0,4 Torr). Ein Teil, 610,5g, des Restanteils, (662,3g), B, wurde im Vakuum destilliert und die folgenden Fraktionen aufgefangen.

Fraktion #	Siedepunkt °C/Torr	Masse (g)	Molverhältnis HFP/DD*	visuelle Bew. Viskositäten
1	75–126/0,08	187,0	3,6	zunehmend
2	126–128/0,08	229,7	4,4	zunehmend
3	ca. 128/0,08	49,5	4,8	zunehmend
4	128/0,08	59,1	4,7	zunehmend

* Moleküle von HFP/Dodecan, errechnet aus dem magnetischen Protonen-Resonanzspektrum.

Die Fraktionen 2, 3 und 4 wurden zu einem Verbundöl C kombiniert. Die Analysedaten zu B und C und Fraktion # 1 wurden ermittelt.

Probe	Elementaranalyse (Gew.-%)			HFP- Anteil ²⁾		Molverhältnis HFP/DD		d	Mn ⁴⁾
	C	H	F ¹⁾	Gew.-%	Mol.-%	C ²⁾	HNMR ³⁾		
B	37,41	2,77	59,82	78,3	80,4	4,1	3,9	1 547	902
C	36,07	2,79	61,14	80,1	82,2	4,6	4,4	1 517	917
Fr 1	38,21	3,05	58,74	76,6	78,8	3,7	3,4	1 470	788

1) 100 - (% C + % H).

2) errechnet aus der Kohlenstoffanalyse.

3) errechnet aus dem magnetischen Protonenresonanzspektrum.

4) durchschnittliche Molekülmasse aus der Dampfphasenometrie in Toluol mit Polystyrolbedingungen.

B, C und sogar Fraktion # 1 ergaben Viskositäten, die diese als Schmiermittel geeignet erscheinen lassen, wie nachstehend zu erkennen ist.

Probe	Viskosität p 100 °F (37,8 °C)	
	(cSt)	(S. U. S.)
Fr. # 1	82,0	380
B	247,9	1 149
C	371	1 719

Beispiel 4

Aufpfropfen von Hexafluorpropylen, HFP, auf n-Decan und Viskositätstest

Ein 1-l-Druckgefäß, das mit 150 g n-Decan, 600 g HFP und 6,0 g Di-t-Butylperoxid gefüllt wurde, wurde 12 h lang bei autogenem Druck erwärmt und gekühlt. Der Druck wurde abgelassen und die Flüssigprodukte wie in Beispiel 1 isoliert. Drei Fraktionen ergaben folgende Produkte:

Versuch	Obere Schicht ^{a)} (g)	Untere Schicht ^{b)} (g)	Konzentrat ^{c)} (g)
A	84,3	272,4	251,5
B	90,0	283,6	258,4
C	87,5	282,2	257,4

a) Klare mobile Flüssigkeiten; praktisch nichtumgesetztes Decan gemäß GC-Analyse.

b) Klare bzw. blaßgelbe viskose Flüssigkeiten.

c) Untere Schicht im Rotationsverdampfer entfernt, um flüchtige nichtaufgelöste Bestandteile abzulassen; hauptsächlich n-Decan.

Ein Mengenanteil (749 g) der kombinierten Konzentrate aus den Fraktionen A, B und C wurde im Vakuum destilliert.

Fraktion #	Siedebereich (°C/Torr)	Masse (g)	HFP/D* Mol-Verhältnis
1	27-28/0,075	25,6	-
2	78-100/0,08-0,1	65,7	3,05
3	101-107/0,1-0,075	286,3	3,68
4	110/0,07	129,6	4,07
5	110-116/0,07	123,2	4,22
Rest	-	67,9	-

* Errechnet aus den magnetischen Resonanzspektren wie in Beispiel 1.

Das Konzentrat und die Mischungen ausgewählter Fraktionen aus diesem und ähnlichen Versuchen wiesen die folgende Zusammensetzung und Eigenschaften auf:

Probe	Herkunft	Zusammensetzung			Molverhältnis HFP/D ⁸⁾		d	Mn ⁷⁾
		C	H	F ⁴⁾	C ⁵⁾	NMR ⁶⁾		
A	Mischung ¹⁾	36,66	2,60	60,74	3,6	3,7	1 535	317
B	Mischung ²⁾	36,76	3,06	60,18	3,5	3,3	1 475	788
C	Mischung ³⁾	36,91	3,29	59,80	3,5	3,8	1 510	902

1) Fraktionen wie 3, 4 und 5 (vorstehende Tabelle), SP bei ca. 100-138 °C/0,07-0,08 Torr.

2) Fraktionen wie 2 (vorstehende Tabelle), SP bei ca. 75-102 °C/0,08 Torr.

3) Konzentrat (vorstehende Tabelle).

4) 100 - (% C + % H).

5) Errechnet aus % C.

6) Errechnet aus dem magnetischen NMR-Spektrum.

7) Molekülmassenzahlenmittel, gemessen mit der Dampfphasenometrie in Toluol bei 50 °C mit Polystyrolbedingungen.

8) HFP/D-Aufpfropfungen (Durchschnitt) pro Decan-Molekül.

Die Viskositäten der Mischungen A und B und des Konzentrats C wurden gemessen. Wie nachstehend dargestellt, lagen die Viskositäten im Bereich, in dem sie sich als Schmiermittel eignen.

Probe	Viskosität p 100 °F (37,8 °C)	
	cSt ¹⁾	S. U. S. ²⁾
A	111,9	519
B	38,8	181,3
C	91,0	422

1) Centistokes.

2) Sayboltuniversalsekunden.

Beispiel 5

Aufpfropfen von HFP auf n-Octan.

Das Verfahren wurde wie in Beispiel 3 wiederholt, nur daß das n-Decan durch 150 g n-Octan ersetzt wurde. Die flüssigen Produkte bestanden aus zwei Schichten: der oberen Schicht A (98,4 g) aus hauptsächlich nichtumgesetztem n-Octan und der unteren Pfropfschicht B (234 g). Die Schicht B wurde bei reduziertem Druck destilliert, und eine leicht viskose Fraktion C (Siedebereich bei 65 °C bis 87 °C/0,07 bis 0,075 Torr) wurde aufgefangen. Diese Fraktion hatte folgende Zusammensetzung und Eigenschaften:

Zusammensetzung Gew.-%			HFP/O Molverhältnis		d (g/cm ³)	Mn ⁵⁾	100 °F Viskosität	
C	H	F ¹⁾	C ³⁾	NMR ⁴⁾			cSt ⁶⁾	S. U. S. ⁷⁾
36,66	2,78	60,56	2,9	3,1	1511	628	62,2	124,6

1) Errechnet aus 100 - (% C + % H).

2) Hexafluorpropylen-Aufpfropfungen/Octanmolekül.

3) Errechnet aus % C.

4) Errechnet aus dem NMR-Spektrum.

5) Molekülmassenmittel errechnet mit der Dampfphasen-Osmometrie.

6) Zentistokes.

7) Sayboltuniversalsekunden.

Die in den vorstehenden Beispielen hergestellten HFC-Öle können in allen Proportionen mit Ölen der gewünschten Viskosität vermischt werden. Beispielhaft hierfür ist die Herstellung von Schmierölen im Viskositätsbereich von ca. 118 cSt. (ca. 500 S. U. S.) p 100 °F (37,8 °C) durch Mischen einiger der oben beschriebenen Schmieröle von 100 bis 1200 S. U. S. Schmieröle in diesem Viskositätsbereich werden normalerweise in Kfz-Klimaanlagen verwendet.

Aus der folgenden Tabelle, Tafel 1, sind die Eigenschaften einer Reihe von Mischungen A, B, C und D, die aus Ölen hergestellt wurden, wie sie in Beispiel 3, 4 und 5 beschrieben sind, sowie die Eigenschaften eines „ungemischten“ Öls, E, ersichtlich. Die Öle besitzen niedrige Fließpunkte und ausgezeichnete Schmiereigenschaften, wie der Vierkugelverschleißtest zeigt.

Tafel 1

HFP/n-Alkan-aufpolymerisierte Öle
550 S. U. S. (118 cSt) Öldaten

Probe Nr.	Zusammen- setzung Beisp. Öl	Masse %	Viskosität 100 °F	cSt 210 °F	ASTM Neig.	Fließ- punkt °C	Verkugel- Bel.-Test* Kratz- spuren mm	Reib- koeff.
A*	3-C	63,41	120,37	5,44	1084	-15	0,38	0,08
	5-C	36,59						
B*	3-C	54,95	118,28	5,51	1071	-15	0,39	0,08
	4-B	45,04						
C*	3-C	46,93	119,33	5,35	1090	-15	0,41	0,08
	4-A	26,07						
	5-C	27,00						
D*	3-C	41,10	117,31	5,36	1085	-15	0,36	0,08
	4-A	31,70						
	5-C	12,20						
	4-B	15,00						
Beisp.	4-A	100,00	111,90	5,12	1099	-15	0,41	0,08

* 20 kg/225 °F/1200 U/min/60 min.

+ Gemischte Öle.

Beispiel 6

Aufpfropfen von Hexafluorpropylen, HFP, auf Cyclooctan (CO) und Löslichkeitstest mit HFC-134a

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde angewendet mit 2,0g Di-t-Butylperoxid, 60g Cyclooctan und 200g HFP. Die Mischung wurde bei 135°C 12h lang bei autogenem Druck erhitzt. Nach dem Kühlen und Ablassen des nichtumgesetzten HFP war das gewonnene Produkt ein klares zähflüssiges Öl (202,5g). Es wurde bei reduziertem Druck destilliert.

Fraktion #	SP (°C/Torr)	Gewicht (g)	Aussehen
1	46-91/15	6,4	mobile Flüssigkeit
2	85-93/15	15,8	mobile Flüssigkeit
3	84-91/15	10,4	mobile Flüssigkeit
4	93-101/15-4,5	10,8	mobile Flüssigkeit
5	103-108/4,5	11,6	zähfl. Öl
6	65-66/0,08	14,0	zähfl. Öl
7	65-67/0,08	51,9	zähfl. Öl
8	71,5-90,3/0,09	11,1	zähfl. Öl
9	80,1-90,3/0,09	9,2	zähfl. Öl
10	ca. 93/0,09	32,8	zähflüssigeres Öl

Die Elementaranalyse und die magnetischen Protonenresonanzspektre ergaben, daß die Fraktion # 2 annähernd ein HFP/Cyclooctan (CO) enthält; Fraktion # 6 enthält annähernd 1,9HFP/CO und Fraktion # 10 annähernd 3HFP/CO.

Fraktion	Elementaranalyse		(Gew.-Ant. %)	HFP/CO	Molverhältnis
	C	H	F	C ^(c)	NMR ^(d)
2	50,49	5,79	44,36 ^(a)	0,99	1,0
6	41,48	3,48	(55,04) ^(b)	1,89	1,8
10	36,22	2,72	(61,06) ^(b)	3,03	2,9

a) Ermittelt.

b) $100 - (\% C + \% H)$.

c) Errechnet aus % C.

d) Errechnet aus dem magnetischen Protonenresonanzspektrum; relativer Bereich von ca. 4,9 Dublett, geteilt durch den Relativbereich aller Spitzen, geteilt durch 16.

Die viskosen Öle, Fraktion 7 und 10, waren in HFC 134a löslich. Fraktion 8 und 9 wurden nicht getestet, doch wird deren Löslichkeit vorausgesetzt.

Konzentration HFC-134 a	Fr	Mischbarer Bereich	Trübungs bereich
Gew.-Ant. %	#	(°C)	(°C)
30	7	-50 bis 93	-
60	7	-50 bis 93	-
90	7	-50 bis 93	-
30	10	-30 bis 93	-*
60	10	-50 bis 93	-
90	10	-50 bis 93	-

* Schlieren bei ca. -30°C bis 50°C.

Beispiel 7

Aufpfropfen von Hexafluorpropylen, HFP, auf 2,2,4-Trimethylpentan

Eine Mischung von 2,5g Di-t-Butylperoxid, 50g 2,2,4-Trimethylpentan und 200g HFP wurden in einem Druckgefäß bei autogenem Druck 3h lang bei 135°C und danach 12h bei 140°C erwärmt. Das Gefäß wurde auf Außentemperatur gekühlt und die Gaskomponenten abgelassen. Das flüssige Produkt wurde destilliert, wobei 34,7g nichtumgesetztes 2,2,4-Trimethylpentan anfielen. Der Restanteil, 25,6g, war eine Aufpfropfung von etwa 1,9HFP/2,2,4-Trimethylpentan von geringer Viskosität.

Beispiel 8

Aufpfropfen von Perfluorpropylvinylether, PPVE ($\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$), auf n-Dodecan [$\text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{26-x}(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{HO})_x$]

Eine Mischung von 2,0 Di-t-Butylperoxid, 26,6g n-Dodecan und 200g PPVE wurden in einem Druckgefäß 12h lang bei autogenem Druck bei 140°C erhitzt und dann gekühlt. Die flüssigen Produkte aus dem Reaktionsgefäß wurden in zwei Phasen getrennt. Die obere Phase, im wesentlichen n-Dodecan, wurde abgeschieden, und die untere Phase wurde durch Destillation bei einer Blasentemperatur bis 75°C bei ca. 0,08 Torr von den Stoffen mit niedrigem Siedepunkt abgestrippt. Der viskose Restanteil, 140,3g, wurde durch einen Kurzwegdestillierapparat abdestilliert, und die folgenden Fraktionen wurden aufgefangen und ausgewertet.

Fr	Bad-temp.	Druck	Masse	Zusammensetzung (Gew.-Ant. %)		PPVE/DD ^(a)	Molverh.
#	(°C)	(Torr)	(g)	C	H	C ^(b)	NMR ^(c)
1	25–120	0,08	2,72	–	–		
2	120–124	0,08–0,1	7,67	–	–		
3	124–150	0,08–0,1	91,08	30,12	1,86	4,62	4,4
4	150–231	0,08–0,1	30,6	29,60	1,46	4,97	4,4

a) PPVE/DD bezeichnet die Anzahl der PPVE-Aufpfropfungen pro Dodecanmolekül. Diese sind hauptsächlich $\text{CF}_2\text{--CFH--O--}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ -Seitengruppen.

b) PPVE/DD Errechnet aus der Kohlenstoffanalyse.

c) PPVE/DD Errechnet aus dem magnetischen Protonenresonanzspektrum. Visuelle Viskositätszunahmen: Fr. 4, Fr. 3, Fr. 2.

Beispiel 9

Reaktion von Hexafluorpropylen, HFP, und n-Decan

Eine Mischung von 6g t-Butylperoxyperacetat (74 bis 76% in geruchlosen Lösungsbenzinen), 38g n-Decan und 100g HFP wurden 14h lang bei autogenem Druck bei 85°C erhitzt. Die untere Pfropfschicht wog 14,5g und enthielt annähernd 1,6 HFP-Aufpfropfungen pro Decan.

In den folgenden Tafeln II und III sind die Mischbarkeitsdaten von HFC-134a mit kommerziell erhältlichen fluorierten Ölen und mit einigen bekannten Kühleölen aufgeführt. Es ist ersichtlich, daß kein einziges davon vollständig mit HFC-134a in dem Kühlungstemperaturbereich mischbar ist.

Tafel II

Löslichkeit von HFC-134a mit handelsüblichen fluorierten Ölen
(Testbereich 93°C bis –50°C)

Versuch Nr.	Mischbarkeitsbereich (°C) f. genannte Konzentrationen (Gew.-Ant. %) von HFC-134a			
	Schmiermittel	30 %	60 %	90 %
Vergl.-Pr. A	500 SUS-Misch., Halogen Kohlenwasserst. 700/95-6,7/93,3 Gew. Ant. % (a)	93 bis 8	93 bis 7	93 bis –4
Vergl.-Pr. B	150 SUS Krytox® GPL- Mischung (b, c)	93 bis 0	93 bis 10	93 bis 20
Vergl.-Pr. C	480 SUS, Krytox® GPL- Mischung (b, c)	93 bis 10	93 bis 20	93 bis 20
Vergl.-Pr. D	417 SUS, Fomblin®y 25/5 (b, d)	93 bis 5	93 bis 15	93 bis 15
Vergl.-Pr. E	417 SUS Fomblin® Z-15 (b, d)	93 bis 5	93 bis 28	75 bis 28
Vergl.-Pr. F	300 SUS Demnum® S-65 (b, d)	93 bis 15	93 bis 22	93 bis 22

a – Polychlortrifluorethylenöl. Ein Produkt von Halocarbon Products Corporation.

b – Ein perfluoriertes Polyalkyletheröl.

c – Ein Produkt von E. I. du Pont de Nemours and Co.

d – Ein Produkt von Montefluos, eine Abteilung der Montedison-Gruppe.

y – Ein Produkt von Daikin Industries Ltd.

Tafel III
Löslichkeit von HFC-134 a mit verschiedenen erhältlichen Kühleölen

Versuch Nr.	Mischbarer Bereich (°C) f. genannte Konzentrationen (Gew.-Ant. i. %) von HFC-134 a im Schmiermittel			
	Vers. m. Dipentaerythritol Fettsäureester (c)	30 %	60 %	90 %
Vergl.-Pr. G	240 SUS	-50*	-4*	40*
Vergl.-Pr. H	290 SUS	-44*	-17*	70*
	Vers. m. PEG-Fettsäureestern (d)			
Vergl.-Pr. I	144 SUS	-21*	54 (a)	54 (a)
Vergl.-Pr. J	620 SUS	-4*	4*	70*
Vergl.-Pr. K	830 SUS	-6*	70*	70*
	Naphthenische Öle (e)			
Vergl.-Pr. L	Suniso® 5 GS (500 SUS, 38 % aromatisch)	54 (a)	54 (a)	54 (a)
Vergl.-Pr. M	Witco 500 (500 SUS)	54 (a)	54 (a)	54 (a)
Vergl.-Pr. N	Vers. m. Öl (520 SUS, 47 % aromatisch)	54 (a)	54 (a)	54 (a)
Vergl.-Pr. O	Vers. m. Öl (529 SUS, 75 % aromatisch)	54 (a)	54 (a)	54 (a)
	Paraffinöl (f)			
Vergl.-Pr. P	BVM-100 N (500 SUS)	54 (a)	54 (a)	54 (a)
	Alkylbenzole			
Vergl.-Pr. Q	Zerol 300 (300 SUS) (g)	54 (a)	54 (a)	54 (a)
Vergl.-Pr. R	DN 600 (125 SUS) (h)	54 (a)	54 (a)	54 (a)
Vergl.-Pr. S	Atmos HAB 15 F (78 SUS) (i)	55*	unlös. (b)	unlös. (b)
	Silikonöle			
Vergl.-Pr. T, U, V	L-45 Öl (163, 231 & 462 SUS) (j)	unlös. (b)	unl. (b)	unl. (b)

* – Löslich bei und über der genannten Temperatur.

a – Möglicherweise löslich etwas über genannter Temperatur.

b – Völlig unlöslich von 93°C bis -50°C.

c – Hercules.

d – CPI Engineering.

e – Witco Chemical Company.

f – BVM Associates.

g – Shrieve Chemical Company.

h – Conoco.

i – Nippon Oil KK.

j – Union Carbide.

Beispiel 10

Aufpfropfen von Hexafluorpropylen, HFP, auf Mineralöle

Dieses Beispiel veranschaulicht die Modifizierung von handelsüblichem Kohlenwasserstofföl durch Aufpfropfen mit HPF, um C_3F_8 H-Seitengruppen einzuführen. Mineralöle sind flüssige Kohlenwasserstoffe (gewöhnlich Alkane), die 15 bis 20 C-Atome besitzen (wie im US-DISPENSATORIUM, 27. Auflage, S. 755 dargelegt). Die Viskosität erhöht sich mit der Zahl der C-Atome.

Verfahren:

Ein Gemisch von 50 g Mineralöl* mit einer Viskosität von 394 S. U. S. bei 100 °F (37,8°C), 4,2 g Di-t-Butylperoxid und 200 g Hexafluorpropylen (HFP) wurden nacheinander bei autogenem Druck bei 135°C 4 h lang und bei 140°C 12 h lang erhitzt. Die Mischung wurde gekühlt und das nichtumgesetzte HFP abgelassen. Der Reaktorinhalt, eine heterogene Mischung von Aufpfropfungen und nichtumgesetztem Mineralöl, wurde mit einem 200-ml-Acetonspülmittel des Reaktors kombiniert, das ebenfalls heterogen war.

Die HFP/Mineralöl-Aufpfropfungen wurden von dem nichtumgesetzten Mineralöl durch extraktive Verfahren getrennt.

Die Reaktionsmischung wurde zusätzlich mit ca. 200 ml Aceton gestreckt und die Schichten getrennt. Die untere Schicht wurde mit 50 ml Aceton gespült und im Vakuum (100°C bei ca. 25 Torr) eingedickt, was 17,09 g eines farblosen Öls, A, ergab, das ein infrarotes Spektrum aufwies, das mit dem Ausgangsmineralöl identisch war.

Die obere blaßgelbe Schicht wurde im Vakuum, wie oben, eingedickt, so daß ein heterogenes blaßgelbes Öl entstand, das entsprechend dem Infrarotspektrum noch nichtumgesetztes Mineralöl enthielt. Eine weitere Reinigung wurde durch Extrahieren des Gemisches mit 100 ml Octan und durch Trennen der Schichten vorgenommen. Die untere Schicht wurde weiter extrahiert mit 25 ml Octan, und die Octanextrakte wurden kombiniert.

Die untere Schicht wurde von Octan durch Eindicken im Vakuum (100°C bei ca. 25 Torr) befreit, so daß ein sehr zähflüssiges gelbes Öl, B, (17,88 g), entstand, das nach der Infrarotspektalanalyse im wesentlichen frei von Mineralöl war.

Durch die Fluoranalyse wurden 46,39 % F festgestellt, was davon zeugte, daß das Öl B ca. 61 Gew.-% HFP-Aufpfropfungen enthielt.

* Nujol Extra-Schweröl, hergestellt von Plough, Inc.

Das Öl B kann in Öle mit für Kühle geeigneten Viskositäten dadurch umgewandelt werden, daß es mit Ölen niedrigerer Viskosität gemischt wird, wie in den vorherigen Beispielen beschrieben wurde, z. B. HFP/Octan-Aufpfropfungen, wie in Beispiel 5 mit einer Viskosität von 116 S. U. S. bei 100 °F (37,8°C).

Mischung	Öl B Gew.-Ant. %	HFP/Octan-Öl Gew.-Ant. %	Viskosität S. U. S. bei 100 °F
I	55	45	1 719–1 556
II	30	70	413

Die Eindickung der Octanextrakte ergibt erneut eine heterogene Mischung von Ölen (35,13 g), die teilweise durch Abschleudern abgeschieden werden können. Die obere Schicht, ca. 19,3 g, ist Mineralöl, das mit einigen HFP/Mineralöl-Aufpfropfungen kontaminiert ist, und die untere Schicht (ca. 14,8 g) besteht hauptsächlich aus HFP/Mineralölaufpfropfungen, C, die mit etwas Mineralöl kontaminiert sind. Das Öl C besaß eine Viskosität von ca. 400 S. U. S. bei 100 °F (37,8°C) und enthielt 36,92 % F.