



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106520287 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(21)申请号 201610908876.5

(22)申请日 2016.10.18

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

(72)发明人 欧阳睿熙 李健 魏文红 李春秀

赵玉贞 田忠利

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

C10M 169/04(2006.01)

C10N 40/30(2006.01)

C10N 30/08(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

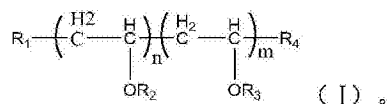
权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种冷冻机油及其应用

(57)摘要

本发明提供了一种冷冻机油,按重量百分比计,包括:混醚90%~95%;抗氧化剂0.3%~2.0%;金属钝化剂0.5%~2%;防锈防腐剂0.5%~1.0%;极压抗磨剂0.5%~5.0%;抗泡剂0.1%~0.2%;上述各组分总量为100%;所述混醚具有式(I)所示结构式;其中,R₁、R₂、R₃、R₄独立的选自C1~12烷基;0<n<20;0<m<20。本发明制备的冷冻机油使用温度为-50~150℃,耐高、低温性能优越,与制冷剂R32的相容性能够达到-30℃,即-30℃以上能完全互溶,其优良的润滑性能和极压抗磨性能,保证空调系统的正常运行。



1. 一种冷冻机油,其特征在于,按重量百分比计,包括:

混醚90%~95%;

抗氧化剂0.3%~2.0%;

金属钝化剂0.5%~2%;

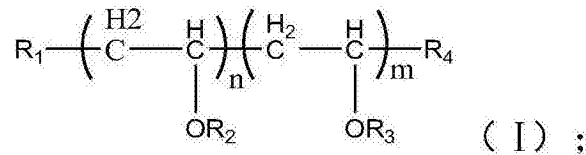
防锈防腐剂0.5%~1.0%;

极压抗磨剂0.5%~5.0%;

抗泡剂0.1%~0.2%;

上述各组分总量为100%;

所述混醚具有式(I)所示结构式:



其中,R₁、R₂、R₃、R₄独立的选自C1~12烷基;

0<n<20;0<m<20。

2. 根据权利要求1所述的冷冻机油,其特征在于,按重量百分比计,包括:

混醚93%~95%;

抗氧化剂0.3%~1.0%;

金属钝化剂0.5%~1%;

防锈防腐剂0.5%~1.0%;

极压抗磨剂3%~5.0%;

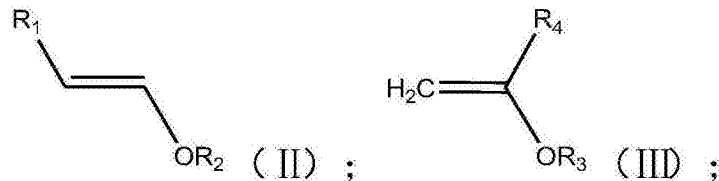
抗泡剂0.1%~0.2%;

上述各组分总量为100%。

3. 根据权利要求1所述的冷冻机油,其特征在于,所述混醚是多个式(I)所示化合物的混合物。

4. 根据权利要求1所述的冷冻机油,其特征在于,所述混醚通过以下方法制备:

式(II)所示烯烃化合物和式(III)所示烯烃化合物进行聚合反应;



其中,R₁、R₂、R₃、R₄独立的选自C1~12烷基;

0<n<20;0<m<20。

5. 根据权利要求1所述的冷冻机油,其特征在于,所述抗氧化剂为有机酚类化合物,胺类化合物,硫氮型复合物和有机硒化物中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的冷冻机油,其特征在于,所述金属钝化剂为苯三唑衍生物,噻二唑衍生物和有机胺类化合物中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的冷冻机油,其特征在于,所述防锈防腐剂为磺酸盐、脂肪酸、脂肪酸衍生物和复合磷酸酯类化合物中的一种或几种。

8. 根据权利要求1所述的冷冻机油,其特征在于,所述极压抗磨剂为有机氯化物和有机硫化物中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的冷冻机油,其特征在于,所述抗泡剂为硅型抗泡剂。

10. 权利要求1~9任一项所述的冷冻机油作为R32制冷剂的冷冻机油的应用。

一种冷冻机油及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑油技术领域,尤其涉及一种冷冻机油及其应用。

背景技术

[0002] 制冷剂又称制冷工质,是在制冷系统中不断循环并通过其本身的状态变化以实现制冷的工作物质。其性质直接关系到制冷装置的制冷效果、经济性、安全性及运行管理。

[0003] 目前常用的制冷剂有氟里昂、氨、溴化锂、氯甲烷等。但上述传统制冷剂存在着破坏环境,易爆或有毒的缺陷,应用受到一定限制。

[0004] R32,化学名为二氟甲烷,分子式 CH_2F_2 ,其为不爆炸、无毒、可燃,安全的新型制冷剂。R32的节能、绿色、不伤害臭氧层等优良特性使其成为现代冷媒的新星之一,R32制冷剂破坏臭氧潜能值ODP为0,全球变暖系数值GWP为675,工作压力与R410A基本相当;且在相同制冷量下,R32充注量仅为R22的三分之二左右;目前,与R32相关的设备类产品研究和应用工作已在国内制冷空调领域的不同企业科研院所中展开,并且如格力等空调企业也已经有相关应用。

[0005] 但是由于R32特殊的分子构造,传统的冷冻机油与R32的相容性存在问题,目前为止,没有适用于R32的冷冻机油。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种冷冻机油及其应用,制备的冷冻机油与制冷剂R32具有良好的相容性。

[0007] 本发明提供了一种冷冻机油,按重量百分比计,包括:

[0008] 混醚 90%~95%;

[0009] 抗氧剂 0.3%~2.0%;

[0010] 金属钝化剂 0.5%~2%;

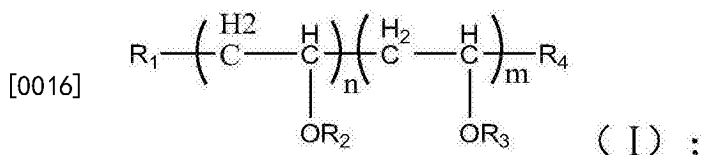
[0011] 防锈防腐剂 0.5%~1.0%;

[0012] 极压抗磨剂 0.5%~5.0%;

[0013] 抗泡剂 0.1%~0.2%;

[0014] 上述各组分总量为100%;

[0015] 所述混醚具有式(I)所示结构式:



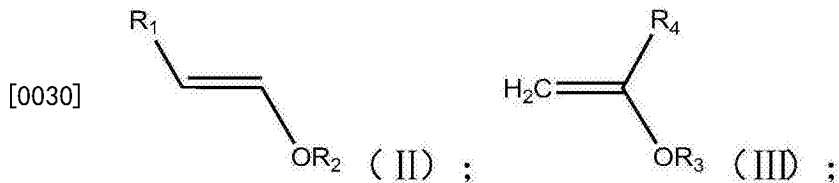
[0017] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自C1~12烷基;

[0018] $0 < n < 20$; $0 < m < 20$ 。

[0019] 优选的,所述冷冻机油,按重量百分比计,包括:

[0020] 混醚 93%~95%;

- [0021] 抗氧剂 0.3%~1.0%；
 [0022] 金属钝化剂 0.5%~1%；
 [0023] 防锈防腐剂 0.5%~1.0%；
 [0024] 极压抗磨剂 3%~5.0%；
 [0025] 抗泡剂 0.1%~0.2%；
 [0026] 上述各组分总量为100%。
 [0027] 优选的,所述混醚是多个式(I)所示化合物的混合物。
 [0028] 优选的,所述混醚通过以下方法制备:
 [0029] 式(II)所示烯烃化合物和式(III)所示烯烃化合物进行聚合反应;



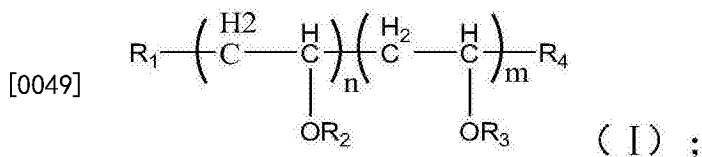
- [0031] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自C1~12烷基;
 [0032] $0 < n < 20$; $0 < m < 20$ 。
 [0033] 优选的,所述抗氧剂为有机酚类化合物,胺类化合物,硫氮型复合物和有机硒化物中的一种或几种。
 [0034] 优选的,所述金属钝化剂为苯三唑衍生物,噻二唑衍生物和有机胺类化合物中的一种或几种。
 [0035] 优选的,所述防锈防腐剂为磺酸盐、脂肪酸、脂肪酸衍生物和复合磷酸酯类化合物中的一种或几种。
 [0036] 优选的,所述极压抗磨剂为有机氯化物和有机硫化物中的一种或几种。
 [0037] 优选的,所述抗泡剂为硅型抗泡剂。
 [0038] 本发明还提供了上述冷冻机油作为R32制冷剂的冷冻机油的应用。
 [0039] 与现有技术相比,本发明提供了一种冷冻机油,按重量百分比计,包括:混醚90%~95%;抗氧剂0.3%~2.0%;金属钝化剂0.5%~2%;防锈防腐剂0.5%~1.0%;极压抗磨剂0.5%~5.0%;抗泡剂0.1%~0.2%;上述各组分总量为100%;所述混醚具有式(I)所示结构式;其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自C1~12烷基; $0 < n < 20$; $0 < m < 20$ 。本发明制备的冷冻机油使用温度为-50~150℃,耐高、低温性能优越,与制冷剂R32的相容性能够达到-30℃,即-30℃以上能完全互溶,其优良的润滑性能和极压抗磨性能,保证空调系统的正常运行。

具体实施方式

- [0040] 本发明提供了一种冷冻机油,按重量百分比计,包括:
 [0041] 混醚 90%~95%;
 [0042] 抗氧剂 0.3%~2.0%;
 [0043] 金属钝化剂 0.5%~2%;
 [0044] 防锈防腐剂 0.5%~1.0%;
 [0045] 极压抗磨剂 0.5%~5.0%;
 [0046] 抗泡剂 0.1%~0.2%;

[0047] 上述各组分总量为100%；

[0048] 所述混醚具有式(I)所示结构式：



[0050] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的选自C1~12烷基；

[0051] $0 < n < 20$; $0 < m < 20$ 。

[0052] 本发明制备的冷冻机油使用温度为-50~150℃,耐高、低温性能优越,与制冷剂R32的相容性能达到-30℃,即-30℃以上能完全互溶,其优良的润滑性能和极压抗磨性能,保证空调系统的正常运行。

[0053] 本发明提供的冷冻机油包括：

[0054] 混醚,所述混醚优选为式(I)所示结构式,其中,

[0055] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的优选为C1~12烷基,更优选为C1~5烷基,所述烷基可以为直链烷基或支链烷基。

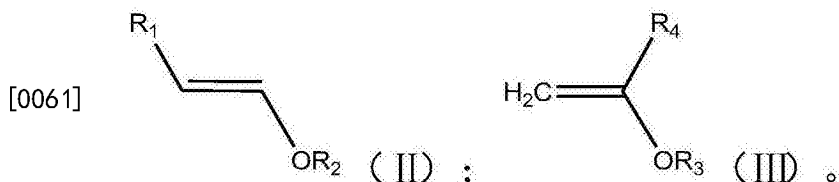
[0056] 优选的, $0 < n < 20$,更优选的, $0 < n < 10$ 。

[0057] 优选的, $0 < m < 20$,更优选的, $0 < m < 10$ 。

[0058] 本发明优选的,所述混醚是多个式(I)所示化合物的混合物,各化合物结构不同。即各化合物的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 不完全相同。

[0059] 本发明优选的,所述混醚通过以下方法制备：

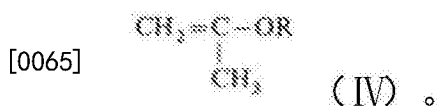
[0060] 式(II)所示烯烃化合物和式(III)所示烯烃化合物进行聚合反应；



[0062] 上述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 的范围同上,在此不再赘述。

[0063] 上述聚合反应优选在固体酸催化下进行。本发明对所述固体酸并无特殊限定,可以为本领域技术人员熟知的固体酸。本发明优选为磷钨酸。

[0064] 在本发明的某些具体实施例中,所述混醚由甲基-1-丙烯基醚和式(IV)所示化合物聚合制备得到。



[0066] 其中,R优选为乙基,丙基,异丙基,丁基,异丁基,戊基,异戊基或新戊基。

[0067] 其中,式(IV)所示化合物表示反应原料的通式,即反应时,可添加1种以上的式(IV)所示化合物,如在本发明的某些具体实施例中,反应原料包括：

[0068] 1-甲基乙烯基乙醚,1-甲基乙烯基丙醚,1-甲基乙烯基正丁醚和1-甲基乙烯基正戊醚中的任意一种或几种,以及甲基-1-丙烯基醚。

[0069] 制备得到的混醚化合物中,包括多种聚合物结构。

[0070] 所述混醚的含量优选为90%~95%,更优选为93%~95%,在本发明的某些具体

实施例中,所述含量为90%,93%或95%。

[0071] 本发明提供的冷冻机油还包括:

[0072] 抗氧剂,所述抗氧剂优选为有机酚类化合物,胺类化合物,硫氮型化合物和有机硒化合物中的一种或几种,在本发明的某些具体实施例中,所述抗氧剂为对苯二酚。

[0073] 所述抗氧剂的含量优选为0.3%~2.0%,更优选为0.3%~1.0%。在本发明的某些具体实施例中,所述含量为0.5%、1.5%或2%。

[0074] 金属钝化剂,所述金属钝化剂优选为苯三唑衍生物,噻二唑衍生物和有机胺类化合物中的一种或几种。在本发明的某些具体实施例中,所述金属钝化剂为噻二唑多硫化物。

[0075] 所述金属钝化剂的含量优选为0.5%~2%,更优选为0.5%~1%。在本发明的某些具体实施例中,所述含量为0.5%、1%或1.9%。

[0076] 防锈防腐剂,所述防锈防腐剂优选为磺酸盐、脂肪酸、脂肪酸衍生物和复合磷酸酯类化合物中的一种或几种,在本发明的某些具体实施例中,所述防锈防腐剂为苯骈三氮唑或石油磺酸钡盐。

[0077] 所述防锈防腐剂的含量优选为0.5%~1.0%,更优选为0.7%~1.0%。在本发明的某些具体实施例中,所述含量为0.5%或1%。

[0078] 极压抗磨剂,所述极压抗磨剂优选为磷酸酯类、有机氯化物和有机硫化物中的一种或几种,在本发明的某些具体实施例中,所述极压抗磨剂为磷酸三甲酚酯。

[0079] 所述极压抗磨剂的含量优选为0.5%~5.0%,在本发明的某些具体实施例中,所述含量为2.8%,4%或5%。

[0080] 抗泡剂,所述抗泡剂优选为硅型抗泡剂,在本发明的某些具体实施例中,所述抗泡剂为氟硅抗泡剂。

[0081] 所述抗泡剂的含量优选为0.1%~0.2%。在本发明的某些具体实施例中,所述含量为0.1%或0.2%。

[0082] 上述各组分含量总和为100%。

[0083] 本发明以混醚为原料制备冷冻机油,配以特定的添加剂以及特定含量,制备的冷冻机油与R32制冷剂具有优异的相容性。

[0084] 本发明对上述冷冻机油的制备方法并无特殊限定,可以为本领域技术人员公知的冷冻机油的制备方法,本发明优选的,将抗氧剂、金属钝化剂、防锈防腐剂、极压抗磨剂、抗泡剂依次或同时加入基础油中,搅拌均匀,得到所述冷冻机油。

[0085] 本发明还提供了上述冷冻机油作为R32制冷剂的冷冻机油的应用。

[0086] 本发明制备的上述冷冻机油特别适用于装有R32制冷剂的制冷系统的润滑,同时兼顾了高低温性能、润滑性能和极压抗磨性能等,可应用于制冷压缩机生产过程中对冷冻机油的装填,也可用于日常空调机冷冻机油的添加与更换。

[0087] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的冷冻机油及其应用进行详细描述。

[0088] 混醚的制备

[0089] 以1-甲基乙烯基乙醚和甲基-1-丙烯基醚(摩尔比1:1)为原料,在磷钨酸催化下进行聚合反应,得到混醚,记为混醚1。

[0090] 以1-甲基乙烯基乙醚,1-甲基乙烯基丙醚和甲基-1-丙烯基醚(摩尔比1:1:1)为原

料,在磷钨酸催化下进行聚合反应,得到混醚,记为混醚2。

[0091] 以1-甲基乙烯基乙醚,1-甲基乙烯基丙醚和甲基-1-丙烯基醚(摩尔比2:1:1)为原
料,在磷钨酸催化下进行聚合反应,得到混醚,记为混醚3。

[0092] 实施例1

[0093] 按照重量百分比计,组分如下:

[0094] 混醚1:90%

[0095] 酚类抗氧化剂对苯二酚:2%

[0096] 噻二唑多硫化物金属钝化剂:1.9%

[0097] 石油磺酸钡盐防锈剂:1%

[0098] 磷酸三甲酚酯极压抗磨剂:5%

[0099] 氟硅抗泡剂:0.1%。

[0100] 对上述冷冻机油进行性能检测,结果见表1:

[0101] 表1实施例1制备的冷冻机油性能检测

	分析项目		试验方法
[0102]	运动黏度(100°C)mm ² /s	6.93	GB/T 265
	运动黏度(40°C)mm ² /s	65.14	GB/T 265
	粘度指数(40°C)	39	GB/T1995
[0103]	闪点(开口)°C	197	GB/T 267
	倾点°C	-27	GB/T 3535
	腐蚀(T2铜片, 100°C, 3h)/ 级	1b	GB/T 5096
	酸值, mgKOH/g	0.00	GB/T 7304
	水含量(质量分数), ug/g	207	GB/T 11133
	击穿电压, KV	40	GB/T 507
	四球实验 最大无卡咬负荷 PB, N 烧结负荷 PD,N	618 1570	GB/T 3142
	冷冻机油与制冷剂 R32 相容性试验法(10%油分 率)	-30°C	SH/T 0699

[0104] 实施例2

[0105] 按照重量百分比计,组分如下:

[0106] 混醚2:93%

[0107] 酚类抗氧化剂对苯二酚:1.5%

[0108] 噻二唑多硫化物金属钝化剂:0.5%

[0109] 石油磺酸钡盐防锈剂:1%

[0110] 磷酸三甲酚酯极压抗磨剂:4%

- [0111] 氟硅抗泡剂:0.1%。
 [0112] 对上述冷冻机油进行性能检测,结果见表2:
 [0113] 表2实施例2制备的冷冻机油性能检测

分析项目		试验方法
运动黏度(100℃)mm ² /s	7.02	GB/T 265
运动黏度(40℃)mm ² /s	66.18	GB/T 265
粘度指数(40℃)	41	GB/T1995
闪点(开口)℃	189	GB/T 267
倾点℃	-28	GB/T 3535
腐蚀(T2铜片, 100℃, 3h)/级	1b	GB/T 5096
酸值, mgKOH/g	0.01	GB/T 7304
水含量(质量分数), ug/g	187	GB/T 11133
击穿电压, KV	40	GB/T 507

[0114]

四球实验 最大无卡咬负荷 PB, N 烧结负荷 PD,N	618 1570	GB/T 3142
冷冻机油与制冷剂 R32 相容性试验法(10%油分率)	-33℃	SH/T 0699

[0115]

- [0116] 实施例3
 [0117] 按照重量百分比计,组分如下:
 [0118] 混醚3:95%
 [0119] 酚类抗氧化剂对苯二酚:0.5%
 [0120] 噻二唑多硫化物金属钝化剂:1%
 [0121] 石油磺酸钡盐防锈剂:0.5%
 [0122] 磷酸三甲酚酯极压抗磨剂:2.8%
 [0123] 氟硅抗泡剂:0.2%。
 [0124] 对上述冷冻机油进行性能检测,结果见表3:
 [0125] 表3实施例3制备的冷冻机油性能检测

分析项目		试验方法
运动黏度(100℃)mm ² /s	6.99	GB/T 265
运动黏度(40℃)mm ² /s	65.88	GB/T 265
粘度指数	41	GB/T1995
闪点(开口)℃	187	GB/T 267
倾点℃	-29	GB/T 3535
腐蚀(T2 铜片, 100℃, 3h)/ 级	1b	GB/T 5096
[0126] 酸值, mgKOH/g	0.00	GB/T 7304
水含量(质量分数), ug/g	200	GB/T 11133
击穿电压, KV	40	GB/T 507
四球实验 最大无卡咬负荷 PB, N 烧结负荷 PD,N	618 1570	GB/T 3142
冷冻机油与制冷剂 R32 相容性试验法(10%油分 率)	-36℃	SH/T 0699

[0127] 比较例1

[0128] 按照重量百分比计,组分如下:

[0129] 聚乙烯醚合成油:95%

[0130] 酚类抗氧剂对苯二酚:0.5%

[0131] 噻二唑多硫化物金属钝化剂:1%

[0132] 石油磺酸钡盐防锈剂:0.5%

[0133] 磷酸三甲酚酯极压抗磨剂:2.8%

[0134] 氟硅抗泡剂:0.2%。

[0135] 对上述冷冻机油进行性能检测,结果见表4:

[0136] 表4比较例1制备的冷冻机油性能检测

分析项目		试验方法
运动黏度(100°C)mm ² /s	7.67	GB/T 265
运动黏度(40°C)mm ² /s	64.20	GB/T 265
粘度指数	77	GB/T1995
闪点(开口)°C	181	GB/T 267
倾点°C	-30	GB/T 3535
腐蚀(T2 铜片, 100°C, 3h)/级	1b	GB/T 5096
[0137] 酸值, mgKOH/g	-0.01	GB/T 7304
水含量(质量分数), ug/g	533	GB/T 11133
击穿电压, KV	56	GB/T 507
四球实验 最大无卡咬负荷 PB, N 烧结负荷 PD,N	834 1570	GB/T 3142
冷冻机油与制冷剂 R32 相容性试验法(10%油分率)	-10°C	SH/T 0699

[0138] 由上述实施例及比较例可知,本发明制备的冷冻机油特别适用于装有R32制冷剂的制冷系统的润滑,同时兼顾了高低温性能、润滑性能和极压抗磨性能等。

[0139] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。