



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 123**

51 Int. Cl.:
C10M 169/04 (2006.01)
C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02795046 .8**
96 Fecha de presentación : **24.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1461404**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2004**

54 Título: **Refrigerante para equipos frigoríficos y de climatización de dióxido de carbono.**

30 Prioridad: **29.12.2001 DE 101 64 056**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.04.2011

73 Titular/es: **FUCHS PETROLUB AG.**
Friesenheimer Strasse 17
68169 Mannheim, DE

72 Inventor/es: **Fahl, Jörg y**
Braun, Jürgen

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 356 123 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 356 123 T3

DESCRIPCIÓN

Refrigerante para equipos frigoríficos y de climatización de dióxido de carbono.

5 La presente invención comprende composiciones de refrigerantes que contienen lubricantes aditivados sobre la base de polialquilenglicoles y/o ésteres de neopentilpoliol, adecuadas para la lubricación de máquinas frigoríficas, instalaciones de climatización, bombas de calor e instalaciones similares, accionadas con dióxido de carbono como medio refrigerante.

10 El dióxido de carbono ya ha sido utilizado como refrigerante en los inicios de la técnica de refrigeración. Por ejemplo, la empresa Linde ya en el año 1881 fabricaba la primera máquina de refrigeración por compresión, utilizando dióxido de carbono como medio refrigerante. Aún a mediados de este siglo, el dióxido de carbono se utilizó predominantemente en instalaciones de refrigeración de buques de proceso subcrítico. Como lubricante se utilizaba la glicerina. Posteriormente, con la introducción del medio refrigerante de hidrocarburos de cloro y flúor, ya casi no se
15 utilizaba dióxido de carbono.

En la actualidad, en las instalaciones de climatización se utiliza, principalmente, el hidrocarburo de flúor halogenado R134a y en las instalaciones de refrigeración de bajas temperaturas, mezclas refrigerantes, por ejemplo, R404A. En los últimos años se ha vuelto a considerar de manera intensiva la utilización del medio refrigerante conocido, el dióxido de carbono (R744). Como lubricante de sistemas de refrigeración de vehículos ya se han propuesto los polialquilenglicoles (PAG) (véase, por ejemplo, "Polyalkylenether-Schmierstoffe für CO₂-Pkw-Klima- Systeme" (Lubricantes de éteres de polialquileo para sistemas de climatización de vehículos con CO₂), J. Fahl, E. Weidner, en Luft- und Kälte-
20 technik 36 (Técnica de ventilación y refrigeración) (2000) 10, pág. 478-481, ISSN 0945-0459). Para la utilización en sistemas de refrigeración a bajas temperaturas con CO₂ se han propuesto los poliesteroles (véase, por ejemplo, "Esteröle für CO₂-Kälte-und Klimasysteme" (Aceites estéricos para sistemas de refrigeración y climatización) 53 (2000) 11, pág. 38-45, ISSN 0343-2246).

Las ventajas del material de trabajo natural, dióxido de carbono (CO₂) pueden ser aprovechadas en un proceso cíclico transcrito, sin embargo, se presentan presiones de servicio mucho más elevadas que las que corresponden al estado actual de la técnica. En dicho circuito el medio de trabajo se encuentra tanto en estado subcrítico como así también en estado supercrítico y se presenta una problemática de lubricación hasta ahora desconocida. Por un lado, se debe dar una miscibilidad prácticamente completa entre aceite lubricante y CO₂, también a temperaturas de hasta por debajo de -40°C; por otro lado, bajo la influencia de CO₂ se deben garantizar características de lubricación y estabilidad a presiones de hasta 150 bar y temperaturas de hasta 220°C. Especialmente en instalaciones de climatización, el aceite lubricante está sujeto a esfuerzos mecánicos y térmicos extremos. Las dificultades tribológicas se presentan en
35 compresores de prueba de las más diversas construcciones.

Se cree que el motivo principal de las fallas de los compresores se encuentra en la solubilidad comparativamente elevada del CO₂ en el aceite lubricante y los efectos de disolución y desgasificación resultantes. Las primeras investigaciones prácticas en compresores de émbolo de accionamiento subcrítico demostraron que pese a respetar la viscosidad mínima requerida de la mezcla a través de la influencia de CO₂ se presentan señales de desgaste que se deben a fricción de la mezcla y falta de lubricación. En los primeros compresores prototipo de sistemas de climatización de vehículos de accionamiento transcrito se observaron problemas de lubricación con los aceites de ésteres de neopentilpoliol (POE) o polialquilenglicol (PAG) usuales en el mercado.

Sólo los aceites de determinados compuestos químicos presentan las características requeridas, por ejemplo, un comportamiento de flujo de refrigeración correspondientemente bueno, como así también un comportamiento de solubilidad favorable con CO₂. Las investigaciones demostraron que las características físicas y las interacciones de diferentes aceites base con CO₂ sobrecrítico y supercrítico dependen en gran medida de su conformación química. Los aceites minerales prácticamente no pueden mezclarse con CO₂ y demostraron ser poco adecuados, en lo que respecta a la estabilidad a alta temperatura, relativamente moderada, en comparación con los aceites sintéticos. Sobre todo debido a su comportamiento de fases inadecuado y la densidad comparativamente baja, tanto los aceites de hidrocrackeo, los compuestos alquiloaromáticos y las polialfaolefinas (PAO) se clasifican como inadecuados para la utilización en sistemas con acumulador del lado de la presión de aspiración.

Debido al rendimiento volumétrico de refrigeración comparativamente elevado del CO₂ y de la eficiencia elevada, los compresores de refrigeración para dióxido de carbono pueden ser fabricados de menor tamaño. Esto requiere una muy buena capacidad de carga del lubricante en el rango correspondiente de temperaturas.

Por experiencia, se sabe que los polialquilenglicoles poseen excelentes características de fricción. La buena absorción en superficies de metal puede deberse al carácter polar. Debido a la elevada actividad superficial y la baja dependencia de presión de viscosidad se obtienen coeficientes de fricción bajos.

En las áreas de contacto tribológicas, bajo la influencia de CO₂, existen condiciones especiales. Sobre todo en el momento de la puesta en marcha y el apagado se presentan efectos muy condicionados por la solubilidad, que impiden la formación de una película de lubricación suficiente, de modo que se hacen posibles los desgastes de la ranura de lubricación como consecuencia del medio refrigerante disuelto, provocados, entre otros, por la compensación de presión y las modificaciones de la tensión superficial que se inician. Las mediciones de desgaste en los compresores

ES 2 356 123 T3

prototipo de diferente ejecución constructiva demostraron, sin embargo, que los efectos de disolución y desgasificación sólo se pueden compensar limitadamente, utilizando aceites de una correspondiente elevada viscosidad. A su vez, no siempre se garantiza una reconducción suficiente del aceite desde el aparato evaporador. Además, las investigaciones con compresores de émbolo de accionamiento subcrítico demuestran que a pesar de una viscosidad suficiente de la mezcla se encuentra una carga inusualmente elevada en la zona de la fricción de la mezcla. Dado que en los sistemas prácticos tribotécnicos en general se presenta una superposición de los diferentes mecanismos de desgaste, el comportamiento de desgaste no se puede estimar teóricamente, sino que sólo debe ser determinado de manera experimental a través de diferentes pruebas de desgaste.

Desde el punto de vista puramente tribológico, en el aceite de la máquina de refrigeración, en lo posible se debe disolver sólo poco CO₂ en aceite. Por otro lado, para la reconducción del aceite y el paso de calor en el circuito de refrigeración se requiere de una buena miscibilidad.

La presente invención se basa, con ello, en el problema existente para aditar de manera adecuada los lubricantes para medios refrigerantes de dióxido de carbono, para que la mezcla de dióxido de carbono y lubricante satisfagan, además de los requisitos mencionados anteriormente, las siguientes exigencias:

- muy buenas características de lubricación y una elevada capacidad de carga
- las mejores características de funcionamiento en emergencia
- excelente estabilidad química y térmica

Para las condiciones de carga de alto peso en los compresores de refrigeración de CO₂ el especialista cuenta con la utilización de aditivos usuales conocidos de protección contra el desgaste y/o aditivos de alta presión. Los aditivos de protección contra desgaste utilizados usualmente en la zona de lubricación se basan en compuestos metalorgánicos, como compuestos de zinc/fósforo o zinc/azufre, por ejemplo, ditiofosfato de zinc (ZDTP). Por el contrario, las sustancias activas usuales no contienen elementos metálicos y son, por ejemplo, mono y polisulfuros orgánicos, ácidos grasos saturados e insaturados, ésteres de ácidos grasos naturales y sintéticos, así como alcoholes primarios y secundarios. Se han propuesto aditivos de alta presión que contienen fósforo para las composiciones de refrigerantes que contienen dióxido de carbono, en las memorias EP-A-1008643, EP-A-1063279 y WO-A-0148127 (igual a EP-A-1243639).

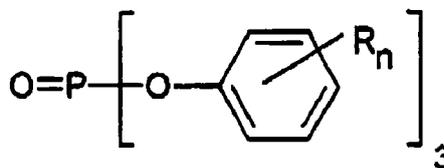
Sorprendentemente, han demostrado ser adecuados para resolver el problema mencionado determinados aditivos y combinaciones de aceites base:

Composiciones de refrigerantes para máquinas frigoríficas, bombas de calor e instalaciones similares, así como instalaciones de climatización, que contienen

(A) dióxido de carbono como medio refrigerante, en donde el medio refrigerante consisten, preferentemente, exclusivamente en dióxido de carbono,

(B) polialquilenglicol y/o un éster de neopentilpoliol como lubricantes y

(C) 0,1 a 3% en peso, en relación al lubricante, de un éster de fosfato de la siguiente estructura:



en donde:

R es igual o diferente para cada uno de los tres radicales fenilo y, para cada n, representa H o uno o múltiples radicales hidrocarburo C₁-C₆, y

n es igual o diferente para cada uno de los tres radicales fenilo, representa un número entero de 1 a 5, preferentemente, 1, 2 o 3, con la indicación de que al menos para uno, preferentemente, para dos de los tres radicales fenilo, de modo especialmente preferido, para todos los radicales fenilo,

R sea t-butilo (T=terc) y/o isopropilo.

ES 2 356 123 T3

Los modos de ejecución preferidos de la composición de refrigerante mencionada son objeto de las subreivindicaciones o se describen a continuación. El objeto de las reivindicaciones 16 a 19 es la utilización de las composiciones de refrigerantes.

5 *Aditivos*

10 El fosfato de tricresilo, el éster de fosfato conocido, utilizado como aditivo lubricante, no es objeto de la invención (véase tablas 2 y 3, y allí, los ejemplos de comparación). El fosfato de tricresilo es una mezcla de fosfatos orto, para o metasustituídos en el anillo fenilo.

Los ésteres de fosfato utilizados acorde a la invención se implementan en, 0,1 a 3% en peso, preferentemente, en 0,3 a 1,5% en peso, en relación al lubricante.

15 Los trifenilfosfatos t-butilados en general se obtienen por alquilación de fenoles y conversión con tricloruro de ácido fosfórico. Acorde a una variante preferida, los ésteres de fosfato acordes a la invención presentan, al menos, un radical fenilo alquilado en ortoposición.

20 En comparación con aditivos mezclados con azufre o clorinados, los trialilfosfatos reivindicados son menos reactivos y brindan la ventaja que en la mayoría de los metales no provocan corrosión ni decoloración. Además, estas sustancias activas solubles en los aceites básicos reivindicados se caracterizan por su extraordinaria estabilidad térmica y oxidativa.

25 A diferencia de los aditivos de protección contra el desgaste, que contienen azufre y zinc, los fosfatos reivindicados son notablemente más estables bajo influencia de CO₂ y posibilitan temperaturas elevadas de servicio. Sobre todo los trifenilfosfatos t-butilados se caracterizan por una elevada estabilidad hidrolítica.

30 *Polialquilenglicoles*

Los polialquilenglicoles (PAG) utilizados acorde a la invención presentan, preferentemente, unidades de óxido de alquileo con 1 a 6 átomos de carbono (-R-O-) como unidades monómeras.

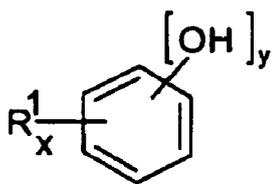
35 Acorde a una realización de la presente invención, los polialquilenglicoles presentan grupos terminales hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, ariloxi, alcoxi, alquilariloxi y/o hidroxí. Por grupos alquilariloxi también se entienden grupos arilalquil(en)oxi, y por grupos alquilarilo, también grupos arilalquil(en) (por ejemplo, arilo-CH₂CH₂-). Los grupos terminales del tipo alquilo, inclusive, del tipo alcoxi, o del tipo arilo, inclusive, el tipo alquilarilo, el tipo ariloxi y el tipo alquilariloxi, presentan, en relación a los tipos arilo, preferentemente, 6 a 24 átomos de carbono, de modo especialmente preferido, 6 a 18 átomos de carbono y, en relación a los tipos alquilo, preferentemente, 1 a 12 átomos de carbono.

40 Los polialquilenglicoles acordes a la invención son, entonces, o bien homopolímeros, a saber, polipropilenglicoles (u óxido de polipropileno), o copolímeros, terpolímeros, etc. En los últimos casos mencionados, las unidades monómeras pueden presentar una distribución estática o una distribución en bloque. Si los polialquilenglicoles no son homopolímeros, preferentemente, al menos 20%, de modo preferido al menos 40% de todas las unidades monómeras se pueden obtener a partir de óxido de polipropileno (PO), y, además, se prefiere que, al menos, 20% de todas las unidades monómeras de estos polialquilenglicoles se pueda obtener utilizando óxido de etileno (EO), (copolímeros PO/EO).

45 Acorde a otro modo de ejecución, preferentemente, al menos 20%, de modo preferido, al menos, 40% de todas las unidades monómeras se pueden obtener a partir de óxido de butileno (BO), y, preferentemente, al menos, 20% de todas las unidades monómeras de estos polialquilenglicoles se pueden obtener utilizando óxido de etileno (copolímeros BO/EO).

50 La conexión inicial se incorpora en el polímero en el caso de la utilización de (poli) alcoholes y, acorde al sentido de la presente invención, también es denominada grupo terminal de la cadena polimérica. Los grupos iniciales son compuestos que contienen hidrógeno activo, como, por ejemplo, n-butanol, propilenglicol, etilenglicol, neopentilglicoles como pentaeritrito, etilendiamina, fenol, cresol u otras sustancias (mono, di o tri(alquilo) aromáticas C₁-C₁₆), sustancias (hidroxialquilo)aromáticas, hidroquinona, aminoetanolaminas, trietilentetraminas, poliaminas, sorbitol u otros azúcares. Pero también pueden utilizarse otros compuestos C-H-ácidos, como ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico como compuestos iniciales.

55 Preferentemente, los polialquilenglicoles presentan grupos arilo o correspondientes grupos heteroaromáticos, por ejemplo, incorporados en la cadena polimérica, como grupos laterales o terminales, los grupos pueden estar sustituidos, eventualmente por grupos alquilo o alquileo lineales o de cadena ramificada, asimismo, los grupos alquilo o alquileo presentan, en la suma, preferentemente, 1 a 24 y, especialmente, 1 a 18 átomos de carbono. Los polialquilenglicoles adecuados se pueden obtener, por ejemplo, utilizando los correspondientes compuestos de alcohol inicial, por ejemplo, del siguiente tipo:



5

10

15

en los que x e y representan un número entero de 0 a 6, x + y es inferior a 7, x + y es mayor que 1 y, o bien y es mayor que 0 (preferentemente, 1 a 3) o R¹ porta uno o múltiples grupos hidroxilo. También es posible que y sea mayor que 0 y R¹ porte, al mismo tiempo, uno o múltiples grupos hidroxilo. Preferentemente, y es un número entero de 1 a 3. R¹ representa un grupo hidrocarburo lineal o de cadena ramificada C₁-C₁₈, que porta, eventualmente, uno o múltiples grupos hidroxilo. El compuesto de alcohol inicial también puede estar conformado del mismo modo, a partir de una sustancia aromática condensada, como naftalina, en lugar de benzol.

20

Como grupos iniciales también pueden utilizarse éteralcoholes cíclicos, como hidroxifurfurilo o hidroxitetrahydrofurano, heterociclos de nitrógeno o azufre. Dichos polialquilenglicoles están publicados en la memoria WO 01/57164, que, de este modo, también se incorpora parte del objeto de la presente invención.

25

Los polialquilenglicoles acordes a la invención presentan, preferentemente, un peso molecular (valor medio) de 200 a 3 000 g/mol, de modo especialmente preferido, de 400 a 2 000 g/mol. La viscosidad cinemática de los polialquilenglicoles se encuentra, preferentemente, en 10 a 400 mm²/s (cSt) a 40°C, medida según DIN 51562.

30

Los polialquilenglicoles utilizados acorde a la invención pueden ser obtenidos por conversión de alcoholes, inclusive, polialcoholes, como compuestos de inicio con oxiranos, como óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno. Tras la conversión, sólo presentan un grupo hidroxilo libre como grupo terminal. Se prefieren los polialquilenglicoles con un solo grupo hidroxilo antes que aquellos con dos grupos hidroxilo libres. Son especialmente preferidos, en cuanto a la estabilidad, higroscopicidad y compatibilidad, los polialquilenglicoles que, por ejemplo, tras otro paso de eterificación ya no presentan grupos hidroxilo libres. La alquilación de grupos hidroxilo en posición terminal provoca un incremento de la estabilidad térmica y una mejora de la miscibilidad con CO₂.

35

Además, a través de la selección de grupos terminales adecuados se puede regular la miscibilidad de modo que en el diagrama de fases T existan áreas de miscibilidad completa y otras de miscibilidad pequeña o reducida, con la proporción de lubricante en el CO₂.

40

Ésteres de neopentilpoliol y mezclas de lubricantes

Además, en los materiales refrigerantes acordes a la invención, junto con los polialquilenglicoles descritos también se puede utilizar, eventualmente, ésteres de neopentilpoliol.

45

Los ésteres de neopentilpoliol adecuados son ésteres de neopentilpolioles como pentaeritrito y trimetilpropano, con ácido monocarboxílicos C₄-C₁₂ lineales o de cadena ramificada, eventualmente, con adición de los ácidos dicarboxílicos correspondientes. El pentaeritrito generalmente se puede adquirir como pentaeritrito técnico, que es una mezcla de mono, di y tripentaeritrito. Sin embargo, como componentes de alcohol también son adecuados sus productos de condensación, como dipentaeritrito y/o tripentaeritrito.

50

Es especialmente adecuado el pentaeritrito o las mezclas con dipentaeritrito y/o tripentaeritrito, preferentemente, mezclas que contienen, predominantemente, dipentaeritrito.

55

Los ésteres complejos pueden ser obtenidos a través de la esterificación de alcoholes polivalentes con ácidos monovalentes y polivalentes, como ácido dicarboxílicos C₄-C₁₂. De este modo se obtienen dímeros y oligómeros. En la implementación de neopentilglicol y/o trimetilpropano como grupo alcohol se prefieren los ésteres complejos.

60

En la prueba descrita en los ensayos experimentales, los ésteres de ácido fosfórico utilizados acorde a la invención también demostraron, sorprendentemente, que son excelentes aditivos para la mejora del efecto de lubricación de los ésteres de neopentilpoliol, inclusive, en el caso de la implementación de dichos ésteres de neopentilpoliol solos, es decir, sin la implementación de polialquilenglicoles, en la utilización conjunta con dióxido de carbono como refrigerante de máquinas de refrigeración. Los ésteres de neopentilpoliol habían sido considerados hasta ahora como menos adecuados para la utilización conjunta con dióxido de carbono como refrigerante en máquinas de refrigeración debido a sus características de lubricación desmejoradas en comparación con los polialquilenglicoles.

65

Se denominan ésteres de neopentilpoliol los compuestos que se obtienen a partir de neopentilpolioles y ácidos carboxílicos. Se denominan neopentilpolioles los polioles que no presentan átomos de hidrógeno de posición β para el grupo hidroxilo. Estos son polioles con, preferentemente 2 a 8 grupos hidroxilo, uno, dos o tres átomos de carbono

ES 2 356 123 T3

cuaternarios y 5 a 21, preferentemente, 5 a 15 átomos de carbono, asimismo, los grupos hidroxilo del poliol como componente alcohol sólo están enlazados con dichos átomos de carbono que, a su vez, presentan sólo átomos de carbono cuaternarios en posición adyacente.

5 Ejemplos de ello son neopentilpoliol (NPG), trimetilolpropano (TMP), pentaeritrito (PE). Los neopentilpolioles como componentes alcohol pueden contener, además, 1 a 4 puentes éter. El componente alcohol es, de modo especialmente preferido: Pentaeritrito y/o dipentaeritrito (DPE) y/o tripentaeritrito (TPE).

10 Los componentes ácidos son ácido n-pentanoico, ácido n-heptanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 3, 5, 5-trimetilhexanoico y ácido 2-hexildecanoico así como otros ácidos de Guerbet, o sus mezclas. Para la obtención de ésteres complejos son especialmente adecuados el ácido adipínico y el ácido dodecandi. Ha demostrado ser ventajoso obtener los ésteres de neopentilpoliol a través de la conversión de los alcoholes correspondientes con mezclas de los ácidos correspondientes. Se prefiere la esterificación completa de todos los grupos hidroxilo de los neopentilpolioles y grupos ácidos de los ácido dicarboxílicos eventualmente utilizados.

15 Acorde a otra realización de la presente invención, los polialquilenglicoles utilizados acorde a la invención se pueden implementar como lubricantes junto con ésteres de neopentilpoliol; en lo referente a la definición de los grupos alcohol preferidos de dichos ésteres de neopentilpoliol se remite a los párrafos anteriores.

20 *Otros aditivos*



35 Como otro aditivo son especialmente adecuados, a modo de antioxidantes, la di-fenilamina y di-(C₁-C₁₆-alquilo) fenilaminas, por ejemplo, di-fenilmania octilada/butilada. En lugar de fenilos sustituidos también pueden utilizarse radicales naftilo insustituidos o alquilo C₁-C₁₆-sustituidos.

Composición del refrigerante

40 La composición refrigerante contiene, en general, entre 1 y 25% en peso de lubricantes, sin embargo, dependo del tipo de máquina de refrigeración, dicha magnitud también puede encontrarse fuera del rango indicado, asimismo, preferentemente, al menos 10% en peso, especialmente, al menos 40% en peso y, de modo especialmente preferido, al menos, 80% en peso de las adiciones al refrigerante son polialquilenglicoles y/o ésteres de neopentilpoliol, en relación a todos los componentes del refrigerante.

45 La proporción de los polialquilenglicoles especialmente preferidos con, al menos, un grupo aromático, es de, preferentemente, al menos, 20% en peso, de modo especialmente preferido, al menos, 40% en peso, especialmente, al menos, 80% en peso, en relación a la proporción de lubricante (es decir, el lubricante sin medio refrigerante ni aditivos) en la composición del refrigerante.

50 La proporción de ésteres de neopentilpoliol como lubricante es, en el caso de la implementación de mezclas de lubricantes de diferentes clases de compuestos, preferentemente, de 20 a 60% en peso, de modo especialmente preferido, de 40 a 60% en peso, siempre en relación a la proporción de lubricante en la composición del refrigerante.

55 *Miscibilidad*

Teniendo en cuenta el grado de rendimiento total, es adecuado un comportamiento de solubilidad favorable entre aceite y CO₂. El CO₂ se comporta de modo muy diverso en cuanto a las características de solubilidad.

60 Los polialquilenglicoles utilizados en los compuestos acordes a la invención son, preferentemente, miscibles (solubles) para mayores proporciones de masa de lubricante en el CO₂ en todo el rango de temperaturas de la temperatura crítica T_k hasta por debajo de -40°C, en parte, también, por debajo de -55°C. En el caso de proporciones menores de lubricante, dichos polialquilenglicoles ya no son miscibles (solubles) o lo son sólo parcialmente, con dióxido de carbono líquido. Las investigaciones de circuitos de climatización accionados con CO₂ demuestran que debido a la buena miscibilidad de lubricantes de poliéster, como, especialmente, ésteres de pentaeritrito, se logra una correspondiente elevada solubilidad.

ES 2 356 123 T3

Vinculado con ello, se puede provocar un descenso dramático de la viscosidad en el área de las piezas del grupo motor del compresor de refrigeración. En las condiciones reinantes, los lubricantes no miscibles o menos miscibles, por ejemplo, aceites minerales, poliolefinas, alquilbenzoles o también polialquilenglicoles, no presentan el descenso de viscosidad mencionado. Sin embargo, debido a una miscibilidad insuficiente se presentan problemas en lo que respecta al transporte de retorno del aceite, especialmente, en los siguientes componentes: la válvula de expansión y evaporador, así como el conducto de aspiración, especialmente, en el caso de velocidades reducidas de corriente. Por un lado, es necesario alcanzar en el compresor, es decir, en la ranura de lubricación, la suficiente viscosidad elevada, por otro lado, se debe garantizar una miscibilidad a temperaturas bajas en la zona de los componentes evaporador y conducto de aspiración, para garantizar la reconducción del aceite y asegurar buenos pasos de calor y una buena regulación del sistema.

Una denominada miscibilidad parcial, es decir, una ventana de mezcla, en un determinado rango de temperatura y para ciertas condiciones de mezclado, es de gran interés en este caso. Condicionado por el comportamiento ventajoso de temperatura/solubilidad también pueden utilizarse, para este caso, máquinas de refrigeración que trabajan sin sumidero de aceite o reconducción de aceite.

Preferentemente, el lubricante acorde a la invención presenta una miscibilidad completa con el refrigerante en el rango de entre más de 0 y 20% en peso, preferentemente, más de 0 y 5% en peso de concentración del lubricante en el medio refrigerante, a temperaturas de hasta 15°C (hasta -40°C, preferentemente, hasta -55°C) así como en el área de 30 y 60% en peso de concentración en el área de temperatura relevante de -40°C (o -55°C) a +30°C. Fuera de estas áreas, es decir, entre más de 5 y menos de 30% en peso, más de 20 y menos de 30% en peso de lubricante en el medio refrigerante, se encuentra, preferentemente, una ventana de mezcla.

El criterio mencionado anteriormente se obtiene, por ejemplo, a partir de polialquilenglicoles de grupo terminal alquilo C₁-C₄ cerrado, utilizando alcoholes iniciales que presentan grupos arilo. Ejemplos de ello son cresoles, p-hexilfenol o (hidroximetil)benzol. Tales polialquilenglicoles están definidos en las subreivindicaciones.

Ámbito experimental

Los métodos eficaces para la evaluación del comportamiento de desgaste y de la capacidad de carga de aceites para máquinas de refrigeración, por ejemplo, el “aparato Shell® de cuatro bolas” (VKA, por su abreviatura en alemán de Vier-Kugel-Apparat), la “máquina de prueba de Almen Wieland” y el prueba de “Falex-Pin and Vee Block” sólo son adecuados limitadamente, ya que en ellos no se puede simular la influencia del CO₂ comprimido.

Las pruebas de desgaste realizadas con 1 bar de CO₂ no arrojan como resultado una indicación directa del efecto negativo del CO₂ sobre el comportamiento de desgaste. Las investigaciones con la máquina de pruebas “block-on ring” a 10 bar de CO₂ demuestran, por el contrario, una influencia notable de los aceites base y, especialmente, de aditivos sobre comportamientos de desgaste (D.Drees; J.Fahl; J.Hinrichs; “Effects of CO₂ on Lubricating Properties of Polyolesters and Polyalkylene Glycols” (Efectos del CO₂ en las propiedades de poliéster y polialquilenglicoles); Proc. 13th Int. Colloq. Synth. Lubricants and Operational Fluids; Esslingen 2002, publicación en preparación).

A diferencia de la marchas de prueba con los aceites convencionales de equipos de refrigeración, tras las pruebas con los compuestos acordes a la invención, los rodillos presentan una excelente imagen de desgaste.

Para la evaluación de las características de lubricación a largo plazo, bajo influencia del CO₂ comprimido, se analizaron las pruebas de vida útil en pruebas del estado de rodamientos, construidos específicamente para ello, en condiciones similares a las de la práctica. Posteriormente, se evaluaron varios productos de desarrollo en compresores prototipo e instalaciones experimentales. En una prueba experimental de marcha continua se hizo posible alcanzar la vida útil real, alcanzada en condiciones de servicio específicas, en atmósfera de CO₂, de rodamientos axiales de rodillos cilíndricos a un número de revoluciones de hasta 8000 min⁻¹ bajo una presión de CO₂ de 50 bar, a una temperatura máxima de 90°C. La carga axial fue de 8 kN.

Las bases de cálculo usuales generales para el dimensionamiento del rodamiento no tienen en cuenta ni la influencia de diferentes líquidos base ni los efectos de aditivos, sino que se basan, fundamentalmente, en la viscosidad de la mezcla. Los factores de influencia importantes, por ejemplo, la presencia de gases, como en dicho caso en particular, el CO₂, no se incluyen en estos cálculos, aunque jueguen un papel muy importante. Para obtener información acerca de ellos son necesarias las pruebas de vida útil en condiciones similares a las de la práctica.

Los parámetros de evaluación se seleccionan de modo tal que se alcance un tiempo de evaluación óptimo para la investigación. Los parámetros de la prueba están reunidos en la tabla 1.

La carga axial de los rodamientos axiales de rodillos cilíndricos a analizar (geometría AXK 18 x 35 x 4,5) se lleva a cabo a través de paquetes de resortes de disco y se puede regular mediante arandelas distanciadas de diferente grosor. Se somete a evaluación hasta que, al menos un rodamiento falle debido a un daño. Los parámetros de evaluación son los siguientes:

ES 2 356 123 T3

TABLA 1

Parámetros de evaluación

5	Parámetro	Abreviatura [unidad]	Valor
	Carga axial	Pa [N]	8000
10	Presión de Hertz (rodillo):	Pmax [N/mm ²]	1622
	Velocidad	n [min ⁻¹]	800
	Presión de CO ₂	P [bar]	50
15	Temperatura del aceite	T.Ac. [°C]	90

20 Se analizaron los aceites de la tabla 3. ND 8 es un producto comercial del fabricante japonés de compresores NIPPONDENSO (fabricado por Idemitsu Kosan) aditivado con, entre otros, aproximadamente 1-2% en peso de fosfato de tricresilo y 0,5% en peso de BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol). SP10 y SP 20 son productos comerciales del fabricante japonés de compresores SANDEN (también fabricado por Idemitsu Kosan) con aditivación similar.

25 Los aceites lubricantes de polialquilenglicol preferidos para el uso presentan (P4) inclusive sin adición de ésteres de ácido fosfórico, un comportamiento de lubricación que corresponde al polialquilenglicol metilado en posición terminal (véase PAG - aceite ND 8). Los resultados en la tabla 2 demuestran claramente que la aditivación reivindicada, en combinación con los líquidos base reivindicados, prolonga de manera decisiva la vida útil, bajo la influencia del CO₂ comprimido. Queda especialmente claro este efecto, también en relación con ésteres de neopentilpoliol altamente solubles.

30 Para usos de CO₂ en vehículos, gracias a la construcción compacta y los flujos de transporte regulares se favorecen las máquinas de émbolo axial. En el transcurso de una prueba de marcha continua con compresores prototipo demostró ser problemática, sobre todo, la lubricación de los rodamientos sometidos a un esfuerzo extremo. Las marchas de prueba con los poliolésteres y aceites de polialquilenglicol usuales en el mercado provocan una vida útil notablemente más corta. Debido a la característica favorable de solubilidad y de la excelente capacidad de carga bajo influencia de CO₂ próximo a crítico, las formulaciones reivindicadas son adecuadas como lubricantes de alta potencia para sistemas de bombas de calor y de climatización de vehículos con CO₂.

40 En el caso de los aditivos de éster de fosfato adquiribles comercialmente se diferencia entre aquellos con cresol (aditivo C en la tabla 3) o aquellos con grupos xilenol (utilizados rara vez). El objeto de la presente invención son los trifenilfosfatos t-butilados (aditivo A en la tabla 3) y/o isopropilados (aditivo B en la tabla 3). Sorprendentemente, han demostrado ser considerablemente más adecuados que el fosfato de tricresilo o el trifenilfosfato convencional.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 2: Aceites base Valores de medición con y sin aditivos

Denom.	Tipo	Componente inicial	Grupo terminal	Masa molar	Densidad	Viscosidad cinemática	Índice de viscosidad	Punto de solidificación	Vida útil L
Poliéter		Monómeros	Grupo alcohol inicial	[g/mol]	[kg/m ³]	[mm ² /s]	-	[°C]	[h]
		EO:PO		(aprox.)	15 °C	40 °C 100 °C			-
	ND 8	PAG 0:1	Me	930	992	42,3	212	-36	A B C
	SP 20	PAG 1:1	Me	1300	1019	100,9	221	-45	105
	SP 10	PAG 1:1	Me	900	998	47,6	210	-45	90
	P 1	PAG 0:1	butanol	930	990	58,9	191	-45	46 156 134 52
	P 2	PAG 1:1	Me	1015	1038	59,4	235	-51	54 183 167 61
	P 3	PAG 0:1	furfurool	930	993	41,3	219	-51	31 202 156 85
	P 4	PAG 1:1	fenol	940	995	44,0	129	-42	60 492 380 144
	P 5	PAG 2:1:1 EO:PO	butanol	772	981	47,2	248	-57	40 (66) 80 64
Éster		Alcohol							
	E 1	POE	i-C ₉	974	170,0	17,2	-30	22	194 204 71
	E 2	POE	n-C ₉ /n-C _{8,10}	730	1006	80,0	105	-39	17 161 153 45

DPE = di-pentaeritrito; ND 8, SP 20 y SP 10 son productos comerciales varias veces aditivados de las empresas Nippondenso y Sanden, las demás muestras no están aditivadas, salvo que se indique lo contrario

ES 2 356 123 T3

TABLA 3

Aditivos

#.	Aditivo	Proporción de P
A	trifenilfosfato de t-butilado	8
B	trifenilfosfato de iso-propilado	8
C	fosfato de tricresilo	8,4

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

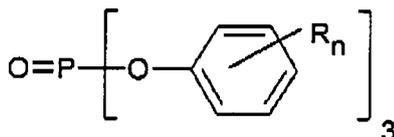
REIVINDICACIONES

1. Composición de refrigerante que contiene:

(A) dióxido de carbono como refrigerante,

(B) polialquilenglicoles y/o ésteres de neopentilpoliol como lubricantes y

(C) 0,1 a 3% en peso, en relación al lubricante, de un éster de fosfato de la siguiente estructura,



en donde

R es igual o diferente para cada uno de los tres radicales fenilo y, eventualmente, igual o diferente para cada n, y representa H o uno o múltiples radicales hidrocarburo C₁-C₆, y

n es igual o diferente para cada uno de los tres radicales fenilo, representa un número entero de 1 a 5, con la indicación de que, al menos para uno de los tres radicales fenilo,

R sea terc-butilo y/o isopropilo.

2. Composición de refrigerante acorde a la reivindicación 1, que contiene éster de fosfato en 0,3 a 1,5% en peso, en relación al lubricante.

3. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los polialquilenglicoles no presentan grupos hidroxilo libres.

4. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la composición comprende polialquilenglicoles que, en relación a la cadena polimérica y las unidades monómeras de óxidos de alquileo utilizadas, consisten en

- unidades monómeras del tipo $-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})-$ o $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})-$,

- 20 a 80% de unidades monómeras del tipo $-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})-$ o $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})-$ y el resto, en unidades monómeras del tipo $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$ o

- 20 a 80% de unidades monómeras del tipo $-(\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})-$ o $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{O})-$ y el resto, en unidades monómeras del tipo $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$.

5. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la composición contiene polialquilenglicoles con un peso molecular medio (cifra media) de 200 a 3.000 g/mol.

6. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los polialquilenglicoles contienen grupos arilo o grupos heteroaromáticos.

7. Composición de refrigerante acorde a la reivindicación 6, **caracterizada** porque los polialquilenglicoles son grupos arilo o grupos heteroaromáticos sustituidos con grupos alquilo o alquileo lineales o de cadena ramificada, asimismo, en la suma presentan 1 a 24 átomos de carbono.

8. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los polialquilenglicoles presentan los siguientes grupos terminales:

- grupos terminales alquilo, arilo, alquilarilo, ariloxi, alcoxi, y/o alquilariloxi con 1 a 24 átomos de carbono.

9. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la composición contiene ésteres o mezclas de ésteres, en donde los ésteres se pueden obtener por conversión de neopentilpolioles,

ES 2 356 123 T3

de modo especialmente preferido, pentaeritrilo, dipentaeritrilo y/o tripentaeritrilo, con ácidos carboxílicos C₄-C₁₂ lineales y/o de cadena ramificada, eventualmente, agregando ácidos dicarboxílicos C₄- C₁₂.

5 10. Composición de refrigerante acorde a la reivindicación 9, **caracterizada** porque los neopentilpolioles son pentaeritrilo, dipentaeritrilo y/o tripentaeritrilo.

11. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el refrigerante contiene éster de neopentilpolioles y polialquilenglicoles.

10 12. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la composición contiene, al menos, 10% en peso de polialquilenglicoles y/o éster de neopentilpoliol acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en relación a todos los componentes del refrigerante.

15 13. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque, además de éster de fosfato y el refrigerante, el refrigerante consiste, predominantemente, en relación al porcentaje en peso, en polialquilenglicoles y/o éster de neopentilpoliol acordes a una de las reivindicaciones anteriores.

20 14. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque, además de éster de fosfato y el refrigerante, el refrigerante consiste, exclusivamente en polialquilenglicoles y/o éster de neopentilpoliol acordes a una de las reivindicaciones anteriores.

25 15. Composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el refrigerante contiene, además, di-fenilamina, di-fenilamina (C₁-C₁₆) como antioxidantes, y/o aquellos compuestos en los que uno o ambos grupos fenilo están intercambiados con grupos naftilo.

16. Utilización de la composición de refrigerante acorde a una de las reivindicaciones anteriores en equipos de refrigeración.

30 17. Utilización de la composición de refrigerante acorde a la reivindicación 16, en equipos de refrigeración de vehículos.

35 18. Utilización de la composición de refrigerante acorde a la reivindicación 16 en equipos de refrigeración de baja temperatura (temperaturas de evaporación inferiores a -30°C), en donde se utilizan lubricantes que contienen más de un 90% en peso de ésteres de neopentilpoliol.

19. Utilización de la composición de refrigerante acorde a la reivindicación 17 en equipos de aire acondicionado de vehículos, en donde se utilizan lubricantes que contienen más de un 90% en peso de polialquilenglicoles.

40

45

50

55

60

65