



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 328**

51 Int. Cl.:
C10M 105/38 (2006.01)
C10M 171/00 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **96944780 .4**
96 Fecha de presentación : **19.12.1996**
97 Número de publicación de la solicitud: **0883666**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.1998**

54 Título: **Uso de lubricantes de éster de poliol para minimizar el desgaste sobre piezas de aluminio en un equipo de refrigeración.**

30 Prioridad: **22.12.1995 US 9095 P**
13.12.1996 US 768016

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2011

73 Titular/es: **COGNIS IP MANAGEMENT GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Schnur, Nicholas, E.**

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

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).

DESCRIPCIÓN

Uso de lubricantes de éster de poliol para minimizar el desgaste sobre piezas de aluminio en un equipo de refrigeración

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Campo de la Invención

Esta invención se refiere a materiales de base para lubricantes de éster de poliol, que también pueden servir como lubricantes completos en algunos casos, a fluidos de trabajo refrigerantes que incluyen tales materiales de base para lubricantes o lubricantes completos junto con fluidos de transferencia térmica primarios, así como a métodos para usar estos materiales en un equipo de refrigeración para reducir el desgaste de piezas de aluminio en tal equipo. Los lubricantes y los materiales de base para lubricantes son generalmente adecuados para el uso con la mayoría de o todos los refrigerantes halocarbonados y son particularmente adecuados para el uso con fluidos de transferencia térmica que contienen grupos fluoro, sustancialmente libres de cloro, particularmente fluidos de transferencia térmica libres de cloro tales como pentafluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, difluorometano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

15 ESTADO DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Los fluidos de transferencia térmica libres de cloro son deseables en sistemas de refrigeración y aire acondicionado, debido a que su escape a la atmósfera provoca menos daño al medio ambiente que los fluidos de transferencia térmica clorofluorocarbonados actualmente más comúnmente usados, tales como triclorofluorometano y diclorodifluorometano. Sin embargo el uso comercial extendido de fluidos de transferencia térmica refrigerantes libres de cloro se ha dificultado por la falta de lubricantes comercialmente adecuados. Esto es particularmente cierto para uno de los principales fluidos de transferencia térmica medioambientalmente aceptables, el 1,1,1,2-tetrafluoroetano, comúnmente conocido en la técnica como "Refrigerante 134a" o simplemente "R134a". Otros alcanos sustituidos con fluoro también son fluidos de transferencia térmica eficaces.

Los lubricantes usados en ciertos tipos de equipos de refrigeración están destinados a proteger contra el desgaste de superficies internas de aluminio en el equipo de refrigeración. Tales superficies tienden a desgastarse por la exposición al contacto constante con fluidos de trabajo lubricantes y lubricantes/refrigerantes durante el funcionamiento, lo más particularmente, de compresores que forman parte del equipo. Tal desgaste da como resultado la creación de partículas de aluminio que pueden obturar el compresor y son comercialmente inaceptables. Además, las superficies de aluminio pueden desgastarse tanto con el tiempo que interfieren en el funcionamiento apropiado del equipo.

Además, tales lubricantes no deben ser corrosivos para la maquinaria de refrigeración y no deben reaccionar químicamente con el refrigerante a lo largo de un amplio intervalo de temperatura. Incluso en compresores de baja potencia, se requiere una cierta viscosidad mínima para evitar un agotamiento excesivo del lubricante desde aquellas superficies de la maquinaria de refrigeración que necesitan lubricación durante el funcionamiento, pero no se sumergen en el fluido de trabajo refrigerante, p. ej., durante períodos en los que el compresor y otras partes móviles del sistema de refrigeración están inactivos.

La miscibilidad media entre el refrigerante y el lubricante del fluido de trabajo refrigerante también es muy importante, ya que el lubricante no debe separarse del refrigerante a altas o bajas temperaturas. Si la miscibilidad entre el lubricante y el refrigerante es baja, las partes móviles del sistema de refrigeración pueden atascarse como resultado de una lubricación inadecuada.

De acuerdo con esto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un aceite lubricante para un refrigerante libre de cloro, y en particular refrigerante de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, que minimice el desgaste en superficies internas de aluminio en un equipo de refrigeración. Otro objetivo de la invención es proporcionar un aceite lubricante que sea miscible, y por lo demás compatible, con el refrigerante a lo largo de un amplio intervalo de temperatura. Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un lubricante que tenga un intervalo controlado de valores de viscosidad, así como estabilidad hidrolítica satisfactoria y una concentración muy baja de ácido sin reaccionar.

WO 9324585, WO 9324597 y WO 9325629 divulgan lubricantes refrigerantes de éster para el uso con refrigerantes hidrofluorocarbonados libres de cloro y fluidos de trabajo que comprenden estos lubricantes y refrigerantes de éster.

US-A-5.185.092 divulga aceites lubricantes basados en éster para refrigeradores que usan un refrigerante de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. Se alcanza un efecto antidesgaste sobre hierro o aluminio mediante la adición de un agente antidesgaste de tipo azufrado.

SUMARIO DE LA INVENCION

- Se ha encontrado ahora que pueden obtenerse lubricantes de éster de alta calidad que alivian el desgaste de superficies de aluminio dentro de un equipo de refrigeración, que tienen los grados de viscosidad requeridos y que son altamente miscibles con fluidos de transferencia térmica que contienen grupos fluoro, libres de cloro, particularmente fluidos de transferencia térmica libres de cloro tales como pentafluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, difluorometano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano y mezclas de los mismos a lo largo de un amplio intervalo de temperatura. Estos ésteres también tienen una estabilidad hidrolítica satisfactoria y bajas concentraciones de ácido libre.
- La composición lubricante usada en la presente invención consiste esencialmente en una combinación de ésteres que incluye ésteres que tienen como componentes reactivos al menos un alcohol seleccionado del grupo que consiste en pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.
- Los lubricantes de éster mencionados anteriormente pueden usarse como tales o, dependiendo del uso final, pueden tener uno o más aditivos incorporados en los mismos para proporcionar un lubricante combinado. Sin embargo, una característica deseable adicional de la invención es que el lubricante no necesita combinarse con aditivos antidesgaste para alcanzar buenos resultados en la atenuación del desgaste de superficies de aluminio de un equipo de refrigeración expuesto al lubricante en el transcurso del funcionamiento.
- El lubricante de éster usado en la invención se usa de forma particularmente ventajosa como un componente de un fluido de trabajo refrigerante, junto con diversos fluidos de transferencia térmica que contienen fluoro, libres de cloro, especialmente 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a).
- Los fluidos de trabajo refrigerantes de la invención producen muy buenos resultados en la práctica al hacer funcionar un refrigerador que comprende compresión cíclica, licuefacción, expansión y evaporización de un fluido de transferencia térmica.
- En particular, la invención se dirige a un método para atenuar el desgaste sobre superficies de aluminio en un equipo de refrigeración durante el funcionamiento del equipo de refrigeración, que comprende poner en contacto el equipo con una composición lubricante que no está combinada con aditivos antidesgaste, comprendiendo dicha composición lubricante un éster formado a partir de al menos un alcohol seleccionado del grupo que consiste en monopentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol y una mezcla de ácidos carboxílicos que comprende, en porcentaje en peso, 40-60 por ciento de ácido isononanoico y 40-60 por ciento de una fuente de ácido pentanoico seleccionada del grupo que consiste en ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico y ácido n-pentanoico.
- Realizaciones preferidas se harán evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- Para cada uno de los ésteres que forman la composición lubricante usada en la invención, es posible obtener los mismos ésteres al hacer reaccionar derivados de ácido tales como anhídrido de ácido, cloruros de acilo y ésteres de los ácidos en lugar de hacer reaccionar los propios ácidos. Los ácidos se prefieren generalmente por economía y se ejemplifican en la presente memoria, pero debe entenderse que los ésteres definidos en la presente invención por sus componentes reactivos con ácidos pueden obtenerse igualmente bien mediante la reacción de alcoholes con los correspondiente derivados de ácido. El término "fuente de ácido isononanoico", según se usa en la presente memoria, se refiere así a los correspondientes derivados de anhídrido de ácido, haluro de acilo y éster.
- En cuanto a los componentes reactivos de los ésteres que forman la composición lubricante usada en la invención, debe entenderse que aunque solo se especifiquen explícitamente los alcoholes y ácidos deseados, alguna cantidad del tipo de impurezas normalmente presentes en productos de calidad técnica o industrial puede ser tolerable en la mayoría de los casos. Por ejemplo, el "pentaeritritol (PE) técnico" contiene normalmente del orden de 85-90% en peso de monoPE, junto con 10-15% en peso de dipentaeritritol ("DPE") y 0-3% de tripentaeritritol ("TPE"), y es bastante satisfactorio para elaborar ésteres de alta calidad en muchos casos. Además, el "ácido isopentanoico comercial" contiene normalmente 65% en peso de ácido n-pentanoico y 35% en peso de ácidos isopentanoicos seleccionados del grupo que consiste en ácido 2-metilbutanoico y ácido 3-metilbutanoico.
- En la práctica, se ha encontrado que la reacción entre los reaccionantes de alcohol o alcoholes y ácido o ácidos de los ésteres respectivos avanza más eficazmente si la cantidad de ácido cargada a la mezcla de reacción inicialmente es suficiente para proporcionar un exceso de 10-25% de equivalentes de ácido sobre los equivalentes de alcohol que reaccionan con el ácido. (Un equivalente de ácido se define para los propósitos de esta descripción como la cantidad que contiene un peso equivalente gramo, mientras que un equivalente de alcohol es la cantidad que contiene un peso equivalente gramo de grupos hidroxilo). La composición de la mezcla de ácidos y alcoholes que realmente han reaccionado puede determinarse fácilmente mediante el análisis del producto de éster con respecto a

su contenido de grupos acilo.

En la elaboración del producto de éster, el ácido que ha reaccionado será de punto de ebullición inferior que el alcohol o los alcoholes que han reaccionado y el ésteres o los ésteres obtenidos como producto. Cuando se obtiene esta condición, se prefiere retirar el grueso de cualquier ácido en exceso que quede al final de la reacción de esterificación mediante destilación, lo más preferiblemente a una presión baja tal como 133 - 667 Pa (1-5 torr).

Después de la destilación a vacío, el producto a menudo está listo para usar como un material de combinación para lubricantes de acuerdo con esta invención. Si se desea un refinado adicional de los productos, el contenido de ácido libre en el producto después de la primera destilación a vacío puede reducirse adicionalmente mediante tratamiento con ésteres epoxídicos, según se muestra en U.S.-A-3.485.754 o mediante neutralización con cualquier material alcalino adecuado tal como cal, hidróxidos de metales alcalinos o carbonatos de metales alcalinos.

Si se usa el tratamiento con ésteres epoxídicos, los ésteres epoxídicos en exceso pueden retirarse mediante una segunda destilación bajo presión muy reducida, mientras que el producto de reacción entre el éster epoxídico y el ácido residual puede dejarse en el producto sin peligro. Si se usa neutralización alcalina como el método de refinado, el lavado subsiguiente con agua, para retirar cualquier ácido graso en exceso sir reaccionar neutralizado por el álcali, se prefiere intensamente antes de usar el producto para formar una combinación de ésteres lubricante.

El material de base de éster usado de acuerdo con esta invención consiste esencialmente en una combinación de ésteres que incluye ésteres formados a partir de al menos un alcohol seleccionado del grupo que consiste en monopentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol con una mezcla de ácidos que comprende 40-60 por ciento en peso de una fuente de ácido pentanoico y 40-60 por ciento en peso de una fuente de ácido isononanoico. Con respecto al componente de ácido pentanoico, la relación en porcentaje en peso de una mezcla de ácido 2-metilbutanoico y ácido 3-metilbutanoico a ácido n-pentanoico puede estar entre 0 y 100, pero está preferiblemente entre 30-40:60-70. El éster resultante tiene un número del grado de viscosidad ISO de entre 15 y 100, más preferiblemente de entre 22 y 46 y lo más preferiblemente de 32.

Bajo algunas condiciones de uso, el material de base de éster descrito en la presente memoria funcionará satisfactoriamente como un lubricante completo. Sin embargo, generalmente es preferible que un lubricante completo contenga otros materiales generalmente conocidos en la técnica como aditivos, tales como mejoradores de la resistencia a la oxidación y la estabilidad térmica, desactivadores de metales, aditivos de lubricidad, mejoradores del índice de viscosidad, depresores del punto de fluidez y/o floculación, detergentes, dispersantes, agentes promotores de la espuma y agentes antiespumantes. Muchos aditivos pueden funcionar como un desactivador de metales y también como un inhibidor de la corrosión. Acumulativamente, todos los aditivos preferiblemente no superan 8% en peso, o más preferiblemente no superan 5% en peso, de la formulación lubricante combinada total.

Una cantidad eficaz de los tipos de aditivo precedentes está generalmente en el intervalo de 0,01 a 5% para el compuesto antioxidante, de 0,01 a 5% para el componente inhibidor de la corrosión, de 0,001 a 0,5% para el componente desactivador de metales, de 0,5 a 5% para los aditivos de lubricidad, de 0,01 a 2% para cada uno de los mejoradores del índice de viscosidad y los depresores del punto de fluidez y/o floculación, de 0,1 a 5% para cada uno de los detergentes y dispersantes, y de 0,001 a 0,1% para los agentes promotores de la espuma o los agentes antiespumantes. Todos estos porcentajes son en peso y se basan en el peso total de la composición lubricante. Debe entenderse que más o menos de las cantidades indicadas de aditivos pueden ser más adecuadas para circunstancias o aplicaciones particulares, y que puede usarse un solo tipo molecular o una mezcla de tipos para cada tipo de componente de aditivo.

Los ejemplos precedentes están destinados a ser meramente ilustrativos y no limitativos, excepto en lo circunscrito por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos mejoradores de la resistencia a la oxidación y la estabilidad térmica adecuados son difenil-, dinaftil- y fenilnaftil-aminas, en las que los grupos fenilo y naftilo pueden estar sustituidos, p. ej., N,N'-difenilfenilendiamina, p-octilidifenilamina, p,p-dioctildifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, N-(p-dodecil)-fenil-2-naftilamina, di-1-naftilamina y di-2-naftilamina; fenotiazinas tales como N-alquilfenotiazinas; imino(bisbencilo); y fenoles impedidos tales como 6-(t-butil)fenol, 2,6-di(t-butil)fenol, 4-metil-2,6-di-(t-butil)fenol, 4,4'-metilenbis(-2,6-di-(t-butil)fenol) y similares.

Ejemplos de desactivadores de metales cuprosos son imidazol, benzamidazol, 2-mercaptobenzotiazol, 2,5-dimercaptotiadiazol, salicilidinpropilendiamina, pirazol, benzotriazol, tolutriazol, 2-metilbenzamidazol, 3,5-dimetilpirazol y metilen-bis-benzotriazol. Se prefieren derivados de benzotriazol. Otros ejemplos de desactivadores de metales y/o inhibidores de la corrosión más generales incluyen ácidos orgánicos y sus ésteres, sales metálicas y anhídridos, p. ej., N-oleil-sarcosina, monooleato de sorbitán, naftenato de plomo, ácido dodecenilsuccínico y sus ésteres parciales y amidas, y ácido 4-nonilfenoxiacético; aminas alifáticas y cicloalifáticas primarias, secundarias y terciarias y sales amínicas de ácidos orgánicos e inorgánicos, p. ej., carboxilatos de alquilamonio solubles en aceite;

compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, p. ej., tiadiazoles, imidazolininas sustituidas y oxazolininas; quinolinas, quinonas y antraquinonas; galato de propilo; dinonilnaftalenosulfonato bárico; derivados de éster y amida de anhídridos o ácidos alqueniilsuccínicos, ditiocarbamatos, ditioposfatos, sales amínicas de fosfatos ácidos de alquilo y sus derivados.

- 5 Ejemplos de aditivos de lubricidad adecuados incluyen polímeros de siloxano, polímeros de polioxialquileo, polialquilenglicol y derivados de cadena larga de ácidos grasos y aceites naturales, tales como ésteres, aminas, amidas, imidazolininas y boratos.

Ejemplos de mejoradores del índice de viscosidad adecuados incluyen polimetacrilatos, copolímeros de vinilpirrolidona y metacrilatos, polibutenos y copolímeros de estireno-acrilato.

- 10 Ejemplos de depresores del punto de fluidez y/o el punto de floculación adecuados incluyen polimetacrilatos tales como terpolímeros de metacrilato-etileno-acetato de vinilo; derivados de naftaleno alquilados y productos de condensación catalizada por Friedel-Crafts de urea con naftaleno o fenoles.

Ejemplos de detergentes y/o dispersantes adecuados incluyen amidas de ácidos polibutenilsuccínicos; derivados de ácidos polibutenilfosfónicos; ácidos sulfónicos aromáticos sustituidos con alquilo de cadena larga y sus sales; y sales metílicas de alquilsulfuros, de alquifenoles y de productos de condensación de alquifenoles y aldehídos

- 15 Ejemplos de agentes antiespumantes adecuados incluyen polímeros de silicona, polímeros de siloxano y polímeros de polioxialquileo y algunos acrilatos.

Ejemplos de promotores de la espuma incluyen polímeros de silicona con una estructura molecular diferente que los polímeros de silicona usados como agentes antiespumantes, polímeros de siloxano y polímeros de polioxialquileo.

- 20 Bajo algunas condiciones de funcionamiento, se cree que la presencia en los lubricantes de los tipos de polioles de poliéter que han sido constituyentes importantes de ciertos materiales de base de lubricantes de la técnica anterior presentados como útiles con fluidos de trabajo refrigerantes son menos que óptimamente estables y/o inadecuadamente compatibles con algunos de los aditivos de lubricantes más útiles. Así, en una realización de esta invención, se prefiere que los materiales de base para lubricantes y el lubricante estén sustancialmente libres de tales polioles de poliéter. Por "sustancialmente libres" se entiende que las composiciones no contengan más de aproximadamente 10% en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 2,6% en peso y más preferiblemente no más de aproximadamente 1,2% en peso de los materiales apuntados.

- 30 Al formular un fluido de trabajo refrigerante usado de acuerdo con esta invención, el fluido de transferencia térmica seleccionado y el lubricante preferiblemente deben tener características químicas y estar presentes en una proporción tal entre sí que el fluido de transferencia térmica permanezca homogéneo, es decir, libre de separaciones de fases o turbidez visualmente detectables, a lo largo de todo el intervalo de temperaturas de trabajo a las que se expone el fluido de trabajo durante el funcionamiento de un sistema de refrigeración en el que se usa el fluido de trabajo. Este intervalo de trabajo puede variar de -60°C hasta tanto como 175°C. A menudo es adecuado que el fluido de trabajo siga siendo monofásico hasta +30°C, aunque es cada vez más preferible que el comportamiento monofásico se mantenga hasta al menos 100°C. De forma similar, a menudo es adecuado que las composiciones del fluido de trabajo sigan siendo monofásicas cuando se enfrían hasta 0°C, aunque es cada vez más preferible que el comportamiento monofásico persista hasta -55°C. Mezclas monofásicas con fluidos de transferencia térmica que contienen grupos fluoro, libres de cloro, pueden obtenerse a menudo con lubricantes de éster combinados como los descritos anteriormente, siendo el éster más preferido el más apropiado para dar tal comportamiento monofásico a lo largo de un amplio intervalo de temperatura.

- 40 Puesto que a menudo es difícil predecir exactamente cuánto lubricante se mezclará con el fluido de transferencia térmica para formar un fluido de trabajo, es lo más preferible que la composición lubricante forme una sola fase en todas las proporciones con el fluido de transferencia térmica a lo largo de los intervalos de temperatura apuntados anteriormente. Sin embargo, este no es un requisito rígido, y a menudo es suficiente que haya un comportamiento monofásico a lo largo de todo el intervalo de temperatura para una mezcla de fluido de trabajo que contiene hasta 1% en peso de lubricante de acuerdo con esta invención. El comportamiento monofásico a lo largo de un intervalo de temperatura para mezclas que contienen hasta 2, 4, 10 y 15% en peso de lubricante es sucesivamente más preferible.

- 50 En algunos casos, no se requiere comportamiento monofásico. El término "miscible" se usa en la técnica de los lubricantes de refrigeración y en lo sucesivo en la presente memoria, excepto cuando es parte de la expresión "miscible en todas las proporciones", cuando se forman dos fases pero son fácilmente capaces de mezclarse en una dispersión uniforme que permanece estable con tal de que se agite mecánicamente al menos moderadamente. Algunos compresores de refrigeración (y otros) están diseñados para funcionar satisfactoriamente con tales mezclas miscibles de fluido de transferencia térmica y lubricante. En contraste, las mezclas que conducen a coagulación o

espesamiento significativo y forman dos o más fases son inaceptables comercialmente y se denominan en la presente memoria "inmiscibles".

- 5 En la práctica de la invención, el material de base para lubricantes se usa en un procedimiento para hacer funcionar maquinaria refrigerante de un modo tal que el lubricante atenúe el desgaste de las superficies de aluminio de la maquinaria de refrigeración en contacto con el lubricante solo o combinado con fluidos de transferencia térmica que contienen grupos fluoro, libres de cloro.

- 10 Los intervalos practicables y preferidos de viscosidad y variación de viscosidad con la temperatura para composiciones lubricantes de acuerdo con esta invención son generalmente los mismos que se establecen en la técnica para lubricantes que han de usarse en sistemas de refrigeración junto con un fluido de transferencia térmica, particularmente para un fluido de transferencia térmica de fluorocarbono y/o clorofluorocarbono. En general, según se apunta anteriormente, se prefiere que los lubricantes de acuerdo con esta invención tengan números del grado de viscosidad según la Organization for Standardization ("ISO") entre 15 y 320. Los intervalos de viscosidad para algunos de los números del grado de viscosidad ISO se dan en la Tabla 1.

TABLA 1

Número del Grado de Viscosidad ISO	Intervalo de Viscosidad en mm ² /s (Centistokes) a 40°C	
	Mínimo	Máximo
2	1,98	2,42
3	2,88	3,53
5	4,14	5,06
7	6,12	7,48
10	9,00	11,0
15	13,5	16,5
22	19,8	24,2
32	28,8	35,2
46	41,4	50,6
68	61,2	74,8
100	90,0	110,0
150	135,0	165,0
220	198,0	242,0
320	288,0	352,0
460	414,0	506,0
680	612,0	748,0
1000	900,0	1100,0
1500	1350,0	1650,0

- 15 La preparación de materiales de base para lubricantes de éster usados en la invención se describe con más detalles en los siguientes ejemplos.

Procedimiento General de Síntesis de Ésteres

- 20 El alcohol y el ácido que van a reaccionar, junto con un catalizador adecuado tal como diacetato de dibutilestaño, oxalato de estaño y/o titanato de tetrabutilo, se cargaron a un matraz de fondo redondo equipado con un agitador, termómetro, medios de pulverización de nitrógeno, condensador y un trampa de reciclado. El ácido se cargó en un exceso molar de aproximadamente 15% sobre el alcohol. La cantidad de catalizador era de 0,02 a 0,1% en peso del peso del ácido y el alcohol totales que se hacían reaccionar.

- 25 La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura entre aproximadamente 220 y 230°C, y agua procedente de la reacción resultante se recogió en la trampa mientras los ácidos a reflujo se devolvieron a la mezcla de reacción. Se mantuvo vacío parcial por encima de la mezcla de reacción según fuera necesario para alcanzar un reflujo.

La mezcla de reacción se muestreó ocasionalmente para la determinación del índice de hidroxilo y, después de que

- 5 el índice de hidroxilo hubiera caído por debajo de 5,0 mg de KOH por gramo de mezcla, la mayoría del ácido en exceso se retiró mediante destilación después de aplicar el vacío más alto obtenible con el aparato usado, mientras se disminuía la temperatura hasta aproximadamente 190°C. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió y cualquier acidez residual se retiró, si se deseaba, mediante tratamiento con cal, hidróxido sódico o ésteres epoxídicos. El lubricante o el material de base para lubricantes resultante se secó y se filtró antes de la combinación y la prueba de compatibilidad de fases.

Ejemplos

Ejemplo 1

Procedimiento General para la Prueba de Desgaste de Aluminio de Ésteres

- 10 Los ésteres se probaron con respecto al desgaste de aluminio en un compresor que es una pieza de un equipo de refrigeración. El compresor se hace funcionar continuamente durante 240 horas o hasta que se determinaba que la prueba había sido un fallo. Poco antes de la prueba, un aceite mineral de rodaje que contenía ditiofosfonato de zinc se eliminó por barrido del compresor.

Ejemplos de Materiales de Base de Éster Específicos

- 15 Ejemplos de ésteres de la presente invención y ésteres que no representan la invención (es decir, "ésteres comparativos") y resultados para el desgaste de aluminio y, en algunos casos, el índice de acidez para tales lubricantes de éster se indican en la Tabla 2 siguiente.

- 20 Como puede observarse a partir de los datos de la Tabla 2, el lubricante de éster de esta invención exhibe resultados de desgaste de aluminio claramente superiores. Más específicamente, según se apunta en la Tabla 2, el lubricante de éster de la invención en un compresor que se hacía funcionar durante 240 horas contenía sólo 4 ppm de aluminio y pasaba la prueba. En contraste, los lubricantes comparativos de los Ejemplos A y B contenían más de 500 veces tanto aluminio después de 20-30 horas de funcionamiento de un compresor. Los lubricantes C y D de los Ejemplos Comparativos contenían 57 ppm y 112 ppm de aluminio después de 20-30 horas de funcionamiento de un compresor. Los datos para el Ejemplo Comparativo E eran incompletos, pero parecía que el Ejemplo E podía haber pasado la prueba. Según se apunta en la nota al pie 5, el éster del Ejemplo comparativo E estaba combinado con un agente antidesgaste, a diferencia del éster de la invención que según se apunta anteriormente no requería la combinación con un agente antidesgaste para pasar la prueba.

- 30 El lubricante de éster usado en la invención identificado en la nota al pie 1 posteriormente en la presente memoria también se midió con respecto al índice de acidez ("IA") y se encontró que tenía un índice de 0,011. La corrosión resultante de tal éster sería insignificante.

TABLA 2

	Lubricante de éster de la Invención 1	Ejemplo Comparativo A ²	Ejemplo Comparativo B ²
Horas	240	20-30	20-30
Aluminio, ppm	4	>2000	>2000
IA	0,011	-	-
	Ejemplo Comparativo C ³	Ejemplo Comparativo D ⁴	Ejemplo Comparativo E ⁵
Horas	20-30	15-30	Puede haber pasado
Aluminio, ppm	57	112	
IA	0,045	0,076	

(continuación)

Notas al pie

1. Combinación de ésteres formada a partir de monopentaeritritol y una mezcla de ácidos de 19,95% por ciento en peso de una mezcla de ácido 2-metilbutanoico y ácido 3-metilbutanoico (siendo del orden de 99% ácido 2-metilbutanoico), 37,05 por ciento en peso de ácido n-pentanoico y 43,00 por ciento en peso de ácido isononanoico
2. Éster formado a partir de monopentaeritritol y una mezcla de ácidos de 7,00 por ciento en peso de ácido adípico, 60,45 por ciento en peso de ácido n-pentanoico y 32,55 por ciento en peso de ácido isopentanoico.
3. Éster formado a partir de 75,0 por ciento en peso de pentaeritritol técnico y 25,0 por ciento en peso de dipentaeritritol y una mezcla de ácidos de 48,5 por ciento en peso de ácido n-pentanoico, 9,6 por ciento en peso de ácido n-hexanoico, 10,7 por ciento en peso de ácido n-heptanoico, 14,8 por ciento en peso de ácido n-octanoico, 8,4 por ciento en peso de ácido n-nonanoico y 7,6 por ciento en peso de ácido n-decanoico.
4. Éster formado a partir de monopentaeritritol y una mezcla de ácidos de 60 por ciento en peso de ácido n-heptanoico, 19 por ciento en peso de ácido isooctanoico y 21 por ciento en peso de ácido isononanoico.
5. Lubricante del Ejemplo de la Composición D combinado con un aditivo antidesgaste (ICI Emkarate® RL 32 CF).

Ejemplo 2

Se repitió en procedimiento para la prueba de desgaste de aluminio del Ejemplo 1, excepto que la prueba se dejó continuar durante un período prolongado con medidas tomadas después de aproximadamente 400 horas. Los resultados del desgaste de aluminio se tomaron como anteriormente. Un pase para esta prueba es 5 ppm o menos. Además, también se midieron las concentraciones de hierro, cobre y silicio y la humedad, junto con el índice de acidez total ("IAT").

Como puede observarse a partir de los datos de la Tabla 3, el lubricante de éster de la invención exhibe propiedades de desgaste de aluminio y otras claramente superiores. De hecho, el lubricante de éster de la invención era el único lubricante en pasar la prueba de desgaste de aluminio.

TABLA 3

	Lubricante de Éster de la Invención	Ejemplo Comparativo D ⁷	Ejemplo Comparativo F ⁶
Horas	426	401	420
Aluminio, ppm	1	16	34
Hierro, ppm	0	6	175
Cobre, ppm	0	0	4
Silicio, ppm	7	6	15
Humedad, ppm	13	24	11

(continuación)			
	Lubricante de Éster de la Invención	Ejemplo Comparativo D7	Ejemplo Comparativo F6
IAT	0,02	0,04	Negro

6. Combinación de ésteres formada por una mezcla de polioles de 89,39 por ciento en peso de monopentaeritritol, 7,47 por ciento en peso de dipentaeritritol y 0,64 por ciento en peso de tripentaeritritol, creyéndose que el 3,46 por ciento en peso restante es uno de los polioles anteriores, y una mezcla de ácidos de 0,43 por ciento en peso de ácido n-butanoico, 9,57 por ciento en peso de una mezcla de ácido 2-metilbutanoico y ácido 3-metilbutanoico, 20,93 por ciento en peso de ácido n-pentanoico, 0,77 por ciento en peso de ácido n-hexanoico, 41,35 por ciento en peso de ácido n-heptanoico, 1,16 por ciento en peso de ácido n-octanoico, 24,91 por ciento en peso de ácido n-nonanoico, 0,51 por ciento en peso de ácido decanoico, 0,11 por ciento en peso de ácido n-undecanoico, 0,08 por ciento en peso de ácido láurico y 0,21 por ciento en peso de ácido desconocido.

7. Véase la nota al pie 4 para la Tabla 2.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para atenuar el desgaste sobre superficies de aluminio en un equipo de refrigeración durante el funcionamiento del equipo de refrigeración, que comprende poner en contacto el equipo con una composición lubricante que no está combinada con aditivos antidesgaste, comprendiendo dicha composición lubricante un éster formado a partir de al menos un alcohol seleccionado del grupo que consiste en monopentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol y una mezcla de ácidos carboxílicos que comprende, en porcentaje en peso, 40-60 por ciento de ácido isononanoico y 40-60 por ciento de una fuente de ácido pentanoico seleccionada del grupo que consiste en ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico y ácido n-pentanoico.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente alcohólico de la composición lubricante usada al llevar a cabo el método comprende 85-90 por ciento en peso de monopentaeritritol, 10-15 por ciento en peso de dipentaeritritol y 0-3 por ciento en peso de tripentaeritritol.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición lubricante de éster usada al llevar a cabo el método tiene un número del grado de viscosidad ISO entre 22 y 46.
- 15 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la composición lubricante de éster usada al llevar a cabo el método tiene un número del grado de viscosidad ISO de 32.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición lubricante de éster usada al llevar a cabo el método se forma a partir de una mezcla de ácidos que comprende como su fuente de ácido pentanoico 60-70 por ciento de ácido n-pentanoico y 30-40 por ciento de una mezcla de ácido 2-metilbutanoico y ácido 3-metilbutanoico.
- 20 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición lubricante de éster usada al llevar a cabo el método se forma a partir de una mezcla de ácidos que comprende en porcentaje en peso 19,95 por ciento de una mezcla de ácido 2-metilbutanoico y ácido 3-metilbutanoico, 37,05 por ciento de ácido n-pentanoico y 43,00 por ciento de ácido isononanoico.
- 25 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición lubricante es un componente de un fluido de trabajo refrigerante que comprende además un fluido de transferencia térmica que contiene grupos fluoro, libre de cloro.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el fluido de transferencia térmica libre de cloro se selecciona del grupo que consiste en pentafluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, difluorometano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano y mezclas de los mismos.
- 30 9. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el fluido de trabajo usado al llevar a cabo el método se selecciona del grupo que consiste en pentafluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, difluorometano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el fluido de trabajo usado al llevar a cabo el método es 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
- 35 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el éster se forma a partir de al menos un alcohol seleccionado del grupo que consiste en monopentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol y una mezcla de ácidos carboxílicos que comprende en peso 19,95 por ciento de una mezcla de ácido 2-metilbutanoico y ácido 3-metilbutanoico, 37,05 por ciento de ácido n-pentanoico y 43,00 por ciento de ácido isononanoico.