

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 708**

51 Int. Cl.:
C10M 111/02 (2006.01)
C10M 111/04 (2006.01)
C10M 101/02 (2006.01)
C10M 105/18 (2006.01)
C10M 107/32 (2006.01)
C10N 40/30 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00985881 .2**
96 Fecha de presentación: **26.12.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1243640**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.09.2002**

54 Título: **Composición de aceite para refrigerante natural para un refrigerador**

30 Prioridad:
28.12.1999 JP 37335199

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.07.2012

73 Titular/es:
IDEMITSU KOSAN CO., LTD.
1-1, MARUNOUCHI 3-CHOME, CHIYODA-KU
TOKYO 100-8321, JP

72 Inventor/es:
TAZAKI, Toshinori

74 Agente/Representante:
Zea Checa, Bernabé

ES 2 385 708 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).

DESCRIPCIÓN

Composición de aceite para refrigerante natural para un refrigerador.

5 **Campo técnico**

[0001] La presente invención se refiere al uso de una composición de aceite refrigerante para los refrigerantes a base de sustancias naturales amoníaco, propano, butano y dióxido de carbono.

10 **Estado de la técnica anterior**

[0002] En general, los refrigeradores, tal como los refrigeradores por compresión, comprenden un compresor, un condensador, una válvula de expansión y un evaporador que tiene una estructura en la cual se hace circular en el sistema cerrado una mezcla de un líquido refrigerante y un aceite lubricante. Hasta ahora, se han usado 15 clorofluorocarbonos, tales como diclorodifluorometano (R-12) y clorodifluorometano (R-22) como refrigerantes para los refrigeradores por compresión y se han producido y usado diversos aceites lubricantes en combinación con el refrigerante. Sin embargo, debido a la preocupación que existe de que los clorofluorocarbonos produzcan contaminación ambiental, tal como la destrucción de la ozonosfera en la estratosfera, cuando estas sustancias se liberan a la atmósfera, la normativa sobre los clorofluorocarbonos es cada vez más estricta en todo el mundo. 20 Debido a esta situación, la atención se está centrando en refrigerantes novedosos, tales como los hidrofluorocarbonos y fluorocarbonos, ejemplos típicos de los cuales, incluyen 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a). Aunque no existe temor de que los hidrofluorocarbonos y los fluorocarbonos destruyan la ozonosfera, existe temor de que estas sustancias puedan causar un calentamiento global debido a la longevidad de estas sustancias en la atmósfera. Por consiguiente, se considera el uso de refrigerantes a base de sustancias naturales que no causen los 25 problemas anteriores.

[0003] Entre los refrigerantes a base de sustancias naturales, se ha utilizado hasta ahora el amoníaco para refrigeradores industriales que requieren agentes oleosos y refrigerantes en grandes cantidades. Como aceite refrigerante para dichos refrigeradores se han usado aceites minerales. Sin embargo, dado que los aceites 30 minerales y el amoníaco no son miscibles entre sí, son indispensables otros aparatos, tales como un aparato para la separación del aceite. Por consiguiente, el sistema adquiere mayor tamaño y, además, el rendimiento del sistema no es suficientemente satisfactorio.

[0004] En el documento JP 05 0094 83 A, se describe que los polialquilenglicoles que no tienen un grupo hidroxilo 35 en ninguno de los extremos tienen una excelente miscibilidad con el amoníaco y contribuyen en gran medida a mejorar el rendimiento. En la memoria descriptiva de la solicitud anterior se describe que se pueden usar los aditivos convencionalmente utilizados para los aceites refrigerantes, tales como los agentes de presión extrema y antioxidantes. Sin embargo, el uso de los aditivos no se muestra en los ejemplos.

[0005] En el documento JP 06 010081 A, se describen aditivos que se usan ventajosamente en combinación con 40 refrigerantes de amoníaco o hidrofluorocarbono. Sin embargo, el uso de aditivos específicamente descritos en los ejemplos se limita al uso en combinación con refrigerantes hidrofluorocarbonados.

[0006] En el documento US A 5.368.765 se describen composiciones de aceite lubricante para un uso específico, 45 concretamente los refrigerantes fluorohidrocarbonados que contienen hidrógeno.

[0007] El documento EP US A 5.595.678 describe lubricantes para amoníaco. Estos lubricantes son un polialquilenglicol con un peso molecular de 200 a 4.000, los cuales se pueden mezclar con otros componentes, tales como un aceite mineral. El compuesto polialquilenglicol de acuerdo con el documento tiene un extremo acabado en 50 un grupo aromático o un grupo alquilo, en el último caso el número de átomos de carbono es un mínimo de diez.

[0008] El uso de polialquilenglicoles en los sistemas de refrigeración con amoníaco se describe en el documento US A 5.413.728. Pueden estar presentes otros componentes, tales como aceites minerales, aunque obviamente sólo 55 en cantidades residuales debido al uso previo, considerándose una cantidad residual que puede ser inferior al 1% en peso de la composición total.

[0009] El documento DE 44 04 804 A1 enseña el uso de polialquilenglicoles en sistemas de refrigeración con amoníaco. No se mencionan como otros compuestos a los aceites minerales.

[0010] En el documento JP 58 103594 A se describen composiciones de aceite lubricante para sistemas 60 refrigerantes a base de gas freón.

[0011] El documento EP A 0 989 180 es un documento según el Artículo 54(3) CPE. Este documento describe aceites lubricantes para uso en refrigeradores que utilizan amoníaco como refrigerante. El aceite comprende un 65 polipropilenglicol monoéter y puede comprender además otro tipo diferente de aceite.

[0012] El documento JP 10 147 682 A no se refiere a un polialquilenglicol.

[0013] En general, dado que el amoníaco tiene una mayor reactividad que otros refrigerantes y presenta propiedades básicas por sí mismo, se ha considerado que las sustancias ácidas son inadecuadas para su uso en combinación con amoníaco. Por otro lado, la mayoría de los aditivos son realmente sustancias ácidas. Esta situación provoca una lubricación insuficiente y se ha deseado una mejoría de esta situación. La presente situación descrita más arriba se refleja por el hecho de que las referencias anteriores no tienen descripciones específicas sobre el uso de combinaciones de amoníaco con aditivos convencionales. No se ha demostrado que estas combinaciones se puedan usar para aplicaciones prácticas.

10

[0014] La presente invención tiene como objeto proporcionar una composición de aceite refrigerante que tenga una excelente miscibilidad con refrigerantes a base de sustancias naturales y, en particular, refrigerantes a base de amoníaco y que presenten una lubricidad mejorada.

[0015] Como resultado de los extensos estudios realizados por los presentes inventores, se ha descubierto que el objeto de la presente invención se podía lograr efectivamente cuando la composición de aceite refrigerante comprende un componente de aceite sintético que comprende un compuesto poliéter que tiene una propiedad específica y un componente de aceite mineral que comprende azufre en cantidades relativas específicas y la cantidad de los componentes azufrados está en el intervalo de 5 a 1.000 ppm en la composición. La presente invención se ha realizado partiendo de la base de este hallazgo.

Explicación de la invención

[0016] El uso de la composición de aceite refrigerante para refrigerantes a base de sustancias naturales de la presente invención tiene los siguientes aspectos:

25

(1) Uso de una composición de aceite refrigerante que comprende

30

(A) un componente de aceite sintético que comprende un compuesto poliéter que tiene un punto de fluidez de -10°C o inferior y

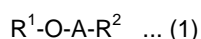
35

(B) un componente de aceite mineral que comprende componentes azufrados, teniendo el componente de aceite mineral un punto de fluidez de -5°C o inferior y un contenido de azufre de un 0,01 a un 5,00% en peso,

donde (A):(B), que es la relación entre la cantidad en peso del componente (A) y la cantidad en peso del componente (B) está en el intervalo de 25:75 a 99:1 y el contenido de azufre derivado del componente (B) en la composición está en el intervalo de 5 a 1.000 ppm,

40

donde dicho compuesto poliéter es un compuesto polialquilenglicol representado por la fórmula general (1):



45

donde R^1 y R^2 representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, uno de R^1 y R^2 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y el otro de R^1 y R^2 representa un átomo de hidrógeno; A representa una cadena de un homopolímero de óxido de propileno o un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno; y cuando el número de unidades de óxido de etileno está representado por m y el número de las unidades de óxido de propileno está representado por n, m y n satisfacen las siguientes relaciones: $0 \leq m/n \leq 10$ y $5 \leq m+n \leq 100$, para sistemas refrigerantes que utilizan un refrigerante a base de sustancias naturales seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, propano, butano y dióxido de carbono.

50

(2) Uso de una composición de aceite refrigerante que comprende

55

(A) un componente de aceite sintético que comprende un compuesto poliéter que tiene un punto de fluidez de -10°C o inferior y

60

(B) un componente de aceite mineral que comprende componentes azufrados, teniendo el componente de aceite mineral un punto de fluidez de -5°C o inferior y un contenido de azufre de un 0,01 a un 5,00% en peso,

donde (A):(B), que es la relación entre la cantidad en peso del componente (A) y la cantidad en peso del componente (B) está en el intervalo de 25:75 a 99:1 y el contenido de azufre derivado del componente (B) en la composición está en el intervalo de 5 a 1.000 ppm, y

65

donde el compuesto poliéter es un compuesto éter de polivinilo,

para sistemas refrigerantes que utilizan un refrigerante a base de sustancias naturales seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, propano, butano y dióxido de carbono.

- 5 (3) Uso descrito en (1) o (2), donde dicho refrigerante a base de sustancias naturales comprende un 90% en peso o más de amoníaco.

Breve descripción de los dibujos

[0017]

- 10 - La Figura 1 muestra un diagrama de flujo que presenta un ejemplo del ciclo refrigerante por compresión del sistema "compresor – condensador – válvula de expansión – evaporador" que tiene un separador de aceite y una línea de gas caliente.
- 15 - La Figura 2 muestra un diagrama de flujo que presenta un ejemplo del ciclo refrigerante por compresión del sistema "compresor – condensador – válvula de expansión – evaporador" que tiene un separador de aceite.
- 20 - La Figura 3 muestra un diagrama de flujo que presenta un ejemplo del ciclo refrigerante por compresión del sistema "compresor – condensador – válvula de expansión – evaporador" que tiene una línea de gas caliente.
- La Figura 4 muestra un diagrama de flujo que presenta un ejemplo del ciclo refrigerante por compresión del sistema "compresor – condensador – válvula de expansión – evaporador".

[0018] Descripciones de los símbolos numéricos en las Figuras:

- 25 1: Un compresor
- 2: Un condensador
- 30 3: Una válvula de expansión
- 4: Un evaporador
- 5: Un separador de aceite
- 35 6: Una línea de gas caliente
- 7: Una válvula para una línea de gas caliente

40 La realización más preferida para llevar a cabo la invención

[0019] Es necesario que el compuesto poliéter utilizado en la presente invención tenga un punto de fluidez de -10°C o inferior. Es preferible que la viscosidad cinemática a 100°C sea de 3 a 50 mm²/s. Es más preferible que la viscosidad cinemática sea de 3 a 45 mm²/s y que el punto de fluidez sea -15°C o menos. Cuando la viscosidad cinemática es inferior a 3 mm²/s, no exhibe una lubricidad suficiente a altas temperaturas. Cuando la viscosidad cinemática excede los 50 mm²/s, disminuye notablemente la miscibilidad con el amoníaco y aumenta la pérdida de potencia. Por consiguiente, aumenta el temor de que no se pueda completar una operación eficiente. Cuando el punto de fluidez es superior a -10°C, la resistencia al flujo a baja temperatura aumenta y la eficiencia y las lubricidades se ven adversamente afectadas.

50 [0020] El compuesto poliéter utilizado en la presente invención no se especifica particularmente siempre y cuando se satisfagan los requisitos anteriores. Los compuestos polialquilenglicol y los compuestos éter de polivinilo son adecuados como el compuesto poliéter. Los compuestos polialquilenglicol representados por la fórmula general (1) anterior son más adecuados como el compuesto polialquilenglicol.

55 [0021] En la fórmula general (1) anterior que representa el compuesto polialquilenglicol, R¹ y R² representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo isobutilo y grupo terc-butilo, uno de R¹ y R² representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y el otro de R¹ y R² representa un

60 átomo de hidrógeno. El compuesto puede tener diversas estructuras copolímero, tales como estructuras de un copolímero de bloque, un copolímero aleatorio y un copolímero alternante. m y n representan números que satisfacen las siguientes relaciones: 0 ≤ m/n ≤ 10, preferiblemente 0 ≤ m/n ≤ 3 y más preferiblemente 0 ≤ m/n ≤ 2 y 5 ≤ m+n ≤ 100 y preferiblemente 5 ≤ m+n ≤ 50.

65 [0022] En la presente invención, aparte del compuesto polialquilenglicol representado por la fórmula general (1) anterior, también se pueden usar como los compuestos poliéter un compuesto polialquilenglicol de un copolímero de

óxido de etileno-óxido de propileno representado por la fórmula general (2):



En la fórmula general (2), R³, R⁴ o R⁵ representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, al menos uno de R³, R⁴ o R⁵ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y A es igual que lo definido anteriormente para la fórmula general (1).

[0023] Ejemplos de grupo alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono representados por R³, R⁴ o R⁵ en la fórmula general (2) incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo isobutilo y grupo terc-butilo. Al menos uno de R³, R⁴ o R⁵ representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Cuando el valor representado por m/n es superior a 10 en la fórmula general (1) o (2) que representa el compuesto utilizado para la composición de aceite refrigerante de la presente invención, surge el inconveniente de que el compuesto se vuelve céreo y disminuye la miscibilidad. Cuando el valor representado por m+n es inferior a 5, surge el inconveniente de que la viscosidad es excesivamente pequeña y disminuye la lubricidad. Cuando el valor representado por m+n es superior a 100, surge el inconveniente de que la miscibilidad y la eficiencia del intercambio de calor disminuyen debido a la elevada viscosidad.

[0024] Ejemplos del compuesto éter de polivinilo incluyen compuestos éter de polivinilo que comprende unidades constituyentes representadas por la fórmula general (3):



donde R⁵, R⁶ y R⁷ representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, pudiendo ser el átomo y los grupos representados por R⁵, R⁶ y R⁷ iguales o diferentes entre sí, R⁸ representa un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, R⁹ representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, k representa números que dan un valor promedio de 0 a 10, pudiendo ser el átomo y los grupos representados por R⁵ a R⁹ iguales o diferentes entre las diferentes unidades constituyentes y, cuando está presente una pluralidad de R⁸O, la pluralidad de R⁸O puede representar el mismo grupo o diferentes grupos.

[0025] Los compuestos éter de polivinilo que comprenden copolímeros de bloque o aleatorios que comprenden las unidades constituyentes representadas por la fórmula general (3) anterior y las unidades constituyentes representadas por la fórmula general (4):



pueden usarse también como los compuestos poliéter. En la fórmula general (4), R¹⁰ a R¹³, representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y el átomo y los grupos representados por R¹⁰ a R¹³ pueden ser iguales o diferentes entre sí y pueden ser iguales o diferentes entre las diferentes unidades constituyentes.

[0026] En la fórmula general (3) anterior, R^5 , R^6 y R^7 representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. El átomo y los grupos representados por R^5 , R^6 y R^7 pueden ser iguales o diferentes entre sí. Ejemplos del grupo hidrocarburo incluyen grupos alquilo, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, diversos tipos de grupos pentilo, diversos tipos de grupos hexilo, diversos tipos de grupos heptilo y diversos tipos de grupos octilo; grupos cicloalquilo, tales como grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, diversos tipos de grupos metilciclohexilo, diversos tipos de grupos etilciclohexilo y diversos tipos de grupo de dimetilciclohexilo; grupos arilo, tales como grupo fenilo, diversos tipos de grupos metilfenilo, diversos tipos de grupos etilfenilo y diversos tipos de grupos dimetilfenilo y grupos arilalquilo, tales como el grupo bencilo, diversos tipos de grupos feniletilo y diversos tipos de grupos metilbencilo. Es preferible que R^5 , R^6 y R^7 representen un átomo de hidrógeno.

[0027] Por otro lado, R^8 en la fórmula general (3) representa un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono. Ejemplos del grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, incluyen grupos alifáticos divalentes, tales como grupo metileno, grupo etileno, grupo feniletileno, grupo 1,2-propileno, grupos 2-fenil-1,2-propileno, grupo 1,3-propileno, diversos tipos de grupos butileno, diversos tipos de grupos pentileno, diversos tipos de grupos hexileno, grupos heptileno, diversos tipos de grupos octileno, diversos tipos de grupos nonileno y diversos tipos de grupos decileno; grupos alicíclicos que tienen dos partes de unión en un hidrocarburo alicíclico, tales como ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, dimetilciclohexano y propilciclohexano; grupos hidrocarburos aromáticos divalentes, tales como diversos tipos de grupos fenileno, diversos tipos de grupos metilfenileno, diversos tipos de grupos etilfenileno, diversos tipos de grupos dimetilfenileno y diversos tipos de grupos naftileno, grupos alquilaromáticos que tienen una parte de unión monovalente en cada una de las partes alquilo y la parte aromática de los hidrocarburos alquilaromáticos, tales como tolueno, xileno y etilbenceno y grupos hidrocarburo alquilaromáticos que tienen partes de unión en las partes grupo alquilo de hidrocarburos polialquilaromáticos, tales como xileno y dietilbenceno. Entre los grupos anteriores, son preferibles los grupos alifáticos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono.

[0028] Además, k en la fórmula general (3) representa números que muestran los números de repetición del grupo representado por R^8O y que dan un valor promedio en el intervalo de 0 a 10 y preferiblemente en el intervalo de 0 a 5. Cuando está presente una pluralidad de R^8O , la pluralidad de R^8O puede representar el mismo grupo o diferentes grupos.

[0029] Además, R^9 en la fórmula general (3) representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos del grupo hidrocarburo representado por R^9 incluyen grupos alquilo, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, diversos tipos de grupo pentilo, diversos tipos de grupos hexilo, diversos tipos de grupos heptilo, diversos tipos de grupos octilo, diversos tipos de grupos nonilo y diversos tipos de grupos decilo; grupos cicloalquilo, tales como grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, diversos tipos de grupos metilciclohexilo, diversos tipos de grupos etilciclohexilo, diversos tipos de grupos propilciclohexilo y diversos tipos de grupos dimetilciclohexilo; grupos arilo, tales como grupo fenilo, diversos tipos de grupos metilfenilo, diversos tipos de grupos etilfenilo, diversos tipos de grupos dimetilfenilo, diversos tipos de grupos propilfenilo, diversos tipos de grupos trimetilfenilo, diversos tipos de grupos butilfenilo y diversos tipos de grupos naftilo y grupos arilalquilo, tales como grupo bencilo, diversos tipos de grupos feniletilo, diversos tipos de grupos metilbencilo, diversos tipos de grupos fenilpropilo y diversos tipos de grupos fenilbutilo. El átomo y los grupos representados por R^5 a R^9 pueden ser iguales o diferentes entre diferentes unidades constituyentes.

[0030] Es preferible que el compuesto éter de polivinilo (i) que comprende las unidades constituyentes representadas por la fórmula general (3) anterior tenga una relación entre el número por mol de carbono y el número por mol de oxígeno en el intervalo de 4,2 a 7,0. Cuando esta relación es menor que 4,2, el compuesto es en gran medida higroscópico. Cuando la relación excede 7,0, la miscibilidad con el refrigerante ocasionalmente se reduce.

[0031] En la fórmula general (4) anterior, R^{10} a R^{13} representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y el átomo y los grupos representados por R^{10} a R^{13} pueden ser iguales o diferentes entre sí. Ejemplos de grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono incluyen los grupos descritos anteriormente como los ejemplos del grupo hidrocarburo representado por R^9 en la fórmula general anterior (3). El átomo y los grupos representados por R^{10} a R^{13} pueden ser iguales o diferentes entre diferentes unidades constituyentes.

[0032] Es preferible que el compuesto éter de polivinilo (ii) que comprende un copolímero de bloque o aleatorio que comprende las unidades constituyentes representadas por la fórmula general (3) anterior y las unidades constituyentes representadas por la fórmula general (4) tenga una relación entre el número por mol de carbono y el número por mol de oxígeno en el intervalo de 4,2 a 7,0. Cuando esta relación es inferior a 4,2, el compuesto es en gran medida higroscópico. Cuando la relación excede 7,0, la miscibilidad con el refrigerante ocasionalmente se reduce.

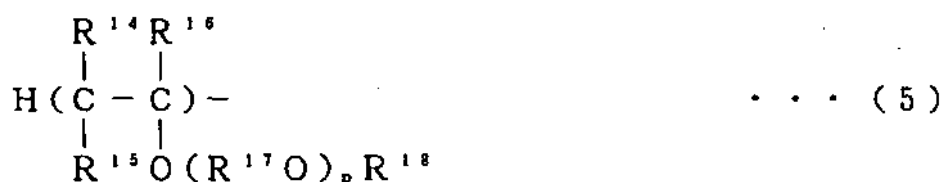
[0033] En la presente invención, también se puede usar una mezcla del compuesto éter de polivinilo (i) y el

compuesto éter de polivinilo (ii). Los compuestos éter de polivinilo (i) y (ii) utilizados en la presente invención se pueden producir por polimerización del correspondiente monómero de éter de vinilo y la copolimerización del correspondiente monómero de hidrocarburo que tiene un doble enlace olefínico y el correspondiente monómero de éter de vinilo, respectivamente.

5

[0034] Como el compuesto éter de polivinilo utilizado en la presente invención, son preferibles los compuestos éter de polivinilo que tienen las siguientes estructuras terminales:

[0035] Compuestos de éter de polivinilo que tienen un extremo que tiene la estructura representada por la fórmula general (5) o (6):



15 donde R^{14} , R^{15} y R^{16} , representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, pudiendo ser los átomos y los grupos representados por R^{14} , R^{15} y R^{16} iguales o diferentes entre sí, R^{19} , R^{20} y R^{21} y R^{22} representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, pudiendo ser los átomos y los grupos representados por R^{19} , R^{20} y R^{21} y R^{22} iguales o diferentes entre sí, R^{17} representa un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, R^{18}

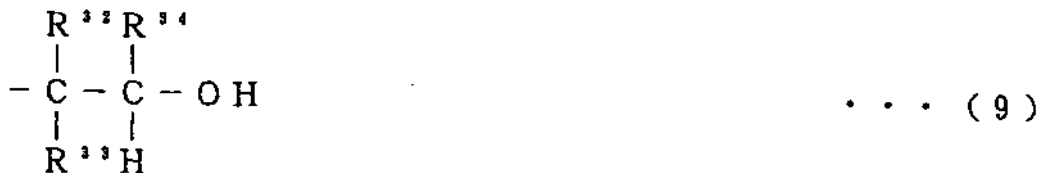
20 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, p representa números que dan un valor promedio de 0 a 10 y cuando está presente una pluralidad de $R^{17}O$, la pluralidad de $R^{17}O$ puede representar el mismo grupo o diferentes grupos y teniendo el otro extremo la estructura representada por la fórmula general (7) o (8):



25 donde R^{23} , R^{24} y R^{25} , representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, pudiendo ser los átomos y los grupos representados por R^{23} , R^{24} y R^{25} iguales o diferentes entre sí, R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, pudiendo ser los átomos y los grupos representados por R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} iguales o diferentes entre sí, R^{26} representa un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, R^{27}

30 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, q representa números que dan un valor promedio de 0 a 10 y cuando está presente una pluralidad de $R^{26}O$, la pluralidad de $R^{26}O$ puede representar el mismo grupo o diferentes grupos y

[0036] Los compuestos éter de polivinilo que tienen un extremo que tiene la estructura representada por la fórmula general (5) o (6) anterior y teniendo el otro extremo la estructura representada por la fórmula general (9):



5 donde R^{32} , R^{33} y R^{34} , representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, pudiendo ser los átomos y los grupos representados por R^{32} , R^{33} y R^{34} , iguales o diferentes entre sí.

[0037] Entre los compuestos éter de polivinilo anteriores, en la presente invención se utilizan preferiblemente los siguientes compuestos:

15 (a) Compuestos que tienen un extremo que tiene la estructura representada por la fórmula general (5) o (6) y el otro extremo tiene la estructura representada por la fórmula general (7) o (8) y que comprende las unidades estructurales representadas por la fórmula general (3) en la cual R^5 , R^6 y R^7 representa cada uno de ellos átomos de hidrógeno, k representa los números de 0 a 4, R^8 representa un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y R^9 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

20 (b) Compuestos que comprenden las unidades estructurales representadas por la fórmula general (3) sola y que un extremo tiene la estructura representada por la fórmula general (5) y el otro extremo tiene la estructura representada por la fórmula general (7), donde R^5 , R^6 y R^7 en la fórmula general (3) cada uno representa un átomo de hidrógeno, k representa números de 0 a 4, R^8 representa un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y R^9 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

25 (c) Compuestos que tienen un extremo que tiene la estructura representada por la fórmula general (5) o (6) y el otro extremo tiene la estructura representada por la fórmula general (9) y que comprende las unidades estructurales representadas por la fórmula general (3) en la cual R^5 , R^6 y R^7 representa cada uno de ellos átomos de hidrógeno, k representa los números de 0 a 4, R^8 representa un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y R^9 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y

30 (d) Compuestos que comprenden las unidades estructurales representadas por la fórmula general (3) sola y que un extremo tiene la estructura representada por la fórmula general (5) y el otro extremo tiene la estructura representada por la fórmula general (8), donde R^5 , R^6 y R^7 en la fórmula general (3) cada uno representa un átomo de hidrógeno, k representa números de 0 a 4, R^8 representa un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y R^9 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

35 **[0038]** En la presente invención, también se pueden usar compuestos éter de polivinilo que comprenden la unidad estructural representada por la fórmula general (3) anterior y que tienen un extremo con la estructura representada por la fórmula general (5) anterior y el otro extremo tiene la estructura representada por la fórmula general (10) siguiente:



40 En la fórmula general (10) R^{35} , R^{36} y R^{37} representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y los átomos y los grupos representados por R^{35} , R^{36} y R^{37} pueden ser iguales o diferentes entre sí; R^{38} y R^{40} representa cada uno de ellos un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono y puede representar el mismo grupo o diferentes grupos; R^{39} y R^{41} representa cada uno de ellos un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y puede representar el mismo grupo o diferentes grupos; c y d representa cada uno de ellos números que dan un valor promedio de 0 a 10 y

pueden representar el mismo número o diferentes números; cuando está presente una pluralidad de R³⁸O, la pluralidad de R³⁸O puede representar el mismo grupo o diferentes grupos y cuando está presente una pluralidad de R⁴⁰O, la pluralidad de R⁴⁰O puede representar el mismo grupo o diferentes grupos.

- 5 **[0039]** Además, ejemplos de los compuestos éter de polivinilo que se pueden usar en la presente invención incluyen homopolímeros o copolímeros de éteres de alquilvinilo que comprenden unidades estructurales representadas por la fórmula general (11) o (12):



- 10 donde R⁴² representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y que tiene un peso molecular promedio en peso de 300 a 5.000 y un extremo que tiene la estructura representada por la fórmula general (13) o (14):



- 15 $-\text{CH}=\text{CHOR}^{44} \quad (14)$

donde R⁴³ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y R⁴⁴ representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

- 20 **[0040]** Además, ejemplos del compuesto éter de polivinilo descrito anteriormente incluyen los compuestos descritos detalladamente en los documentos EP 1 059 279 A, EP 0644175A, JP 6 234 815 y US 5 908 818 A.

- [0041]** El componente de aceite mineral utilizado en la presente invención no está particularmente especificado. Ejemplos del componente de aceite mineral incluyen aceites destilados obtenidos por destilación atmosférica de
 25 aceites brutos paraafínicos, aceites brutos intermedios y aceites brutos nafténicos, aceites destilados obtenidos por destilación en vacío de aceites residuales de la destilación atmosférica y aceites purificados obtenidos mediante la purificación de los anteriores aceites de acuerdo con un procedimiento convencional, tales como los aceites purificados con disolventes, aceites purificados por hidrogenación, aceites tratados por descerado y aceites tratados con arcilla blanca. El componente de aceite mineral tiene un punto de fluidez de -5°C o menos y un contenido de
 30 azufre de un 0,01 a un 5,00% en peso. Cuando el punto de fluidez es superior a -5°C, el punto de fluidez de la composición de aceite refrigerante obtenida por mezcla con el compuesto poliéter es elevado y existe la posibilidad de que la fluidez disminuya. Cuando el contenido de azufre está fuera del límite anterior, existe el temor de que no se produzca el efecto adición o que la estabilidad se deteriore hasta formar un sedimento.

- 35 **[0042]** Es necesario que (A):(B), la relación entre la cantidad por peso del componente (A) que comprende el compuesto poliéter y la cantidad en peso del componente (B) que comprende el componente azufre, esté en el intervalo de 25:75 a 99: 1. Cuando la relación sea inferior al intervalo anteriormente mencionado, no se pueden exhibir suficientes propiedades debido a las reducciones en la fluidez a bajas temperaturas y a la miscibilidad con amoníaco. Cuando la relación excede el intervalo anteriormente mencionado, no se puede esperar el efecto de
 40 adición del componente de aceite mineral. Es preferible que la relación esté en el intervalo de 25:75 a 75:25.

- [0043]** Es necesario que la composición de aceite refrigerante de la presente invención comprenda componentes azufrados derivados del componente mineral en una cantidad de 5 a 1.000 ppm y preferiblemente de 50 a 500 ppm. Por consiguiente, la cantidad del componente de aceite mineral utilizado se ajusta de acuerdo con el contenido de
 45 los componentes azufrados en el componente de aceite mineral, de tal manera que el contenido de azufre en la composición de aceite refrigerante se ajuste al intervalo anterior. Cuando el contenido de los componentes azufrados en la composición de aceite refrigerante sea inferior a 5 ppm, no existe el efecto esperado de adición para proporcionar lubricidad. Cuando el contenido de los componentes azufrados supera las 1.000 ppm, la estabilidad se deteriora y aumenta el temor a la formación de un sedimento. A la composición de aceite refrigerante para

refrigerantes a base de sustancias naturales de la presente invención, se pueden añadir, si es necesario, agentes de presión extrema, trampas de ácido, antioxidantes y agentes anticorrosión.

[0044] En la presente invención, refrigerante a base de sustancias naturales significa amoníaco, propano, butano y dióxido de carbono. La composición de aceite lubricante de la presente invención es efectiva, en particular, para los refrigerantes a base de amoníaco, es decir, sistemas refrigerantes que contienen un 90% en peso o más de amoníaco. La composición de aceite lubricante de la presente invención también es efectiva para otros sistemas refrigerantes a base de sustancias naturales. En el procedimiento para la lubricación de refrigeradores que utilizan la composición de aceite refrigerante de la presente invención, es preferible que la relación entre la cantidad en peso del refrigerante a base de sustancias naturales anterior y la cantidad en peso de la composición de aceite refrigerante anterior esté en el intervalo de 99/1 a 10/90. Si la cantidad del refrigerante es inferior al intervalo anterior, disminuye la capacidad refrigerante. Si la cantidad del refrigerante excede el intervalo anterior, la lubricidad se deteriora. Por consiguiente, no se prefieren cantidades fuera del intervalo anterior. Desde el punto de vista anterior, es más preferible que la relación entre la cantidad en peso del refrigerante y la cantidad en peso de la composición de aceite refrigerante esté en el intervalo de 95/5 a 30/70.

[0045] La composición de aceite refrigerante de la presente invención se puede aplicar a varios tipos de refrigeradores. En particular la composición de aceite refrigerante de la presente invención se aplica ventajosamente a los ciclos refrigerantes por compresión en refrigeradores por compresión industriales en los cuales los agentes oleosos y el refrigerante deben utilizarse en grandes cantidades. Por ejemplo, la composición de aceite refrigerante se puede aplicar ventajosamente a los refrigeradores descritos en los documentos EP 0 485 979 A, JP 08 259 975 A, JP 08 240 362A, JP08 253 779A, JP08 240 352 A, EP 0 496 937 A, JP 08 226 717A y JP08 231 972A. Por ejemplo, se pueden observar los efectos ventajosos cuando la composición de aceite refrigerante de la presente invención se aplica a ciclos refrigerantes por compresión que tienen un separador de aceite y/o una línea de gas caliente, tales como los ciclos refrigerantes mostrados en las Figuras 1 a 3.

Ejemplo

[0046] La presente invención se describirá a continuación más detalladamente haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

[0047] Los métodos de ensayo utilizados en los ejemplo fueron los siguientes:

[Estabilidad]

[0048] En un autoclave que tiene un volumen interno de 20 ml, se introdujeron 7 g de una muestra de aceite, 3 g de un refrigerante de amoníaco gaseoso y un catalizador metálico que contiene cobre, aluminio y hierro y se añadió agua al sistema en una cantidad tal que el contenido de agua se ajustó hasta 1.000 ppm. Después de cerrado el autoclave y mantenido a 150°C durante 14 días, se analizó la muestra de aceite.

[Carga de falla]

[0049] La carga de falla se midió de acuerdo con el método de ASTM D-3233 con una velocidad de rotación de 290 rpm a temperatura ambiente.

[Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos comparativos 1 a 6]

[0050] El ensayo de estabilidad y la medición de la carga de falla se realizaron usando las composiciones de aceite refrigerante mostradas en la Tabla 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Los componentes (A) y (B) se abrevian como se indica en la Tabla 1. El componente (A) (El componente de aceite sintético)

PAG-1: Poli(oxipropilen) glicol dimetil éter

PAG-2: Poli(oxietilen(10) oxipropilen (90)) glicol mono(n-butyl) éter

PAG-3: Poli(oxietilen(20) oxipropilen (80)) glicol monoetil éter

PVE-1: Un copolímero de polietil vinil éter (90) y poliisobutil vinil éter (10)

PVE-2: Un copolímero de polietil vinil éter (70) y poliisobutil vinil éter (30)

Componente (B) (El componente de aceite mineral)

La viscosidad cinemática a 40°C: 11,6 mm²/s

La viscosidad cinemática a 100°C: 2,84 mm²/s

El contenido de azufre: 0,06%

5 El punto de fluidez: -45°C

Tabla 1

	Componente (A)			Componente (B)		Composición	
	tipo	viscosidad cinemática a 100°C (mm ² /s)	punto de fluidez (°C)	composición	composición	viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	contenido de azufre (ppm)
Ejemplo comparativo 1	PAG-1	17,8	-50>	74	26	49,5	153
Ejemplo 1	PAG-2	20,8	-50>	58	42	38,3	255
Ejemplo 2	PAG-3	25,1	-50>	46	54	31,4	322
Ejemplo 3	PVE-1	12,5	-50>	36	64	22,4	395
Ejemplo 4	PVE-2	11,4	-50>	53	47	32,4	283
Ejemplo comparativo 2	PAG-1	17,8	-50>	100	0	99,4	5>
Ejemplo comparativo 3	PAG-2	20,8	-50>	100	0	129,8	5>
Ejemplo comparativo 4	PAG-3	25,1	-50>	100	0	160,0	5>
Ejemplo comparativo 5	PVE-1	12,5	-50>	100	0	130,0	5>
Ejemplo comparativo 6	PVE-2	11,4	-50>	100	0	113,3	5>

composición: la relación entre la cantidad en peso del Componente (A) y la cantidad en peso del Componente (B)

Tabla 2

	Estabilidad				Carga de falla
	aspecto del aceite	precipitados	catalizador metálico	valor total del ácido después del ensayo (mgKOH/g)	(N)
Ejemplo comparativo 1	bueno	ninguno	sin cambio	0,01	3560
Ejemplo 1	bueno	ninguno	sin cambio	0,01	3770
Ejemplo 2	bueno	ninguno	sin cambio	0,01	3650
Ejemplo 3	bueno	ninguno	sin cambio	0,01	3420
Ejemplo 4	bueno	ninguno	sin cambio	0,01	3370
Ejemplo comparativo 2	bueno	ninguno	sin cambio	0,01	2890
Ejemplo comparativo 3	bueno	ninguno	sin cambio	0,01	3060
Ejemplo comparativo 4	bueno	ninguno	sin cambio	0,01	2960
Ejemplo comparativo 5	bueno	ninguno	sin cambio	0,01	2670
Ejemplo comparativo 6	bueno	ninguno	sin cambio	0,01	2550

10 Aplicabilidad industrial

[0051] En la presente invención, el componente de aceite mineral que contiene azufre se añade al componente de aceite sintético que comprende el compuesto poliéter que tiene las propiedades específicas, de forma que el aceite refrigerante contenga azufre derivado del aceite mineral en una cantidad relativa específica. La lubricidad se puede mejorar sin efectos adversos sobre la compatibilidad del compuesto poliéter con refrigerantes a base de sustancias naturales seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, propano, butano y dióxido de carbono y, en particular, con refrigerantes a base de amoníaco.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de aceite refrigerante que comprende

- 5 (A) un componente de aceite sintético que comprende un compuesto poliéter que tiene un punto de fluidez de -10°C o inferior y
- (B) un componente de aceite mineral que comprende componentes azufrados, teniendo el componente de aceite mineral un punto de fluidez de -5°C o inferior y un contenido de azufre de un 0,01 a un 5,00% en peso,

10 donde (A):(B) que es la relación entre la cantidad en peso del componente (A) y la cantidad en peso del componente (B) está en el intervalo de 25:75 a 99:1 y el contenido de azufre derivado del componente (B) en la composición está en el intervalo de 5 a 1.000 ppm,

15 donde dicho compuesto poliéter es un compuesto polialquilenglicol representado por la fórmula general (1):



- 20 donde R^1 y R^2 representa cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, uno de R^1 y R^2 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y el otro de R^1 y R^2 representa un átomo de hidrógeno; A representa una cadena de un homopolímero de óxido de propileno o un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno; y cuando el número de unidades de óxido de etileno está representado por m y el número de las unidades de óxido de propileno está representado por n,
- 25 m y n satisface las siguientes relaciones: $0 \leq m/n \leq 10$ y $5 \leq m+n \leq 100$, para sistemas refrigerantes que utilizan un refrigerante a base de sustancias naturales seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, propano, butano y dióxido de carbono.

2. Uso de una composición de aceite refrigerante que comprende

- 30 (A) un componente de aceite sintético que comprende un compuesto poliéter que tiene un punto de fluidez de -10°C o inferior y
- (B) un componente de aceite mineral que comprende componentes azufrados, teniendo el componente de aceite mineral un punto de fluidez de -5°C o inferior y un contenido de azufre de un 0,01 a un 5,00% en peso,

40 donde (A):(B) que es la relación entre la cantidad en peso del componente (A) y la cantidad en peso del componente (B) está en el intervalo de 25:75 a 99:1 y el contenido de azufre derivado del componente (B) en la composición está en el intervalo de 5 a 1.000 ppm, y

45 donde el compuesto poliéter es un compuesto éter de polivinilo, para sistemas refrigerantes que utilizan un refrigerante a base de sustancias naturales seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, propano, butano y dióxido de carbono.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, donde dicho refrigerante a base de sustancias naturales comprende un 90% en peso o más de amoníaco.

Fig. 1

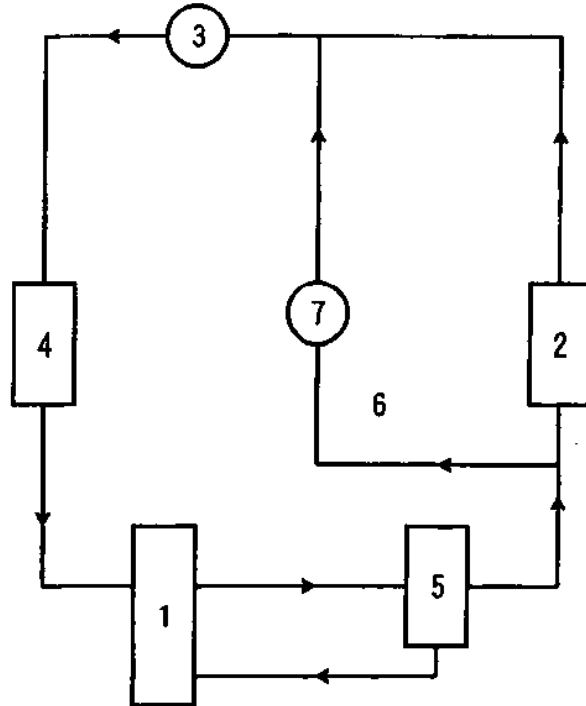


Fig. 2

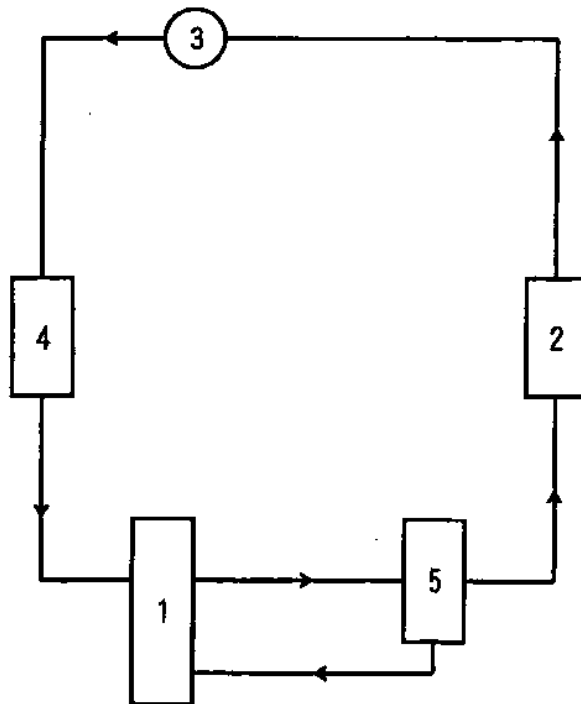


Fig. 3

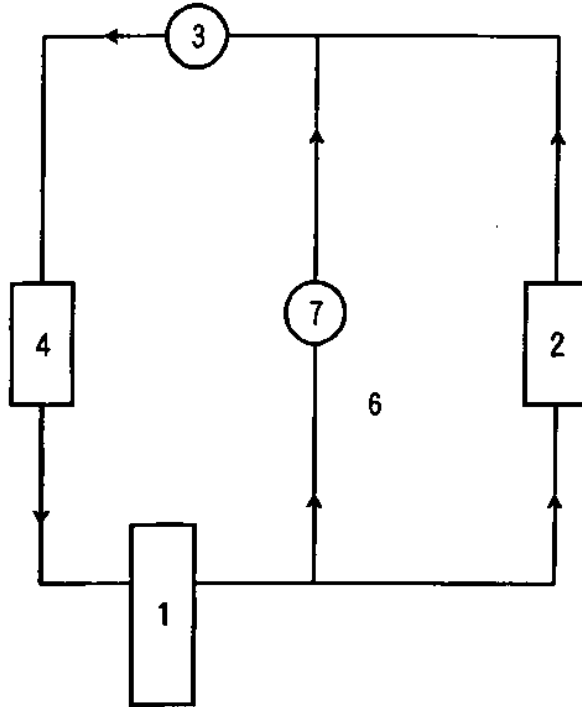
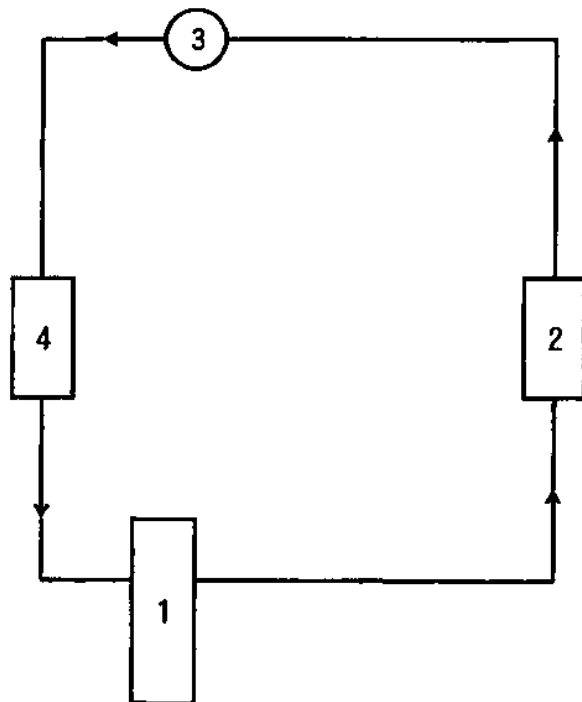


Fig. 4



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden 5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP 05009483 A [0004]
- JP 6010081 A [0005]
- US 5368765 A [0006]
- US 5595678 A [0007]
- US 5413728 A [0008]
- DE 4404804 A1 [0009]
- JP 58103594 A [0010]
- EP 0989180 A [0011]
- JP 10147682 A [0012]
- EP 1059279 A [0040]
- EP 0644175 A [0040]
- JP 6234815 B [0040]
- US 5908818 A [0040]
- JP 08240362 A [0045]
- JP 08253779 A [0045]
- JP 08240352 A [0045]
- EP 0496937 A [0045]
- JP 08226717 A [0045]
- JP 08231972 A [0045]