

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 434**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04** (2006.01)

**C10M 171/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2013 PCT/FR2013/050038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13110867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2013 E 13701844 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2807225**

54 Título: **Composiciones de transferencia de calor que presentan una miscibilidad mejorada con el aceite lubricante**

30 Prioridad:

**26.01.2012 FR 1250762**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**19.07.2018**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BOUSSAND, BÉATRICE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 676 434 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

Composiciones de transferencia de calor que presentan una miscibilidad mejorada con el aceite lubricante

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones de transferencia de calor a base de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que presentan una miscibilidad mejorada con el aceite lubricante.

**Antecedentes técnicos**

10 Los fluidos a base de compuestos fluorocarbonados se utilizan en gran medida en los sistemas de transferencia de calor por compresión de vapor, en concreto los dispositivos de climatización, de bomba de calor, de refrigeración o de congelación. Estos dispositivos tienen en común que están basados en un ciclo termodinámico que comprende la vaporización del fluido a baja presión (en la que el fluido absorbe el calor); la compresión del fluido vaporizado hasta una presión elevada; la condensación del fluido vaporizado a un líquido a presión elevada (en la que el fluido expulsa el calor); y la expansión del fluido para terminar el ciclo.

15 La elección de un fluido de transferencia de calor (que puede ser un compuesto puro o una mezcla de compuestos) está dictada, por una parte, por las propiedades termodinámicas del fluido y, por otra parte, por restricciones complementarias. Así pues, un criterio particularmente importante es el del impacto del fluido considerado sobre el medio ambiente. En particular, los compuestos clorados (clorofluorocarburos e hidrocliclorofluorocarburos) presentan la desventaja de dañar la capa de ozono. Se prefieren ahora, en general, los compuestos no clorados tales como los hidrofluorocarburos, los fluoroéteres y las fluoroolefinas.

20 Otra restricción medioambiental es la del potencial de calentamiento global (GWP). Por lo tanto, es esencial desarrollar composiciones de transferencia de calor que presenten un GWP lo más bajo posible y un buen rendimiento energético.

Por otra parte, para lubricar las piezas móviles del compresor (o compresores) de un sistema de compresión de vapor, debe añadirse un aceite lubricante al fluido de transferencia de calor. El aceite puede ser, de manera general, mineral o sintético.

25 La elección del aceite lubricante se efectúa en función del tipo de compresor, y de modo que no reaccione con el fluido de transferencia de calor propiamente dicho y con los otros compuestos presentes en el sistema.

30 Para ciertos sistemas de transferencia de calor (en concreto de pequeño tamaño), el aceite lubricante generalmente está autorizado a circular en el conjunto del circuito, estando concebido el conjunto de tuberías de tal forma que el aceite pueda fluir por gravedad hacia el compresor. En otros sistemas de transferencia de calor (en concreto de gran tamaño), se prevé un separador de aceite inmediatamente después del compresor, así como un dispositivo de gestión del nivel de aceite, que asegura el retorno del aceite hacia el o los compresores. Incluso cuando está presente un separador de aceite, el conjunto de tuberías del sistema debe concebirse entonces de manera que el aceite pueda volver por gravedad hacia el separador de aceite o hacia el compresor.

35 Los documentos US 7.279.451 y US 7.534.366 describen composiciones a base de fluoroolefinas, por ejemplo a base de tetrafluoropropeno. Se prevén asimismo diversos aceites lubricantes. El documento informa también de resultados de compatibilidad entre 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) o 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf) y los aceites lubricantes del tipo polialquilen glicol. El documento US2003/032563 se refiere a un aceite lubricante, para el dióxido de carbono como refrigerante, a base de un polialquilen glicol que tiene una viscosidad cinemática de 3 a 50 mm<sup>2</sup>/s, y al menos un componente seleccionado de un derivado carbonilo y un éster de polioliol, que tienen viscosidades cinemáticas específicas.

40 Cuando el o los compuestos de transferencia de calor presentan una mala miscibilidad con el aceite lubricante, existe una tendencia a quedar atrapado(s) al nivel del evaporador y a no regresar al compresor, lo que no permite un correcto funcionamiento del sistema.

45 A este respecto, existe entonces una necesidad de desarrollar composiciones de transferencia de calor de bajo GWP (y que presenten un buen rendimiento energético), en las que los compuestos de transferencia de calor presenten una buena miscibilidad con el aceite lubricante.

50 En particular, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) es un compuesto de transferencia de calor particularmente interesante, en concreto debido a su bajo GWP y a su buen rendimiento energético. En cambio, su miscibilidad con ciertos aceites lubricantes es imperfecta y limita su aplicación. Por lo tanto, es deseable mejorar la miscibilidad de las composiciones a base de HFO-1234yf con los aceites lubricantes habituales.

**Compendio de la invención**

Se describe una composición que puede comprender 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y un aceite lubricante que comprende un polialquilen glicol y un éster de poliol, pudiendo ser el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante inferior o igual a 25%.

- 5 La presente invención se refiere a una composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y un aceite lubricante que comprende un polialquilen glicol y un éster de poliol, siendo el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante de 10% a 25%.

Se describe un contenido de éster de poliol en el aceite lubricante que puede ser de 5 a 25%, de 7 a 20%, o de 10 a 15%.

- 10 Según un modo de realización, el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante es de 10% a 15%.

Según un modo de realización, la composición comprende de 1 a 99% de aceite lubricante, preferiblemente de 5 a 50%, de manera más particularmente preferida de 10 a 40%, e idealmente de 15 a 35%.

- 15 Según un modo de realización, la composición comprende además: uno o varios aditivos seleccionados entre compuestos de transferencia de calor, estabilizadores, tensioactivos, agentes marcadores, agentes fluorescentes, agentes odorizantes, agentes de solubilización y sus mezclas; preferiblemente uno o varios aditivos seleccionados entre estabilizadores, tensioactivos, agentes marcadores, agentes fluorescentes, agentes odorizantes, agentes de solubilización y sus mezclas.

Según un modo de realización, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno es el único compuesto de transferencia de calor presente.

- 20 Se describe la utilización de una mezcla que puede comprender un polialquilen glicol y un éster de poliol como aceite lubricante en un circuito de compresión de vapor, junto con un fluido de transferencia de calor que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, pudiendo ser el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante inferior o igual a 25%.

- 25 La invención se refiere, asimismo, a la utilización de una mezcla que comprende un polialquilen glicol y un éster de poliol como aceite lubricante en un circuito de compresión de vapor, junto con un fluido de transferencia de calor que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, siendo el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante de 10% a 25%.

Según un modo de realización, el fluido de transferencia de calor consiste esencialmente, o preferiblemente consiste, en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Se describe un contenido de éster de poliol en el aceite lubricante que puede ir de 5 a 25%, de 7 a 20%, o de 10 a 15%.

- 30 Según un modo de realización, el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante es de 10% a 15%.

La invención se refiere, asimismo, a una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene una composición de transferencia de calor que es una composición tal como la descrita anteriormente.

- 35 Según un modo de realización, la instalación se selecciona entre instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, de climatización, de refrigeración, de congelación y los ciclos de Rankine.

Según un modo de realización, la instalación es una instalación de climatización para automóvil.

- 40 La invención se refiere, asimismo, a un proceso de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo por medio de un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho proceso, sucesivamente, la evaporación al menos parcial del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación al menos parcial del fluido de transferencia de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, en el que el fluido de transferencia de calor está asociado con un aceite lubricante para formar una composición de transferencia de calor, siendo dicha composición de transferencia de calor una composición tal como la descrita anteriormente.

- 45 Según un modo de realización, el proceso es un proceso de climatización móvil o estacionario, y preferiblemente un proceso de climatización para automóvil.

- 50 La invención se refiere, asimismo, a un proceso de reducción del impacto ambiental de una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor inicial, comprendiendo dicho proceso una etapa de sustitución del fluido de transferencia de calor inicial en el circuito de compresión de vapor por un fluido de transferencia de calor final, presentando el fluido de transferencia de calor final un GWP inferior al del fluido de transferencia de calor inicial, en el que el fluido de transferencia de calor final está asociado con un aceite lubricante para formar una composición de transferencia de calor, siendo

dicha composición de transferencia de calor una composición tal como la descrita anteriormente.

Se describe la utilización de un éster de poliol para aumentar la miscibilidad del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno con un polialquilen glicol.

5 La invención se refiere, asimismo, a la utilización de un éster de poliol para aumentar la miscibilidad del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno con un polialquilen glicol, a una razón de 10% a 25%, preferiblemente de 10% a 15%, con respecto a la cantidad total de éster de poliol y de polialquilen glicol.

Se describe que el éster de poliol puede utilizarse a una razón de 5 a 25%, de 7 a 20%, o de 10 a 15%, con respecto a la cantidad total de éster de poliol y de polialquilen glicol.

Se describe un kit que puede comprender:

- 10
- un fluido de transferencia de calor que comprende, por una parte, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno;
  - un aceite lubricante que comprende, por otra parte, un polialquilen glicol y un éster de poliol, pudiendo ser el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante inferior o igual a 25%;

para su utilización en una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor.

La invención se refiere, asimismo, a un kit que comprende:

- 15
- un fluido de transferencia de calor que comprende, por una parte, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno;
  - un aceite lubricante que comprende, por otra parte, un polialquilen glicol y un éster de poliol, siendo el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante de 10% a 25%;

para su utilización en una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor.

20 Se describe un contenido de éster de poliol en el aceite lubricante que puede ser de 5 a 25%, de 7 a 20%, o de 10 a 15%.

Según un modo de realización, el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante es de 10% a 15%.

Según un modo de realización, el fluido de transferencia de calor consiste esencialmente, preferiblemente consiste, en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Según un modo de realización, el kit es para su utilización en una instalación de climatización para automóvil.

25 La presente invención permite responder a las necesidades experimentadas en el estado de la técnica. Esta proporciona, más particularmente, composiciones de transferencia de calor de bajo GWP, que presentan un buen rendimiento energético, y en las que los compuestos de transferencia de calor presentan una buena miscibilidad con el aceite lubricante.

30 En particular, la invención proporciona composiciones de transferencia de calor a base de HFO-1234yf, que presentan una miscibilidad mejorada con aceites lubricantes a base de polialquilen glicoles.

35 Esto se logra añadiendo un éster de poliol en el aceite lubricante. En efecto, los presentes inventores han constatado que la presencia del éster de poliol mejora las propiedades de miscibilidad del HFO-1234yf con los polialquilen glicoles, y que esto podría esperarse por una simple extrapolación de las propiedades de miscibilidad del HFO-1234yf con el polialquilen glicol, por una parte, y con el éster de poliol, por otra parte. Hay entonces un efecto sinérgico entre el polialquilen glicol y el éster de poliol desde el punto de vista de la miscibilidad con el HFO-1234yf.

40 Los aceites de tipo polialquilen glicol que presentan una buena lubricidad, un bajo punto de fluidez, una buena fluidez a baja temperatura, y una buena compatibilidad con los elastómeros generalmente presentes en un circuito de compresión de vapor. Por otro lado, son relativamente menos costosos que otros aceites lubricantes y estos son aceites cuya utilización actualmente está muy extendida en ciertas áreas, y en concreto en el área de la climatización para automóvil. Es por tanto muy ventajoso mejorar la miscibilidad del HFO-1234yf con un aceite lubricante de tipo polialquilen glicol, de modo que pueda utilizarse en mayor medida este compuesto de transferencia de calor junto con este compuesto lubricante.

45 Por otro lado, los ésteres de poliol son compuestos en general menos estables frente a la hidrólisis que los polialquilen glicoles. Por lo tanto, es deseable limitar la cantidad de éster de poliol en el aceite lubricante con el fin de evitar una degradación excesiva del aceite, en particular en las aplicaciones que presentan un riesgo relativamente elevado de entrada de humedad en el circuito de compresión de vapor (siendo este el caso en concreto para la climatización para automóvil). En estas circunstancias, se ha constatado que un contenido de éster de poliol en el aceite lubricante inferior o igual a 25% constituye el mejor compromiso entre la mejora sinérgica de la miscibilidad con el HFO-1234yf y la estabilidad de la composición.

**Breve descripción de las figuras**

La **figura 1** muestra una curva que representa la temperatura máxima de miscibilidad de una mezcla de 75% de HFO-1234yf y 25% de aceite lubricante compuesto de polialquilen glicol y de éster de polioliol (en las ordenadas, en °C), en función de la proporción másica de éster de polioliol en el aceite lubricante (en las abscisas, en %). La línea recta trazada sobre la figura representa el resultado que sería de esperar si la miscibilidad del HFO-1234yf con el polialquilen glicol y el éster de polioliol se comportara de manera puramente aditiva.

**Descripción de los modos de realización de la invención**

La invención se describe ahora más en detalle y de modo no limitativo en la siguiente descripción.

Excepto si se menciona lo contrario, en el conjunto de la solicitud las proporciones de compuestos indicadas se dan en porcentajes másicos.

Según la presente solicitud, el potencial de calentamiento global (GWP) se define con respecto al dióxido de carbono y con respecto a una duración de 100 años, según el método indicado en "The scientific assessment of ozone depletion, 2002, un informe de la World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

Por "compuesto de transferencia de calor" o respectivamente "fluido de transferencia de calor" (o fluido refrigerante), se entiende un compuesto, respectivamente un fluido, susceptible de absorber el calor que se evapora a baja temperatura y baja presión y de expulsar el calor que se condensa a alta temperatura y alta presión, en un circuito de compresión de vapor. De manera general, un fluido de transferencia de calor puede comprender un único, dos, tres o más de tres compuestos de transferencia de calor.

Por "composición de transferencia de calor" se entiende una composición que comprende un fluido de transferencia de calor y, posiblemente, uno o varios aditivos que no son compuestos de transferencia de calor para la aplicación considerada.

La invención se basa en la utilización de un compuesto de transferencia de calor, en concreto el HFO-1234yf, y un aceite lubricante, para formar una composición de transferencia de calor.

Puede introducirse la composición de transferencia de calor tal como dentro de un circuito de compresión de vapor. Alternativamente, puede introducirse por separado en el circuito, por una parte, el fluido de transferencia de calor (que comprende el HFO-1234yf) y, por otra parte, el aceite lubricante, en el mismo punto del circuito o no. Pueden introducirse también los compuestos de transferencia de calor individuales por separado, si hay varios.

El aceite lubricante comprende un polialquilen glicol y un éster de polioliol.

El polialquilen glicol dentro del significado de la invención puede comprender polialquilen glicoles de diferentes fórmulas combinadas.

El éster de polioliol dentro del significado de la invención puede comprender ésteres de polioliol de diferentes fórmulas combinadas.

En general, un polialquilen glicol apropiado para ser utilizado en el marco de la invención comprende de 5 a 50 unidades oxialquilen repetidas, cada una de las cuales contiene de 1 a 5 átomos de carbono.

El polialquilen glicol puede ser lineal o ramificado. Puede tratarse de un homopolímero o de un copolímero de 2, 3 o más de 3 grupos seleccionados entre los grupos oxietileno, oxipropileno, oxibutileno, oxipentileno y combinaciones de los mismos.

Los polialquilen glicoles preferidos comprenden al menos 50% de grupos oxipropileno.

Los polialquilen glicoles preferidos son los homopolímeros compuestos de agrupaciones oxipropileno.

Los polialquilen glicoles apropiados se describen en el documento US 4.971.712. Otros polialquilen glicoles apropiados son los polialquilen glicoles que presentan agrupaciones hidroxilo en cada extremo, tal como se describe en el documento US 4.755.316. Otros polialquilen glicoles apropiados son los polialquilen glicoles que presentan un extremo hidroxilo protegido. La agrupación hidroxilo puede protegerse con un agrupación alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono (y que contiene posiblemente uno o varios heteroátomos tales como nitrógeno), o un agrupación fluoroalquilo que contiene heteroátomos tales como nitrógeno, o un agrupación fluoroalquilo tal como la descrita en el documento US 4.975.212, u otras agrupaciones similares.

Cuando los dos extremos hidroxilos del polialquilen glicol están protegidos, se puede utilizar la misma agrupación terminal o una combinación de dos agrupaciones distintas.

50

## ES 2 676 434 T3

Las agrupaciones hidroxilo terminales pueden estar protegidas también formando un éster con un ácido carboxílico, tal como el descrito en el documento US 5.008.028. El ácido carboxílico puede estar, asimismo, fluorado.

5 Cuando los dos extremos del polialquilen glicol están protegidos, el uno o el otro puede estarlo por un éster, o bien un extremo puede estar protegido por un éster y el otro extremo ser libre o estar protegido con una de las agrupaciones alquilo, heteroalquilo o fluoroalquilo mencionadas anteriormente.

Los polialquilen glicoles utilizables como aceites lubricantes y disponibles en el mercado son, por ejemplo, los aceites Goodwrench de General Motors, MOPAR-56 de Daimler-Chrysler, Zerol de Shrieve Chemical Products, Planetelf PAG de Total y Daphné Hermetic PAG de Itemitsu. Otros polialquilen glicoles apropiados los fabrica Dow Chemical y Denso.

10 La viscosidad del polialquilen glicol puede ser, por ejemplo, de 1 a 1000 centistokes a 40°C, preferiblemente de 10 a 200 centistokes a 40°C y de manera más particularmente preferida de 30 a 80 centistokes a 40°C.

La viscosidad se determina según los grados ISO de viscosidad, conforme a la norma ASTM D2422.

El aceite comercializado por Denso con el nombre ND8, que presenta una viscosidad de 46 centistokes, es particularmente apropiado.

15 Los ésteres de poliol se obtienen por reacción de un poliol (un alcohol que contiene al menos 2 agrupaciones hidroxilo) con un ácido carboxílico monofuncional o multifuncional, o con una mezcla de ácidos carboxílicos monofuncionales. Se elimina el agua formada durante esta reacción para evitar la reacción inversa de hidrólisis.

20 Los polioles preferidos para la síntesis de los ésteres de poliol son aquellos que tienen un esqueleto neopentilo, por ejemplo neopentil glicol, trimetilol propano, penta-eritritol y dipenta-eritritol, siendo el penta-eritritol el poliol utilizado más frecuentemente.

25 Los ácidos carboxílicos que reaccionan con los polioles para la formación de los ésteres pueden comprender de 2 a 15 átomos de carbono, pudiendo ser el esqueleto carbono lineal o ramificado. Entre estos ácidos, pueden citarse, en concreto, de manera no limitativa, el ácido n-pentanoico, el ácido n-hexanoico, el ácido n-heptanoico, el ácido n-octanoico, el ácido 2- etilhexanoico, el ácido 2,2-dimetilpentanoico, el ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, el ácido adípico, el ácido succínico, y otros, así como mezclas de dos o más de estos ácidos, en cualquier proporción.

Ciertas funciones alcohol no están esterificadas, sin embargo su proporción sigue siendo baja. Así pues, los ésteres de poliol pueden comprender de 0 a 5% molar relativo de restos  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  con respecto a los restos  $-\text{CH}_2\text{-O-(C=O)-}$ .

Los ésteres de poliol preferidos son aquellos que tienen una viscosidad de 1 centistoke a 1000 centistokes a 40°C, preferiblemente de 10 centistokes a 200 centistokes, y ventajosamente de 30 centistokes a 80 centistokes.

30 Como ejemplo de ésteres de poliol apropiados, pueden citarse, por ejemplo, sin que ello pretenda sin limitante, los aceites Mobil EAL Arctic 68 y 32 (Mobil), Planetelf ACD 32 (Total) y Bitzer BSE 32 (Bitzer).

35 La proporción de aceite lubricante que debe utilizarse en combinación con el fluido de transferencia de calor depende del tipo de instalación involucrada. En efecto, la cantidad total de aceite lubricante en la instalación depende principalmente de la naturaleza del compresor, mientras que la cantidad total de fluido de transferencia de calor en la instalación depende principalmente de los intercambiadores y del conjunto de tuberías.

En general, la proporción de aceite lubricante en la composición de transferencia de calor o, dicho de otro modo, con respecto a la suma del aceite lubricante y del fluido de transferencia de calor, es de 1 a 99%, preferiblemente de 5 a 50%, por ejemplo de 10 a 40% o de 15 a 35%.

40 El aceite lubricante utilizado en el marco de la invención comprende una proporción de éster de poliol inferior o igual a 25%.

45 Según ciertos modos de realización, el aceite lubricante comprende al menos 1%, o al menos 2%, o al menos 3%, o al menos 4%, o al menos 5%, o al menos 6%, o al menos 7%, o al menos 8%, o al menos 9%, o al menos 10%, o al menos 11%, o al menos 12%, o al menos 13%, o al menos 14%, o al menos 15%, o al menos 16%, o al menos 17%, o al menos 18%, o al menos 19%, o al menos 20%, o al menos 21%, o al menos 22%, o al menos 23%, o al menos 24% de éster de poliol. Cuanto más elevada es la proporción de éster de poliol en el aceite lubricante, mejor es la miscibilidad con el fluido de transferencia de calor a base de HFO-1234yf.

50 Según ciertos modos de realización, el aceite lubricante comprende como máximo 1%, o como máximo 2%, o como máximo 3%, o como máximo 4%, o como máximo 5%, o como máximo 6%, o como máximo 7%, o como máximo 8%, o como máximo 9%, o como máximo 10%, o como máximo 11%, o como máximo 12%, o como máximo 13%, o como máximo 14%, o como máximo 15%, o como máximo 16%, o como máximo 17%, o como máximo 18%, o como máximo 19%, o como máximo 20%, o como máximo 21%, o como máximo 22%, o como máximo 23%, o como máximo 24% de éster de poliol. Cuanto más baja es la proporción de éster de poliol en el aceite lubricante es faible, mejor es la estabilidad del aceite lubricante.

Según un modo de realización particular, el aceite lubricante utilizado consiste en la mezcla de polialquilen glicol y de éster de poliol descrita anteriormente, con la excepción de cualquier otro compuesto lubricante.

5 Según un modo de realización alternativo, se utiliza otro compuesto lubricante en combinación con el polialquilen glicol, en el aceite lubricante. Puede seleccionarse, en concreto, entre aceites de origen mineral, aceites de silicona, parafinas de origen natural, naftenos, parafinas sintéticas, alquilbencenos, poli-alfa olefinas, poliviniléteres. Los poliviniléteres son los preferidos. Cuando se utiliza otro compuesto lubricante en combinación con el polialquilen glicol, es deseable que la miscibilidad del HFO-1234yf con este compuesto lubricante sea superior a la miscibilidad del HFO-1234yf con el polialquilen glicol. Este es el caso, en concreto, para al menos una parte de los compuestos de tipo poliviniléter.

10 El compuesto de transferencia de calor principalmente utilizado en el marco de la presente invención es el HFO-1234yf.

15 No obstante, las composiciones de transferencia de calor según la invención pueden comprender, posiblemente, uno o varios compuestos de transferencia de calor complementarios, además del HFO-1234yf. Estos compuestos de transferencia de calor complementarios pueden seleccionarse, en concreto, entre hidrocarburos, hidrofluorcarburos, éteres, hidrofluoroéteres y fluoroolefinas.

Según modos de realización particulares, los fluidos de transferencia de calor según la invención pueden ser composiciones binarias (que consisten en dos compuestos de transferencia de calor) o ternarias (que consisten en tres compuestos de transferencia de calor) o cuaternarias (que consisten en cuatro compuestos de transferencia de calor), junto con el aceite lubricante para formar las composiciones de transferencia de calor según la invención.

20 No obstante, se prefiere que el fluido de transferencia de calor presente en la composición de transferencia de calor según la invención consista esencialmente en, incluso consista en HFO-1234yf. Alternativamente, la proporción de HFO-1234yf en el fluido de transferencia de calor (es decir, con respecto a la suma de los compuestos de transferencia de calor) es preferiblemente superior o igual a 30%, o 40%, o 50%, o 60%, o 70%, o 80%, o 90%, o 95%.

25 Los otros aditivos que pueden utilizarse en el marco de la invención pueden seleccionarse, en concreto, entre estabilizadores, tensioactivos, agentes marcadores, agentes fluorescentes, agentes odorizantes y agentes de solubilización.

30 El o los estabilizadores, cuando están presentes, representan preferiblemente como máximo 5% en masa en la composición de transferencia de calor. Entre los estabilizadores, puede citarse en concreto nitrometano, ácido ascórbico, ácido tereftálico, azoles tales como el toluotriazol o el benzotriazol, los compuestos fenólicos tales como tocoferol, hidroquinona, t-butil hidroquinona, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, el ácido 3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, époídos (alquil posiblemente fluorado o perfluorado o alquenilo o aromático) tales como los n-butilglicidil éter, hexanedioldiglicidil éter, alilglicidil éter, butilfenilglicidil éter, fosfitos, fosfatos tales como tricresil fosfatos, tioles y lactonas.

35 Pueden citarse como agentes marcadores (susceptibles de ser detectados) hidrofluorcarburos deuterados o no, hidrocarburos deuterados, perfluorcarburos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos, cetonas, protóxido de nitrógeno y combinaciones de los mismos. El agente marcador es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

40 Pueden citarse, como agentes de solubilización, hidrocarburos, dimetiléter, polioxilquilen éteres, amidas, cetonas, nitrilos, clorocarburos, ésteres, lactonas, aril éteres, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos. El agente de solubilización es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

Pueden citarse, como agentes fluorescentes, natalimidias, perilenos, cumarinas, antracenos, fenantracenos, xantenos, tioxantenos, naftoxantenos, fluoresceínas y derivados y combinaciones de los mismos.

45 Pueden citarse, como agentes odorizantes, alquilacrilatos, alilacrilatos, ácidos acrílicos, acrilésteres, alquiléteres, alquilésteres, alcinas, aldehídos, tioles, tioéteres, disulfuros, alilisotiocianatos, ácidos alcanóicos, aminas, norbornenos, derivados de norbornenos, ciclohexeno, compuestos aromáticos heterocíclicos, ascaridol, o-metoxi(metil)-fenol y combinaciones de los mismos.

50 El proceso de transferencia de calor según la invención se basa en la utilización de una instalación que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene una composición de transferencia de calor (en concreto un fluido de transferencia de calor y al menos un aceite lubricante). El proceso de transferencia de calor puede ser un proceso de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo.

55 El circuito de compresión de vapor comprende, al menos, un evaporador, un compresor, un condensador y un regulador, así como líneas de transporte de fluido entre estos elementos. El evaporador y el condensador comprenden un intercambiador de calor que permite un intercambio de calor entre el fluido de transferencia de calor y otro fluido o cuerpo.

Puede utilizarse, como compresor, en concreto, un compresor centrífugo de una o varias fases o un mini-compresor centrífugo. Pueden utilizarse también compresores rotativos, de pistón o de tornillo. El compresor puede ser conducido por un motor eléctrico o por una turbina de gas (por ejemplo alimentada por los gases de escape de un vehículo, para las aplicaciones móviles) o por engranaje.

5 La instalación puede comprender una turbina para generar electricidad (ciclo de Rankine).

La instalación puede comprender, asimismo, posiblemente al menos un circuito de fluido de transferencia térmica utilizado para transmitir calor (con o sin cambio de estado) entre el circuito de fluido de transferencia de calor y el fluido o cuerpo que se va a calentar o enfriar.

10 La instalación puede comprender también, asimismo, posiblemente dos circuitos de compresión de vapor (o más), que contienen fluidos de transferencia de calor iguales o distintos. Por ejemplo, los circuitos de compresión de vapor pueden estar acoplados entre sí.

15 El circuito de compresión de vapor funciona según un ciclo clásico de compresión de vapor. El ciclo comprende el cambio de estado del fluido de transferencia de calor de una fase líquida (o difásico líquido / vapor) hacia una fase vapor a una presión relativamente baja, después la compresión del fluido en fase vapor hasta una presión relativamente elevada, el cambio de estado (condensación) del fluido de transferencia de calor de la fase vapor hacia la fase líquida a una presión relativamente elevada, y la reducción de la presión para recomenzar el ciclo.

20 En el caso de un proceso de enfriamiento, el calor resultante del fluido o del cuerpo que se está enfriando (directa o indirectamente, mediante un fluido de transferencia térmica) es absorbido por el fluido de transferencia de calor, durante la evaporación de este último, y a una temperatura relativamente baja con respecto al medio ambiente. Los procesos de enfriamiento comprenden procesos de climatización (con instalaciones móviles, por ejemplo en vehículos, o estacionarias), de refrigeración y de congelación o de criogenia.

25 En el caso de un proceso de calentamiento, se cede el calor (directa o indirectamente, mediante un fluido de transferencia térmica) del fluido de transferencia de calor, durante la condensación de este último, al fluido o al cuerpo que se va a calentar, y a una temperatura relativamente elevada con respecto al medio ambiente. La instalación que permite implementar la transferencia de calor se denomina, en este caso, "bomba de calor".

Es posible utilizar cualquier tipo de intercambiador de calor para la implementación de los fluidos de transferencia de calor según la invención y, en concreto, intercambiadores de calor co-corriente o, preferiblemente, intercambiadores de calor contra-corriente. Es posible utilizar, asimismo, intercambiadores de micro-canales.

30 La invención está particularmente adaptada a la implementación de procesos de climatización en instalaciones móviles o estacionarias, y más particularmente de climatización para automóvil.

De preferencia, y en concreto en el marco de los procesos de climatización para automóvil, la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor al evaporador es de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ , en concreto de  $-0^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}$ , de manera más particularmente preferida de aproximadamente  $5^{\circ}\text{C}$ .

35 De preferencia, y en concreto en el marco de los procesos de climatización para automóvil, la temperatura de inicio de la condensación del fluido de transferencia de calor en el condensador es de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $60^{\circ}\text{C}$ , en concreto de  $30^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ , de manera más particularmente preferida de  $35^{\circ}\text{C}$  a  $45^{\circ}\text{C}$ , y por ejemplo de aproximadamente  $40^{\circ}\text{C}$ .

40 Debe observarse que la adición de un éster de poliol en una composición de transferencia de calor que comprende (o que consisten en) HFO-1234yf como fluido de transferencia de calor, así como un aceite lubricante que comprende (o que consiste en) polialquilen glicol, mejora la miscibilidad del fluido de transferencia de calor con el aceite lubricante, es decir, aumenta la temperatura umbral de aparición de la zona de no miscibilidad (definida como siendo la temperatura a partir de la cual los compuestos en fase líquida forman una emulsión). Esto permite incrementar las posibilidades de utilización del fluido de transferencia de calor, por ejemplo haciendo posible una utilización a una temperatura de condensación más elevada.

45 Más generalmente, la invención permite proceder a la sustitución de cualquier fluido de transferencia de calor en cualquiera de las aplicaciones de transferencia de calor, y por ejemplo en la climatización para automóvil. Por ejemplo, los fluidos de transferencia de calor y composiciones de transferencia de calor según la invención pueden servir para remplazar:

- 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a);

- 1,1-difluoroetano (R152a);

50 - 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R245fa);

- mezclas de pentafluoroetano (R125), de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) y de isobutano (R600a), en concreto los R422;

- clorodifluorometano (R22);
  - la mezcla de 51,2% de cloropentafluoroetano (R115) y de 48,8% de clorodifluorometano (R22), en concreto el R502;
  - cualquier hidrocarburo;
- 5
- la mezcla de 20% de difluorometano (R32), de 40% de pentafluoroetano (R125) y de 40% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), en concreto el R407A;
  - la mezcla de 23% de difluorometano (R32), de 25% de pentafluoroetano (R125) y de 52% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), en concreto el R407C;
- 10
- la mezcla de 30% de difluorometano (R32), de 30% de pentafluoroetano (R125) y de 40% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), en concreto el R407F;
  - R1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno).

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

#### Ejemplo 1 - Miscibilidad del HFO-1234yf con el aceite lubricante

- 15 En este ejemplo se estudia la miscibilidad del HFO-1234yf con un aceite lubricante a base de polialquilen glicol y / o de éster de poliol.

El polialquilen glicol es el aceite PAG ND8 proporcionado por Nippon Denso.

El éster de poliol es el aceite POE Ze-GLES RB68 proporcionado por Nippon OU.

El modo de operación es el siguiente:

- 20
- Introducir el aceite lubricante en un tubo de vidrio de 16,4 ml (tubo de sellado) pesando exactamente la cantidad introducida.
  - Añadir de la cantidad deseada de fluido refrigerante (compuesto de transferencia de calor).
  - Cerrar el tubo por soldadura.
- 25
- Sumergir completamente el tubo en un baño termostatzado lleno de agua a temperatura ambiente. El tanque utilizado es de plexiglas, lo que permite visualizar la mezcla fluido / aceite. Los tubos se disponen verticalmente en porta-tubos.
  - Cerrar la parte superior del tanque mediante placas metálicas, de manera que quede protegido en caso de rotura de un tubo.
- 30
- Calentar progresivamente el agua y observar la temperatura a partir de la cual la mezcla se hace bifásica. La temperatura máxima para no alcanzar presiones demasiado elevadas es de 80°C. La temperatura se aumenta, en primer lugar, de 5°C en 5°C con una meseta de 10 minutos cada vez, después, cuando se alcanza la temperatura a la cual la mezcla se hace no miscible, la temperatura se modifica por variaciones de 1°C.

La obtención de una emulsión indica la no miscibilidad de la mezcla.

- 35 La **figura 1** ilustra la sorprendente mejora de la miscibilidad del polialquilen glicol con el HFO-1234yf que se obtiene por adición de éster de poliol, extrapolándose la temperatura máxima de miscibilidad real (curva) superior a la temperatura máxima de miscibilidad teórica (a la derecha) en función de la temperatura máxima de miscibilidad del polialquilen glicol puro y del éster de poliol puro. Esta figura se ha obtenido a partir de mezclas HFO-1234yf / aceite lubricante que contienen 25% de aceite lubricante. La zona de no miscibilidad corresponde al dominio situado por encima de la curva, y la zona de miscibilidad corresponde al dominio situado por debajo de la curva.
- 40

Una adición de 15 a 25% de éster de poliol, por ejemplo, permite expandir la zona de miscibilidad de aproximadamente 7 a 8 grados con respecto al valor esperado.

#### Ejemplo 2 - Estabilidad térmica del aceite lubricante

En este ejemplo se estudia la estabilidad térmica de los aceites lubricantes utilizados en el ejemplo 1.

- 45 Los ensayos se efectúan según la norma ASHRAE 97-2007.

## ES 2 676 434 T3

Las condiciones de ensayo son las siguientes:

- masa de lubricante: 5 g;
- temperatura: 200°C;
- duración: 14 días.

- 5 Los ensayos se han efectuado añadiendo 5000 ppm de agua en el aceite lubricante, lo que se considera que es un contenido de agua relativamente elevado.

El aceite lubricante se introduce en un tubo de vidrio de 16,4 ml. El tubo después se pone a vacío, después se suelda para cerrarlo y se pone en una estufa a 200°C durante 14 días.

Al final del ensayo se analizan los aceites:

- 10
- desde el punto de vista de su color, por espectrocolorimetría (para una baja coloración los resultados se dan en Hazen, hasta 700 y para una fuerte coloración los resultados se dan en Gardner, de 3 a 15);
  - desde el punto de vista del contenido de agua (medida de coulombimetría de Karl Fischer);
  - desde el punto de vista del índice de ácido (Número de Ácido Total o TAN, valoración con KOH metanólico a 0,01 N).

- 15 Los resultados se resumen en la tabla a continuación:

Aceite	100% PAG	15% POE 85% PAG	35% POE 65% PAG	55% POE 45% PAG	80% POE 20% PAG	100% POE
Color	5.2 Gardner	4.2 Gardner	325 Hazen	320 Hazen	330 Hazen	110 Hazen
Contenido de agua (ppm)	5300	4900	4300	4900	4500	5000
Índice de ácido (mg KOH/g)	4,7	8,8	16,2	14,8	13,1	12,3

Se observa que, para conservar una estabilidad térmica satisfactoria, el contenido de éster de poliol en el aceite debe mantenerse inferior o igual a 25% aproximadamente, en concreto inferior o igual a 20% aproximadamente, e idealmente inferior o igual a 15%.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y un aceite lubricante que comprende un polialquilen glicol y un éster de poliol, siendo el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante de 10 a 25%.
- 5 2. Composición según la reivindicación 1, que comprende de 1 a 99% de aceite lubricante, preferiblemente de 5 a 50%, de manera más particularmente preferida de 10 a 40%, e idealmente de 15 a 35%.
- 10 3. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende además: uno o varios aditivos seleccionados entre compuestos de transferencia de calor, estabilizadores, tensioactivos, agentes marcadores, agentes fluorescentes, agentes odorizantes, agentes de solubilización y sus mezclas; preferiblemente uno o varios aditivos seleccionados entre estabilizadores, tensioactivos, agentes marcadores, agentes fluorescentes, agentes odorizantes, agentes de solubilización y sus mezclas.
4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno es el único compuesto de transferencia de calor presente.
- 15 5. Utilización de una mezcla que comprende un polialquilen glicol y un éster de poliol como aceite lubricante en un circuito de compresión de vapor, junto con un fluido de transferencia de calor que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, preferiblemente consiste esencialmente, o ventajosamente consiste en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, siendo el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante de 10 a 25%.
6. Instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene una composición de transferencia de calor que es una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 20 7. Instalación según la reivindicación 6, seleccionada entre instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, de climatización, de refrigeración, de congelación y los ciclos de Rankine.
8. Instalación según la reivindicación 6, que es una instalación de climatización para automóvil.
- 25 9. Proceso de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo por medio de un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho proceso, sucesivamente, la evaporación al menos parcial del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación al menos parcial del fluido de transferencia de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, en donde el fluido de transferencia de calor está asociado con un aceite lubricante para formar una composición de transferencia de calor, siendo dicha composición de transferencia de calor una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 30 10. Proceso según la reivindicación 9 que es un proceso de climatización móvil o estacionario, y preferiblemente un proceso de climatización para automóvil.
- 35 11. Proceso de reducción del impacto ambiental de una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor inicial, comprendiendo dicho proceso una etapa de sustitución del fluido de transferencia de calor inicial en el circuito de compresión de vapor por un fluido de transferencia de calor final, presentando el fluido de transferencia de calor final un GWP inferior al del fluido de transferencia de calor inicial, en donde el fluido de transferencia de calor final está asociado con un aceite lubricante para formar una composición de transferencia de calor, siendo dicha composición de transferencia de calor una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 40 12. Utilización de un éster de poliol para aumentar la miscibilidad del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno con un polialquilen glicol, a una razón de 10 a 25% con respecto a la cantidad total de éster de poliol y de polialquilen glicol.
13. Kit que comprende:
  - un fluido de transferencia de calor que comprende, por una parte, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno;
  - un aceite lubricante que comprende, por otra parte, un polialquilen glicol y un éster de poliol, siendo el contenido de éster de poliol en el aceite lubricante de 10 a 25%;
 para una utilización en una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor.
- 45 14. Kit según la reivindicación 13, en donde el fluido de transferencia de calor consiste esencialmente, preferiblemente consiste, en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
15. Kit según una cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, para una utilización en una instalación de climatización para automóvil.

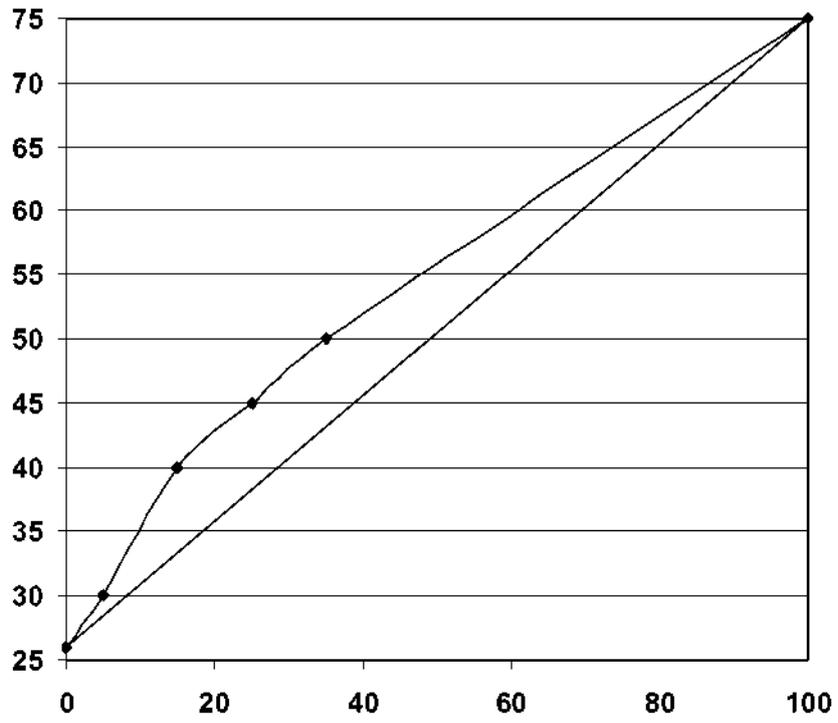


Fig. 1