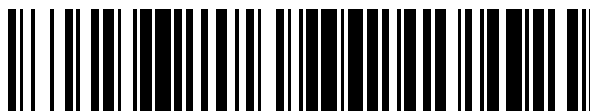


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 993**

51 Int. Cl.:

C10M 107/34 (2006.01)
C09K 5/00 (2006.01)
C10M 127/00 (2006.01)
C10M 129/00 (2006.01)
C10M 133/00 (2006.01)
C10M 137/00 (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01)
C10N 40/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2009** **PCT/US2009/067939**
87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010** **WO10075046**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2009** **E 09835563 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 2367915**

54 Título: **Composición lubricante para refrigerantes**

30 Prioridad:

23.12.2008 US 140554 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2018

73 Titular/es:

SHRIEVE CHEMICAL PRODUCTS, INC. (100.0%)
1755 Woodstead Court
The Woodlands, TX 77380, US

72 Inventor/es:

DIXON, ELIZABETH y
BECKLER, PHIL

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 673 993 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 lubricante para refrigerantes

ANTECEDENTES

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a lubricantes para refrigerantes sintéticos. Más específicamente, la presente invención se refiere a lubricantes adecuados para su uso con refrigerantes de fluoroalqueno, tales como el refrigerante HFO-1234yf. Aún más específicamente, la presente invención se refiere a lubricantes adecuados para su uso en compresores con motor integrado de sistemas de refrigeración / aire acondicionado.

Antecedentes de la invención

- 10 El refrigerante predominante usado en sistemas de aire acondicionado de automoción ha sido el hidrofluorocarbono (HFC) conocido como HFC r134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano). La legislación europea exige la abolición del uso del refrigerante HFC r134a en los nuevos sistemas de aire acondicionado móviles (automoción) eficaces en el año modelo 2011. Como resultado de esta exigencia, varios otros refrigerantes, incluyendo los refrigerantes de hidrofluoro-olefinas (HFO) tales como el HFO-1234yf, cuya composición química es 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, se encuentran en desarrollo activo como refrigerantes más ecológicos para su uso en sistemas de aire acondicionado de automoción. Sin embargo, los refrigerantes del tipo químico del HFO-1234y requieren un lubricante que permita su implementación con sistemas de aire acondicionado de automoción convencionales. Tal lubricante de refrigeración que proporciona propiedades específicas a este tipo de refrigerante debe exhibir una miscibilidad y una estabilidad química, térmica e hidrolítica adecuadas, y una dinámica de presión, de viscosidad y de temperatura apropiadas cuando se combinan con el mismo.

- Con un enfoque creciente de la industria sobre el uso de compresores de aire acondicionado híbridos y eléctricos para conseguir un ahorro de combustible en vehículos, existe un deseo adicional de que se pueda aplicar la tecnología de lubricantes desarrollada para compresores de transmisión por correa (por ejemplo, compresores de HFO-1234yf de transmisión por correa) para su uso en compresores accionados eléctricamente, en los que las propiedades eléctricas del lubricante requieren una consideración minuciosa.

- Los lubricantes de poli(alquilenglicol) (PAG) orgánicos son conocidos, por ejemplo, tal como se enseña en la solicitud de patente en Estados Unidos n.º 2007/0069175 de Honeywell. La solicitud de patente en Estados Unidos n.º 2007/0069175 enseña mezclas de diversos fluoroalquenos con una variedad de lubricantes, incluyendo lubricantes orgánicos del tipo poli(alquilenglicol) (PAG). La solicitud de patente en Estados Unidos n.º 2007/0069175 no enseña la idoneidad de un tipo estructural de lubricante con respecto a otro. Adicionalmente, la divulgación no aborda el impacto significativo sobre la estabilidad del sistema de refrigerantes de tipo fluoroalqueno y las modificaciones requeridas, por tanto, desde la perspectiva del lubricante con respecto a la tecnología aditiva comúnmente empleada a fin de proporcionar una prevención de la corrosión, una estabilidad térmica, y una lubricidad mejorada en sistemas de refrigeración y aire acondicionado.

- El uso de lubricantes de tipo PAG en compresores con motor integrado de sistemas de refrigeración / aire acondicionado se discute en la patente de Japón n.º JP04015295A de Idemitsu. El documento JP04015295A describe el uso de resinas de intercambio aniónico y/o catiónico para la purificación de determinados tipos de PAG. El documento EP 2233553 describe un aceite de refrigerador que comprende un éster de un alcohol polihídrico y un ácido graso, usado con un refrigerante de fluoropropeno y/o un refrigerante de trifluoroyodometano. El documento US 5498356 describe un refrigerante lubricado para su uso en refrigeradores que emplean refrigerantes de hidrofluorocarbono. El refrigerante lubricado contiene un refrigerante de fluorocarbono, aceite sintético y un compuesto de carbodiimida. El documento WO 2008/105366 describe una composición fluida de trabajo para un refrigerador, que se caracteriza por contener un éster de un alcohol polihídrico y un ácido graso, y un refrigerante de fluoropropeno y/o un refrigerante de trifluoroyodometano. El documento US 6 248 256 describe una composición para su uso en refrigeración por compresión que comprende, entre otros, derivados de poli(alquilenglicol) que tienen una viscosidad cinemática de 5-200 mm²/s. El documento US 2007/0004605 desvela composiciones lubricantes que comprenden poli(alquilenglicoles) para su uso en refrigeradores.

- De acuerdo con esto, existe la necesidad en la industria de lubricantes adecuados para su uso con refrigerantes HFO, particularmente para su uso con HFO-1234yf, y de lubricantes adecuados para su uso en sistemas de refrigeración / aire acondicionado de tipo compresión con motor integrado.

Sumario

- De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un fluido base lubricante de poli(alquilenglicol) para su uso con un refrigerante de fluoroalqueno, comprendiendo el fluido base lubricante de poli(alquilenglicol) un PAG que tiene la fórmula: RX (R^bO)_yR^c, en la que: R es un sustituyente C14 que comprende un anillo heterocíclico en el que el un heteroátomo es oxígeno; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es un grupo alquilo C3; e y es un número entero que da como resultado una viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona una composición lubricante a base de un poli(alquilenglicol) para su uso en sistemas de refrigeración / aire acondicionado de tipo compresión con motor integrado, comprendiendo la composición lubricante a base de un poli(alquilenglicol) el fluido base lubricante de poli(alquilenglicol) de acuerdo con el primer aspecto de la invención, en la que el poli(alquilenglicol) se ha purificado de modo que el poli(alquilenglicol) purificado tenga un índice de acidez total inferior a 0,03 mg de KOH/g, un contenido de cationes inferior a 30 ppm y un contenido de humedad inferior a 300 ppm, y exhiba una resistividad volumétrica mínima a 20 °C de 1×10^{12} ohm cm, de forma que el lubricante no exhiba sustancialmente ninguna corriente eléctrica de fuga en compresores con motor integrado.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona una composición de trabajo que comprende: un refrigerante de fluoroalqueno; y la composición lubricante a base de un poli(alquilenglicol) de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de operación de un compresor con motor integrado de un sistema de refrigeración o aire acondicionado sustancialmente sin ninguna corriente eléctrica de fuga, comprendiendo el procedimiento: operar el compresor con una composición fluida de trabajo que comprende un refrigerante de fluoroalqueno y la una composición lubricante a base de un poli(alquilenglicol) de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

Así pues, las realizaciones descritas en el presente documento comprenden una combinación de características y ventajas destinadas a abordar las diversas limitaciones asociadas a determinados lubricantes del estado de la técnica. Las diversas características descritas anteriormente, al igual que otras características, serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica tras leer la siguiente descripción detallada de las diversas realizaciones, tras ver las figuras y examinar las reivindicaciones.

NOTACIÓN Y NOMENCLATURA

A menos que se indique lo contrario, los términos y expresiones "fluido base", "lubricante" y "aceite lubricante" se usan de modo intercambiable en el presente documento.

El uso de la notación C1, C2, C3, etcétera, pretende representar grupos funcionales que contienen el número indicado de átomos de carbono. Esto es, los grupos C1 contienen 1 átomo de carbono, los grupos C2 contienen 2 átomos de carbono, los grupos C3 contienen 3 átomos de carbono, y así sucesivamente.

El uso de la frase "refrigeración / aire acondicionado" pretende significar refrigeración, aire acondicionado o ambos.

El uso de la frase "aditivos de presión extrema / antidesgaste" pretende significar aditivos de presión extrema, aditivos antidesgaste, aditivos que funcionan como aditivos de presión extrema y aditivos antidesgaste, o combinaciones de aditivos de presión extrema y aditivos antidesgaste.

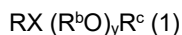
Una "composición fluida de trabajo" puede denominarse a veces en el presente documento una "composición de trabajo fluida".

Descripción detallada

En el presente documento se divulgan fluidos base de un tipo adecuado para su uso en sistemas de refrigeración y aire acondicionado de fluoroalqueno (por ejemplo HFO-1234yf) y/o para su uso en compresores con motor integrado, comprendiendo las composiciones de refrigeración y lubricantes el fluido base, y procedimientos para la preparación de composiciones de refrigeración y lubricantes que comprenden el fluido base. En realizaciones, el fluido base se combina con el conjunto de componentes de aditivación diseñado a fin de proporcionar un equilibrio optimizado de propiedades deseables para su uso en sistemas de refrigeración y aire acondicionado de HFO (por ejemplo, HFO-1234yf). En realizaciones, se proporciona un fluido base de una pureza suficiente como para que proporcione las propiedades eléctricas deseables para la aplicación del lubricante en compresores con motor integrado (por ejemplo, compresores de automoción, accionados eléctricamente). El fluido base de alta pureza se puede operar con refrigerantes de HFO o alternativos. En tales aplicaciones, la composición lubricante conserva las propiedades eléctricas requeridas para la aplicación en la que el lubricante está en contacto directo con el enrollamiento del motor.

Fluido base. El fluido base de la presente divulgación comprende un poli(alquilenglicol). En realizaciones, el fluido base de PAG es adecuado para su uso con compresores con motor integrado, o bien es purificado de modo que es adecuado para su uso en los mismos. En realizaciones, el fluido base de PAG es adecuado para su uso con refrigerantes de fluoroalqueno, tales como el refrigerante HFO-1234yf.

El fluido base de PAG comprende un poli(alquilenglicol) que tiene la fórmula representada por la ecuación (1).



en la que: R es un sustituyente C14 que comprende un anillo heterocíclico en el que el heteroátomo es oxígeno; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es un grupo alquilo C3; e y es un número entero que da como resultado una

viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C. En realizaciones, el fluido base es miscible con el refrigerante de HFO, el HFO-1234yf, tal como se discutirá más adelante con detalle en el presente documento.

En realizaciones, el fluido base de aceite lubricante se somete o se ha sometido a procedimientos adicionales de purificación mediante los cuales el lubricante exhibe una resistividad volumétrica a 20 °C de 1×10^{12} ohm cm. En realizaciones, el poli(alquilenglicol) se purifica con técnicas de intercambio catiónico y/o aniónico para proporcionar niveles minimizados de catalizador ácido o de metal alcalino o de ambos. En realizaciones, el fluido base se proporciona o se purifica de modo que el índice de acidez total del fluido base es inferior a aproximadamente 0,03 mg de KOH/g, inferior a aproximadamente 0,02 mg de KOH/g, o inferior a aproximadamente 0,01 mg de KOH/g. En realizaciones, el fluido base se proporciona o se purifica de modo que el contenido de cationes del fluido base purificado es inferior a aproximadamente 30 ppm, inferior a aproximadamente 20 ppm, o inferior a aproximadamente 10 ppm.

El poli(alquilenglicol) se puede secar también mediante técnicas de secado mejoradas para reducir el contenido de humedad del fluido base hasta valores normalmente menores que los usados previamente para lubricantes PAG en sistemas de refrigeración / aire acondicionado. En realizaciones, el fluido base es un poli(alquilenglicol) que se proporciona o se seca a un contenido de humedad inferior a aproximadamente 300 ppm, inferior a aproximadamente 200 ppm, o inferior a aproximadamente 100 ppm.

En realizaciones, el fluido base lubricante o la composición lubricante tiene un Índice de viscosidad de al menos 150, al menos 120, o al menos 100. En realizaciones, el fluido base lubricante o la composición lubricante, cuando se añade a un refrigerante, a una concentración como máximo del 50 % en peso, retiene una fase líquida a temperaturas entre aproximadamente -60 °C y aproximadamente 30 °C, entre aproximadamente -75 °C y aproximadamente 75 °C, y/o entre aproximadamente -100 °C y aproximadamente 100 °C. En realizaciones, el fluido base lubricante o la composición lubricante, cuando se añade a un refrigerante de fluoroalqueno (por ejemplo, el refrigerante HFO 1234yf), a una concentración como máximo del 50 % en peso, retiene una fase líquida a temperaturas entre aproximadamente -40 °C y aproximadamente 10 °C, entre -50 °C y aproximadamente 20 °C, y/o entre -60 °C y aproximadamente 30 °C.

Composición lubricante. El aceite lubricante o el fluido base se pueden usar en combinación con aditivos, tales como aditivos de presión extrema, aditivos antidesgaste, antioxidantes, y aditivos anticorrosión, aditivos antiespumantes, reguladores de acidez y aditivos eliminadores de agua.

En el presente documento se divulgan composiciones que comprenden un fluido base tal como se ha descrito anteriormente con uno o más aditivos. Se ha determinado que la incorporación de determinados aditivos al fluido base de poli(alquilenglicol) divulgado proporciona beneficios de rendimiento con respecto a las funcionalidades de los aditivos, sin comprometer aspectos del rendimiento lubricante en sistemas de refrigeración y aire acondicionado que van asociados normalmente a la aditivación para sistemas de enfriamiento, aire acondicionado y refrigeración. En realizaciones, una composición lubricante comprende un fluido base lubricante tal como se describe en la ecuación (1) junto con uno o más aditivos. En realizaciones, el uno o más aditivos se seleccionan entre los grupos que se enumeran a continuación en el presente documento. Si bien los aditivos divulgados en el presente documento pueden ser aditivos particularmente deseables para su uso con el fluido base divulgado, esta enumeración no es exclusiva, y otros aditivos conocidos por el experto en la técnica puede ser alternativamente o adicionalmente adecuados. La selección, combinación y/o concentración adecuadas de uno o más aditivos con el fluido base puede proporcionar niveles optimizados de rendimiento lubricante y refrigerante, con respecto a la corrosión y el desgaste derivado de la presión dentro del sistema, sin comprometer la estabilidad química y/o térmica del refrigerante.

En realizaciones, la composición comprende de aproximadamente un 1,0 % a aproximadamente un 10,0 % en peso de aditivos, de aproximadamente un 2,0 % en peso a aproximadamente un 6,0 % en peso de aditivos o de aproximadamente un 3,0 % en peso a aproximadamente un 5,0 % en peso de aditivos. En realizaciones, la composición de refrigeración comprende menos de aproximadamente un 2,5 % en peso, un 2,0 % en peso, un 1,5 % en peso, un 1,0 % en peso, un 0,5 % en peso o un 0,25 % en peso de aditivo o aditivos.

En realizaciones, una composición lubricante comprende uno o más antioxidantes. En realizaciones, el uno o más antioxidantes se seleccionan entre oxidantes de los tipos fenólico y amínico comunes asociados a las composiciones de aceites lubricantes que incluyen, si bien no se limitan a los mismos, ácido bencenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi, ésteres de alquilo ramificado, y bencenammina, N-fenilo, productos de reacción con 2,4,4-trimetilpenteno. En realizaciones, los ésteres de alquilo ramificado comprenden ésteres de 6 átomos de carbono (C6) a 12 átomos de carbono (C12), ésteres de 7 átomos de carbono (C7) a 12 átomos de carbono (C12), o ésteres de 7 átomos de carbono (C7) a 9 átomos de carbono (C9). En determinados casos, se puede emplear más de un antioxidante en el fluido base para obtener un efecto antioxidante sinérgico conocidos por los expertos en la técnica de la inhibición de la tendencia a la oxidación en este tipo de fluido base. Una composición lubricante o una composición refrigerante de acuerdo con la presente divulgación puede comprender de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 4,0 % en peso de antioxidantes, de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 2,0 % en peso de antioxidantes, o de aproximadamente un 0,2 a aproximadamente un 0,8 % en peso de antioxidantes.

En realizaciones, una composición lubricante comprende adicionalmente uno o más inhibidores de la corrosión. En realizaciones, uno o más inhibidores de la corrosión se seleccionan entre mezclas isoméricas de N,N-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina y N,N-bis(2-etilhexil)-5-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina. Una composición lubricante o una composición refrigerante de acuerdo con la presente divulgación puede comprender de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 1,0 % en peso de inhibidores de la corrosión, de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 0,5 % en peso de inhibidores de la corrosión, o de aproximadamente un 0,05 a aproximadamente un 0,15 % en peso de inhibidores de la corrosión.

En realizaciones, una composición lubricante comprende uno o más aditivos de presión extrema / antidesgaste. En realizaciones, el uno o más aditivos de presión extrema / antidesgaste se seleccionan entre los tipos que contienen azufre y/o fósforo asociados comúnmente a composiciones de aceites lubricantes que incluyen, si bien no se limitan a los mismos, el grupo que consiste en alquil aminas ramificadas, monohexil y dihexil fosfatos. En realizaciones, el aditivo de presión extrema / antidesgaste comprende alquil aminas ramificadas, fosfatos con una estructura de 5 átomos de carbono (C5) a 20 átomos de carbono (C20) (es decir, que contienen de 5 a 20 átomos de carbono), una estructura de 10 átomos de carbono (C10) a 15 átomos de carbono (C15), o una estructura de 11 átomos de carbono (C11) a 14 átomos de carbono (C14). Una composición lubricante o una composición refrigerante de acuerdo con la presente divulgación puede comprender de aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 1,0 % en peso de aditivos de presión extrema / antidesgaste, de aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 0,5 % en peso de aditivos de presión extrema / antidesgaste, o de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 0,15 % en peso de aditivos de presión extrema / antidesgaste.

Tal como se ha mencionado, en realizaciones, una composición lubricante comprende adicionalmente uno o más reguladores de acidez. Reguladores de acidez adecuados incluyen, si bien no se limitan a los mismos, aquellos que contienen una funcionalidad epóxido.

La combinación y dosificación preferidas de aditivos con el fluido base lubricante de poli(alquilenglicol) proporcionan niveles optimizados de rendimiento de los aditivos con respecto a la prevención de la corrosión y la mejora de la lubricidad, sin comprometer la estabilidad térmica y química del sistema que se pueden observar con una selección alternativa de aditivos.

Composición refrigerante. En el presente documento se divulgan composiciones refrigerantes que comprenden un fluido base lubricante a base de PGA tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento y un refrigerante. De forma deseable, la composición de refrigeración comprende también uno o más aditivos tal como se ha discutido anteriormente en el presente documento. La composición de refrigeración comprende un refrigerante de fluoroalqueno. En realizaciones, el fluoroalqueno comprende 3 o 4 átomos de carbono y al menos uno, pero no más de dos, dobles enlaces. En realizaciones, la composición de refrigeración comprende un refrigerante seleccionado entre 1,2,3,3-tetrafluoropropeno, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 3,3,3-trifluoropropeno y 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno. En realizaciones, la composición de refrigeración comprende el refrigerante de HFO, el HFO-1234yf. En realizaciones, una composición de refrigeración de la presente divulgación comprende HFO-1234yf. En realizaciones, una composición de refrigeración de la presente divulgación comprende R744. En realizaciones, una composición de refrigeración de la presente divulgación comprende R134a.

El lubricante comprende un PAG representado por la ecuación (1) y el lubricante no exhibe sustancialmente ninguna corriente eléctrica de fuga en compresores con motor integrado. Asimismo, el lubricante comprende un PAG representado por la ecuación (1) y el lubricante es adecuado para su uso con un refrigerante de fluoroalqueno en sistemas de refrigeración / aire acondicionado. En realizaciones, el lubricante comprende un PAG representado por la ecuación (1) y el lubricante es adecuado para su uso en sistemas de refrigeración, aire acondicionado y bomba de calor por compresión.

En realizaciones, la composición de refrigeración comprende de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 100 % en peso de fluido base lubricante, de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso de fluido base lubricante, o de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de fluido base lubricante. En realizaciones, la composición de refrigeración comprende menos de aproximadamente un 50 % en peso, un 40 % en peso, un 30 % en peso, un 20 % en peso, un 10 % en peso o un 5 % en peso de fluido base lubricante. En realizaciones, la composición de refrigeración comprende adicionalmente de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso de aditivos, de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de aditivos o de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 2,5 % en peso de aditivos. En realizaciones, la composición de refrigeración comprende menos de aproximadamente un 2,5 % en peso, un 2,0 % en peso, un 1,5 % en peso, un 1 % en peso, un 0,5 % en peso o un 0,25 % en peso de aditivos.

Procedimiento de producción del lubricante. Tal como se ha mencionado anteriormente, en el presente documento se desvela un procedimiento de preparación de un lubricante a base de un poli(alquilenglicol). El procedimiento comprende purificar el lubricante mediante un procedimiento de intercambio aniónico y/o catiónico y técnicas de eliminación de la humedad mediante los cuales se obtienen propiedades lubricantes deseables. Las propiedades lubricantes deseables pueden incluir valores deseados de una o más propiedades seleccionadas entre el índice de acidez total, el contenido de humedad, la resistividad eléctrica y combinaciones de los mismos.

En realizaciones, la purificación del aceite lubricante produce un lubricante purificado que tiene una resistividad volumétrica a 20 °C de 1×10^{12} ohm cm. Se pueden conseguir resistividades volumétricas superiores a 1×10^{12} ohm cm mediante una combinación de técnicas catalíticas y de eliminación de la humedad. Específicamente, tal purificación puede comprender técnicas de intercambio iónico y/o de eliminación controlada de la humedad usando una combinación de técnicas de calentamiento y vacío controlados. La aplicación de tales técnicas de purificación a un lubricante de PAG para su aplicación con el refrigerante HFO-1234yf puede permitir un único producto de calidad ultrapura (es decir, un contenido de cationes inferior a 30 ppm, un contenido de humedad inferior a 300 ppm, y/o un índice de acidez total inferior a 0,03 mg de KOH/g), que se adoptará para su uso en sistemas de aire acondicionado y refrigeración de HFO-1234yf con motor integrado y sin motor integrado. Asimismo, la adopción de tales técnicas de purificación a poli(alquilenglicoles) similares usados junto con refrigerantes alternativos, incluyendo los tipos de HFC tales como el r134a y refrigerantes alternativos tales como el r744, que se propone como refrigerante ecológico para su uso en sistemas de aire acondicionado de automoción, puede permitir el uso de lubricantes de PAG para compresores con motor integrado de estos sistemas de refrigeración / aire acondicionado.

En realizaciones, la purificación del fluido base de poli(alquilenglicol) con técnicas de intercambio catiónico y/o aniónico proporciona niveles minimizados de catalizador ácido o de metal alcalino o de ambos. La purificación del fluido base proporciona un fluido base con un índice de acidez total inferior a aproximadamente 0,03 mg de KOH/g, inferior a aproximadamente 0,02 mg de KOH/g, o inferior a aproximadamente 0,01 mg de KOH/g. El procedimiento comprende purificar el fluido base de modo que el contenido de cationes del fluido base purificado sea inferior a aproximadamente 30 ppm, inferior a aproximadamente 20 ppm, o inferior a aproximadamente 10 ppm.

La preparación de un lubricante a base de PGA puede comprender adicionalmente el secado de un fluido base que comprende un poli(alquilenglicol) mediante técnicas de secado mejoradas para reducir el contenido de humedad del fluido base hasta valores normalmente menores que los usados previamente para lubricantes de PAG en sistemas de refrigeración / aire acondicionado. En realizaciones, el secado comprende eliminar la humedad del lubricante de modo que el contenido de humedad del fluido base secado sea inferior a aproximadamente 300 ppm, 200 ppm, o 100 ppm.

En realizaciones, la preparación de un lubricante a base de PGA comprende producir una composición lubricante o un fluido base lubricante que tenga un índice de viscosidad de al menos 150, al menos 120, o al menos 100. En realizaciones, la preparación de una composición lubricante comprende proporcionar un lubricante que, cuando se añade a un refrigerante a una concentración de un 50, un 40, un 30, un 20, un 10 o un 5 % en peso o inferior, proporciona una composición de refrigeración que exhibe una única fase líquida a temperaturas entre aproximadamente -40 °C y aproximadamente 10 °C, entre -50 °C y aproximadamente 20 °C, y/o entre -60 °C y aproximadamente 30 °C.

Ejemplos

EJEMPLO 1. Miscibilidad del fluido base de la invención en el refrigerante 1234vf R frente a diversas estructuras de fluido base de PAG.

Se determinó la miscibilidad de los fluidos base lubricantes de PAG con el refrigerante HFO-1234yf a concentraciones del lubricante en porcentaje en peso del 0 al 50 % en peso de acuerdo con la norma ANSI/ASHRAE 86-1994 "Procedimientos de ensayo del punto de floc. de aceites de calidad para refrigeración". El lubricante y el refrigerante se añadieron gravimétricamente a tubos de ensayo de vidrio de pared gruesa. Después se sellaron los tubos. La separación de fases se detectó mediante observación visual a medida que la temperatura de la solución variaba lentamente desde temperatura ambiente (20 °C) hasta -60 °C (ciclo de enfriamiento) y desde temperatura ambiente hasta +95 °C (ciclo de calentamiento). La temperatura a la cual se produce la separación de fases (es decir, una fase que se separa en dos) se observó en el ciclo de enfriamiento y en el ciclo de calentamiento, registrando el valor mínimo a una concentración dada de lubricante en porcentaje en peso como la temperatura de separación (Temperatura crítica de la solución, CST).

Los resultados se presentan en la Tabla 1. En este ejemplo, la **Muestra 1 (Comparativa)** era un fluido base de PGA que tenía la fórmula $RX(R^bO)_yR^c$, en la que R es un grupo alquilo C3; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es igual que R; e y es un número entero que da como resultado una viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C; La **Muestra 2 (Comparativa)** era un fluido base de PGA que tenía la fórmula $RX(R^bO)_yR^c$, en la que R es un grupo alquilo C4; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es H; e y es un número entero que da como resultado una viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C; La **Muestra 3** era un fluido base de PGA de acuerdo con la invención que tenía la fórmula $RX(R^bO)_yR^c$, en la que R es un sustituyente C14 que comprende un anillo heterocíclico en el que el heteroátomo es oxígeno; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es un grupo alquilo C3; e y es un número entero que da como resultado una viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C; La **Muestra 4 (Comparativa)** era un fluido base de PGA que tenía la fórmula $RX(R^aO)_x(R^bO)_yR^c$, en la que R es un sustituyente C14 que comprende un anillo heterocíclico en el que el heteroátomo es oxígeno; X es O; R^a es un grupo alquileo C2; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es un grupo alquilo C3; y x e y son números enteros que dan como resultado un contenido igual en porcentaje en peso de (R^aO) y (R^bO), y también una viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C; y la **Muestra 5 (Comparativa)** era un fluido base de PGA que tenía la fórmula $RX(R^aO)_x((R^bO)_yR^c)$, en la que R es un grupo alquilo C3; X es O; R^a es un grupo alquileo C2; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es un grupo alquilo C3; y x e y son números enteros que dan como resultado un contenido igual en porcentaje en peso de (R^aO) y

(R^bO), y también una viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C.

TABLA 1: Datos de miscibilidad para los PGA con HFO 1234yf					
Composición % en peso Lubricante en Refrigerante 1234yf	Temperatura de separación Muestra 1 [Comp.] (°C)	Temperatura de separación Muestra 2 [Comp.] (°C)	Temperatura de separación Muestra 3 (°C)	Temperatura de separación Muestra 4 [Comp.] (°C)	Temperatura de separación Muestra 5 [Comp.] (°C)
1,8	60,0	-	-	-	-
4,0	42,5	24,0	42,0	-	-
7,0	33,0	8,0	34,0	-	-
7,5	32,5	-	-	-	-
10,0	30,0	2,0	15,0	-	-
18,0	30,0	-	-	-	-
20,0	30,0	4,0	16,0	-9,5	-8,0
25,9	32,5	-	-	-	-
30,0	33,5	11,0	18,0	-	-
40,4	45,0	-	-	-	-
50,0	Una fase	Una fase	Una fase	-	-

La detección preliminar indicó una temperatura de separación mínima normal para los fluidos base de PAG a aproximadamente un 10-20 % en peso de lubricante, por tanto, para algunas muestras (menos adecuadas) se dio un valor nominal a un 20,0 % en peso de lubricante para fines comparativos.

EJEMPLO 2. Estabilidad química del fluido base de la invención y composición de aditivos en el refrigerante 1234yf.

Se ensayó la estabilidad química de muestras de lubricante en presencia de HFO-1234yf de acuerdo con la norma ANSI/ASHRAE 97-1999 (Procedimiento del tubo de vidrio sellado para ensayar la estabilidad química de materiales para su uso en sistemas refrigerantes). Las condiciones experimentales incluían una temperatura de 175 °C, una duración de ensayo de 14 días, y un contenido de humedad tal como se ha indicado. Se sumergieron probetas metálicas de cobre, aluminio y acero en las muestras de ensayo de acuerdo con el procedimiento convencional.

En el Ejemplo 2, la **Muestra Comparativa 1b** tenía la fórmula RX(R^bO)_yR^c, en la que R es un grupo alquilo C3; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es igual que R; e y es un número entero que da como resultado una viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C. La Muestra 1b comprendía también los antioxidantes ácido bencenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi, ésteres de alquilo ramificado, y bencenamina, N-fenilo, productos de reacción con 2,4,4-trimetilpenteno, la mezcla isomérica de inhibidores de la corrosión de N,N-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina y N,N-bis(2-etilhexil)-5-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina, y el aditivo de presión extrema (EP) / antidesgaste, alquil aminas C11-C14 ramificadas, monohexil y dihexil fosfatos. La **Muestra Comparativa 2b** tenía la fórmula RX(R^bO)_yR^c, en la que R es un grupo alquilo C4; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es H; e y es un número entero que da como resultado una viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C. La **Muestra Comparativa 2b** comprendía también los antioxidantes ácido bencenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi, ésteres de alquilo ramificado, y bencenamina, N-fenilo, productos de reacción con 2,4,4-trimetilpenteno, la mezcla isomérica de inhibidores de la corrosión de N,N-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina y N,N-bis(2-etilhexil)-5-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina, y el aditivo de EP / antidesgaste, alquil aminas C11-C14 ramificadas, monohexil y dihexil fosfatos. La **Muestra de la invención 3b** tenía la fórmula RX(R^bO)_yR^c, en la que R es un sustituyente C14 que comprende un anillo heterocíclico en el que el heteroátomo es oxígeno; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es un grupo alquilo C3; e y es un número entero que da como resultado una viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C. La **Muestra de la invención 3b** comprendía también los antioxidantes ácido bencenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi, ésteres de alquilo ramificado, y bencenamina, N-fenilo, productos de reacción con 2,4,4-trimetilpenteno, la mezcla isomérica de inhibidores de la corrosión de N,N-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina y N,N-bis(2-etilhexil)-5-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina, y el aditivo de EP / antidesgaste, alquil aminas C11-C14 ramificadas, monohexil y dihexil fosfatos. La **Muestra Comparativa 6** tenía la fórmula RX(R^bO)_yR^c, en la que R es un grupo alquilo C3; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es igual que R; e y es un número entero que da como resultado una viscosidad del fluido base de

46 mm²/s a 40 °C. La **Muestra Comparativa 6** comprendía también el antioxidante fosfato de tricresilo (tipo nominal usado en aplicaciones de aceite de refrigeración), sin inhibir con respecto a los inhibidores de la corrosión o los aditivos de EP / antidesgaste. La **Muestra Comparativa 7** tenía la fórmula $RX(R^bO)_yR^c$, en la que R es un grupo alquilo C3; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es igual que R; e y es un número entero que da como resultado una viscosidad del fluido base de 46 mm²/s a 40 °C. La **Muestra Comparativa 7** comprendía también los antioxidantes ácido benzenopropánico, 3,5-bis(1,1-dimetil-4-hidroxi, ésteres de alquilo ramificado, y bencenamina, N-fenilo, productos de reacción con 2,4,4-trimetilpenteno, la mezcla isomérica de inhibidores de la corrosión de N,N-bis(2-etilhexil)-4-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina y N,N-bis(2-etilhexil)-5-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina, y el aditivo de EP / antidesgaste, alquil aminas C11-C14 ramificadas, monohexil y dihexil fosfatos, más los neutralizantes de ácido de tipo epóxido 1-metil-4-(2-metiloxiranil)-7-oxabicyclo[4.1.0] heptano y p-terc-butilfenil 1-(2,3-epoxi)propil éter.

Los resultados se presentan en la Tabla 2. Los datos comparativos de la Tabla 2 demuestran que en las condiciones típicas del ensayo (175 °C, 14 días, 1000 ppm de humedad) los aditivos propuestos para su uso con el fluido base de la invención (seleccionados según sus propiedades de miscibilidad) proporcionan niveles aceptables de estabilidad química, tal como se evidencia por una ausencia de corrosión de la probeta o una degradación significativa del aceite, así como niveles aceptables del índice de acidez total tras el ensayo y de iones fluoruro.

Tabla 2: Resultados del Ejemplo 2

Muestra	Contenido de agua en la muestra antes del ensayo	Observaciones visuales tras el ensayo				Índice de acidez total (mg KOH/g) tras el ensayo	Cromatografía iónica tras el ensayo		
		Fase líquida	Probeta Cu	Probeta Fe	Probeta Al		Fluoruro (ppm)	Anión orgánico (ppm)	Otros iones (ppm)
1b	974	Permanece transparente, Color 3.0 vs. 2.0 sin envejecer Sin depósito/precipitado	No modif. ¹	No modif. ¹	No modif. ¹	0,26	108	150	0
	29 304	Permanece transparente, Color 3.0 vs. 2.0 sin envejecer. Sin depósito/precipitado	No modif. ¹	Un poco más oscura	No modif. ¹	0,19	94	455	0
2b	1105	Color del lubricante un poco más oscuro, 2.5 vs 2.0, sin envejecer. Sin depósito/precipitado	No modif. ¹	No modif. ¹	No modif. ¹	0,19	110	744	0
	29 427	Color del lubricante no modificado (2.0) Sin depósito/precipitado	No modif. ¹	No modif. ¹	No modif. ¹	0,22	127	816	0
3b	993	Color del lubricante un poco más oscuro, 3.00 vs 2.0 sin envejecer. Sin depósito/precipitado	No modif. ¹	No modif. ¹	No modif. ¹	0,18	103	33	0
	30 000	Ligera turbiedad. Color un poco más oscuro (2.5 vs 2.0 sin envejecer). Sin depósito/precipitado	No modif. ¹	Un poco más oscura	No modif. ¹	0,13	66	716	0

(continuación)

Tabla 2: Resultados del Ejemplo 2									
Muestra	Contenido de agua en la muestra antes del ensayo	Observaciones visuales tras el ensayo				Índice de acidez total (mg KOH/g) tras el ensayo	Cromatografía iónica tras el ensayo		
		Fase líquida	Probeta Cu	Probeta Fe	Probeta Al		Fluoruro (ppm)	Anión orgánico (ppm)	Otros iones (ppm)
6	1050	Color un poco más oscuro (2.5 vs 2.0 sin envejecer). Sin depósito/precipitado	No modif. ¹	No modif. ¹	No modif. ¹	1,25	104	0	0
	29 819	Color un poco más oscuro (2.5 vs 2.0 sin envejecer). Sin depósito/precipitado	No modif. ¹	Un poco más oscuro, manchas evidentes de óxido	No modif. ¹	0,31	38	0	0
7*	200	Color un poco más oscuro (2.5 vs 2.0 sin envejecer). Sin depósito	No modif. ¹	No modif. ¹	No modif. ¹	0,05	-	-	-
¹ No modificada									

REIVINDICACIONES

1. Un fluido base lubricante de poli(alquilenglicol) para su uso con un refrigerante de fluoroalqueno; comprendiendo el fluido base lubricante de poli(alquilenglicol) un PAG que tiene la fórmula:



5 en la que: R es un sustituyente C14 que comprende un anillo heterocíclico en el que el un heteroátomo es oxígeno; X es O; R^b es un grupo alquileo C3; R^c es un grupo alquilo C3; e y es un número entero que da como resultado una viscosidad del fluido base de 46 cSt a 40 °C.

10 2. Una composición lubricante a base de un poli(alquilenglicol) para su uso en sistemas de refrigeración / aire acondicionado de tipo compresión con motor integrado, comprendiendo la composición lubricante a base de un poli(alquilenglicol) el fluido base lubricante de poli(alquilenglicol) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli(alquilenglicol) se ha purificado de modo que el poli(alquilenglicol) purificado tenga un índice de acidez total inferior a 0,03 mg de KOH/g, un contenido de cationes inferior a 30 ppm y un contenido de humedad inferior a 300 ppm, y exhiba una resistividad volumétrica mínima a 20 °C de 1×10^{12} ohm cm, de forma que el lubricante no exhiba sustancialmente ninguna corriente eléctrica de fuga en compresores con motor integrado.

15 3. Una composición de trabajo que comprende:

un refrigerante de fluoroalqueno; y
la composición lubricante a base de un poli(alquilenglicol) de acuerdo con la reivindicación 2.

4. Un procedimiento de operación de un compresor con motor integrado de un sistema de refrigeración o aire acondicionado sustancialmente sin ninguna corriente eléctrica de fuga, comprendiendo el procedimiento:

20 operar el compresor con una composición fluida de trabajo que comprende un refrigerante de fluoroalqueno y la composición lubricante a base de un poli(alquilenglicol) de acuerdo con la reivindicación 2.