

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 412**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

C10M 105/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2019** **PCT/FR2019/050316**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2019** **WO19158856**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2019** **E 19711645 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2025** **EP 3752573**

54 Título: **Composiciones de transferencia de calor como sustitución del R-134A**

30 Prioridad:

15.02.2018 FR 1851280

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

13.06.2025

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.00%)
51 Esplanade du Général de Gaulle, La Défense
92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es:

RACHED, WISSAM

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 027 412 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 como sustitución del R-134A

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al uso de composiciones de transferencia de calor que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno así como un lubricante de éster de poliol, en especial en el contexto de la sustitución de composiciones de transferencia de calor basadas en 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

10

Antecedentes técnicos

15

Los problemas que plantean las sustancias que agotan la capa de ozono en la atmósfera se abordaron en Montreal, donde se firmó el protocolo que exige una reducción en la producción y el uso de clorofluorocarbonos (CFC). Este protocolo se modificó para exigir el abandono de los CFC y amplió las regulaciones a otros productos, incluidos los hidroclorofluorocarburos (HCFC).

20

La industria de la refrigeración y el aire acondicionado ha invertido mucho en la sustitución de estos frigorigénos a base de CFC y HCFC, y así es como se han comercializado los hidrofluorocarburos (HFC), poco o nada dañinos para la capa de ozono.

25

En particular, el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) es un ejemplo de un HFC que ha tenido un uso muy amplio, por ejemplo, en la climatización de automóviles.

30

Sin embargo, una gran cantidad de fluidos con HFC, incluido el HFC-134a, pueden contribuir de manera perjudicial al efecto invernadero. Esta contribución se cuantifica mediante un parámetro numérico, el GWP (potencial de calentamiento global, por sus siglas en inglés *Global Warming Potential*).

Las hidrofluoroolefinas (HFO), tales como el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) o el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), constituyen fluidos de bajo GWP que son aptos para usar en aplicaciones de transferencia de calor.

35

En la mayoría de las aplicaciones, los fluidos de transferencia de calor se utilizan en circuitos de compresión de vapor. El fluido sufre así una evaporación, seguida de una compresión, una condensación y una expansión para completar el ciclo.

40

El uso de un lubricante (o aceite lubricante) es generalmente necesario para garantizar el correcto funcionamiento de las piezas mecánicas móviles del circuito y, en especial, para garantizar la lubricación de los cojinetes del compresor.

45

En particular, se han propuesto los ésteres de poliol (POE) como posibles lubricantes para los HFO.

La publicación internacional WO 2009/124128 describe un procedimiento para seleccionar un fluido de transferencia de calor y un lubricante para un sistema de compresión de vapor.

La publicación internacional WO 2010/083100 describe composiciones de transferencia de calor que comprenden dióxido de carbono y un lubricante a base de POE.

50

En el artículo "Analysis of LGWP Alternatives for Small Refrigeration (Plugin) Applications", de Yana Motta et al., publicado en la Conferencia Internacional de Refrigeración y Aire Acondicionado de Purdue (2010) se compara la eficiencia del HFO 1234yf y el HFO-1234ze en sistemas de refrigeración pequeños.

55

El documento US 2012/024007 describe un compresor para refrigeración o climatización cargado con un fluido de transferencia de calor que puede ser, entre otros, HFO-1234yf, y un lubricante que comprende POE.

La publicación internacional WO 2012/001255 describe composiciones que comprenden un lubricante a base de POE y un fluido de transferencia de calor que contiene al menos 99,8 % en peso de HFO-1234yf.

60

El documento US 8,685,271 describe un grupo de POE y su uso con varios posibles fluidos de transferencia de calor.

El documento FR 2964975 describe una composición que comprende un lubricante POE o PVE y un fluido de transferencia de calor de 1-99 % en peso de HFO-1234yf y de 1-99 % en peso de trans-HFO-1234ze.

65

La publicación internacional WO 2018/069621 describe el uso de una composición que comprende un lubricante POE y un fluido F que comprende al menos un tetrafluoropropeno y al menos un hidrofluorocarburo

en un circuito de compresión de vapor que comprende un separador de aceite.

El documento US 2016/333241 describe la sustitución del R-410A por un hidrofluorocarburo insaturado con un lubricante que tiene propiedades particulares tales como la ruptura de voltaje y el valor de OH.

El artículo de Navarro et al. en el *Journal of Refrigeration*, Elsevier, vol. 3, n.º 3, de 24 de noviembre de 2012, describe un estudio experimental comparativo sobre un compresor de sistema abierto que funciona con HFO-1234yf, HFC-134a y propano.

El artículo "Lubricant Development To Meet Lower GWP Refrigerant Challenges", de J.A. Karnaz, en la 15ª Conferencia Internacional de Refrigeración y Aire Acondicionado de Purdue (2014), se centra en la evaluación de los lubricantes para fluidos de transferencia de calor denominados de próxima generación, incluido el HFO 1234ze.

El artículo "Convection-driven Absorption of R-1234yf in Lubricating Oil", de Neto et al. en *International Journal of Refrigeration* 44:151-160 (2014), describe la determinación de la tasa de absorción del HFO-1234yf a través de la superficie de una capa de lubricante POE ISO VG 10 en un sistema cerrado.

El documento EP 2947136 describe un aceite lubricante que comprende un aceite base, un compuesto de sulfuro y un galato. El aceite base puede ser, en especial, POE. Este aceite lubricante se puede utilizar, entre otros, con el HFO-1234yf.

El artículo "Evaluating Lubricants for Lower GWP Refrigerant Compressor Operation", de J.A. Karnaz, en la 16ª Conferencia Internacional de Refrigeración y Aire Acondicionado de Purdue (2015), se centra en la evaluación de los lubricantes para una variedad de fluidos de transferencia de calor, incluidas, en particular, las mezclas que contienen HFO.

El documento US 2016/053153 describe composiciones de transferencia de calor que comprenden un tetrafluoropropeno y un lubricante a base de POE.

La publicación internacional WO 2016/209560 describe composiciones de transferencia de calor que comprenden una olefina fluorada y un lubricante a base de POE que tienen una viscosidad cinemática a 40°C de 150 a 360 cSt.

Sigue existiendo la necesidad de proporcionar procedimientos de transferencia de calor eficientes, particularmente en el contexto de una sustitución eficiente de composiciones de transferencia de calor a base de HFC-134a por composiciones de transferencia de calor de bajo GWP.

Compendio de la invención

La invención se refiere, en primer lugar, a un procedimiento de transferencia de calor mediante una instalación de transferencia de calor que utiliza un compresor scroll y que contiene una composición de transferencia de calor, comprendiendo la composición de transferencia de calor:

- fluido frigorígeno, que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, y
- un lubricante;

en el que el lubricante comprende un éster de poliol, siendo la solubilidad del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en el lubricante a 0°C y a una presión absoluta de 2,2 bar inferior a la solubilidad del 1,1,1,2-tetrafluoroetano en el lubricante a 0°C y a una presión absoluta de 2,0 bar;

comprendiendo el procedimiento las etapas sucesivas de:

- evaporación de un fluido frigorígeno;
- sobrecalentamiento del fluido frigorígeno de 1 a 10°C;
- compresión del fluido frigorígeno.

En ciertas realizaciones, el sobrecalentamiento del fluido frigorígeno es preferiblemente de 2 a 10°C, más preferiblemente de 3 a 5°C.

En algunas realizaciones, el lubricante comprende un éster de dipentaeritritol.

En algunas realizaciones, el lubricante presenta una viscosidad cinemática a 40°C de 10 cSt a 200 cSt,

preferiblemente de 20 cSt a 100 cSt, y más preferiblemente de 30 cSt a 80 cSt.

En algunas realizaciones, el procedimiento es un procedimiento de climatización y/o calefacción móvil o estacionario, de refrigeración, congelación o ultracongelación.

5

En algunas realizaciones, la evaporación del fluido frigorígeno se lleva a cabo a una temperatura media menor o igual a 10°C, preferiblemente menor o igual a 0°C, más preferiblemente menor o igual a -10°C.

10

En algunas realizaciones, la instalación de transferencia de calor es una instalación prevista para funcionar con una composición de transferencia de calor inicial que comprende:

- un fluido frigorígeno inicial, y

- un lubricante inicial,

15

siendo la composición de transferencia de calor inicial diferente de la composición de transferencia de calor usada en el procedimiento.

20

En algunas realizaciones, dicha composición de transferencia de calor es una composición de transferencia de calor de sustitución, que se usa en sustitución de una composición de transferencia de calor inicial que comprende:

- un fluido frigorígeno inicial, y

25

- un lubricante inicial.

30

En algunas realizaciones, el sobrecalentamiento con la composición de transferencia de calor de sustitución es menor o igual que el sobrecalentamiento cuando se implementa el mismo procedimiento con la composición de transferencia de calor inicial; y preferiblemente el sobrecalentamiento con la composición de transferencia de calor de sustitución es inferior en al menos 2°C, preferiblemente en al menos 5°C, más preferiblemente en al menos 10°C, en comparación con el sobrecalentamiento cuando el mismo procedimiento se implementa con la composición de transferencia de calor inicial.

35

En algunas realizaciones, el lubricante en la composición de transferencia de calor de sustitución es idéntico al lubricante inicial.

En algunas realizaciones, el lubricante en la composición de transferencia de calor de sustitución es diferente al lubricante inicial.

40

En algunas realizaciones, el lubricante de la composición de transferencia de calor de sustitución tiene una viscosidad cinemática a 40°C menor o igual que la viscosidad cinemática a 40°C del lubricante inicial, siendo la diferencia entre la viscosidad cinemática a 40°C del lubricante inicial y la viscosidad cinemática a 40°C del lubricante de la composición de transferencia de calor de sustitución preferiblemente mayor o igual a 5 cSt, más preferiblemente mayor o igual a 10 cSt.

45

En algunas realizaciones, el lubricante inicial comprende un éster de poliol, y preferiblemente comprende un éster de dipentaeritritol.

50

En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno inicial comprende 1,1,1,2-tetrafluoroetano o consiste esencialmente en 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

55

La presente invención permite satisfacer la necesidad arriba expresada. Proporciona más particularmente procedimientos de transferencia de calor eficientes, en especial en el contexto de una sustitución eficiente de composiciones de transferencia de calor a base de HFC-134a por composiciones de transferencia de calor de bajo GWP.

60

La invención se basa en la observación de que el HFO-1234yf es relativamente poco soluble en ciertos aceites POE (y, en especial, en aceites POE del mismo tipo que el aceite POE ISO 55), es decir, menos soluble que el HFO-1234ze y que el fluido de referencia HFC-134a.

El uso de dichos aceites en combinación con HFO-1234yf permite sustituir las composiciones de transferencia de calor que comprenden HFC-134a de manera particularmente efectiva, en los procedimientos de transferencia de calor que implican un sobrecalentamiento después de la evaporación.

65

Por ejemplo, en el contexto de la sustitución de una composición que contiene HFC-134a por una composición que contiene HFO-1234yf, es posible obtener los siguientes beneficios:

- una reducción del sobrecalentamiento hasta la evaporación en la sustitución; o
- una reducción de la viscosidad del lubricante en la sustitución;

5 Por supuesto, es posible combinar estos dos aspectos.

En una instalación de transferencia de calor, el lubricante está presente principalmente en el compresor, para la lubricación de las partes móviles. Sin embargo, una fracción del lubricante puede ser arrastrada fuera del compresor y, por lo tanto, circular por todo el circuito que contiene el fluido frigorígeno.

10 Un primer beneficio de la invención se refiere a la reducción del sobrecalentamiento en el cambio de la composición de transferencia de calor.

15 El sobrecalentamiento del fluido frigorígeno después de la evaporación permite:

- limitar la presencia de fluido frigorígeno en forma líquida en el compresor (la compresión del líquido es una de las principales causas de fallo de los compresores);
 - disminuir la solubilidad del fluido frigorígeno en el aceite en el compresor y, por lo tanto, evitar la formación de espuma y, así, la compresión del líquido nuevamente, especialmente al arrancar;
 - limitar la pérdida de viscosidad del aceite cuando entra en contacto con el fluido frigorígeno, ya que esta pérdida de viscosidad es perjudicial para la lubricación de los cojinetes y las piezas móviles del compresor; y
- 25 facilitar la separación del fluido frigorígeno y el lubricante a la salida del compresor.

Por otro lado, la presencia de sobrecalentamiento tiene como consecuencia la reducción del rendimiento del sistema.

30 Debido a la elección de un lubricante de tipo POE en el que el HFO-1234yf es poco soluble (en comparación con el fluido de referencia HFC-134a), la viscosidad del lubricante se ve relativamente poco afectada en presencia de HFO-1234yf en el compresor. Esto permite reducir el sobrecalentamiento y, por lo tanto, aumenta el rendimiento, sin tener consecuencias negativas en la prevención de la formación de espuma, la lubricación o la separación del lubricante y el fluido frigorígeno.

35 La reducción del sobrecalentamiento es particularmente beneficiosa cuando el procedimiento se implementa para la climatización.

40 Un segundo beneficio de la invención se refiere a la utilización de un aceite de menor viscosidad, con el fin de disminuir las fuerzas de fricción sobre los cojinetes del compresor en comparación con un aceite de referencia, sobre todo en zonas donde el aceite no se mezcla con los refrigerantes. No obstante, la potencia consumida por cojinete de lubricación es proporcional a la viscosidad del lubricante.

45 La reducción de la viscosidad del aceite también permite mejorar la lubricación al arrancar la instalación (lo que puede permitir limitar el consumo de energía asociado al calentamiento del compresor durante este arranque); y limitar las caídas de presión en el circuito y, así, reducir el consumo de energía asociado al bombeo.

Por lo tanto, un objeto de la invención es el uso, como composición de transferencia de calor de sustitución, de una composición que comprende:

- 50
- un fluido frigorígeno de sustitución que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, y
 - un lubricante de sustitución que comprende un éster de poliol;

55 en lugar de una composición de transferencia de calor inicial que comprende:

- un fluido frigorígeno inicial que comprende 1,1,1,2-tetrafluoroetano, y
- un lubricante inicial;

60 en un procedimiento de transferencia de calor que comprende las etapas sucesivas de:

- evaporación de un fluido frigorígeno;
 - sobrecalentamiento del fluido frigorígeno;
- 65

- compresión del fluido frigorígeno;

en el que el sobrecalentamiento cuando el procedimiento se lleva a cabo con la composición de transferencia de calor de sustitución es menor que el sobrecalentamiento cuando el procedimiento se lleva a cabo con la composición de transferencia de calor inicial.

Otro objeto de la invención es el uso, como composición de transferencia de calor de sustitución, de una composición que comprende:

- un fluido frigorígeno de sustitución que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y
- un lubricante de sustitución que comprende un éster de poliol;

en lugar de una composición de transferencia de calor inicial que comprende:

- un fluido frigorígeno inicial que comprende 1,1,1,2-tetrafluoroetano y
- un lubricante inicial;

en un procedimiento de transferencia de calor;

teniendo el lubricante de sustitución una viscosidad cinemática a 40°C inferior a la viscosidad cinemática a 40°C del lubricante inicial.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa la presión a la entrada del compresor (en bar, en ordenadas) en función de la temperatura a la entrada del compresor (en °C, en abscisas), para tres mezclas de fluido frigorígeno / lubricante A, B y C, como se describe con más detalle en la parte de ejemplos.

La figura 2 representa la presión a la entrada del compresor (en bar, en ordenadas) en función de la temperatura a la entrada del compresor (en °C, en abscisas), para tres mezclas de fluido frigorígeno / lubricante D, E y F, como se describe con más detalle en la parte de ejemplos.

La figura 3 representa la viscosidad cinemática (en cSt, en ordenadas) en función de la temperatura a la entrada del compresor (en °C, en abscisas), para tres mezclas de fluido frigorígeno / lubricante A, B y C, como se describe con más detalle en la parte de ejemplos.

Descripción de realizaciones de la invención

La invención se describe ahora con mayor detalle y de manera no limitativa en la siguiente descripción. A menos que se indique lo contrario, a lo largo de la solicitud, las proporciones de compuestos indicadas se dan en porcentajes en masa.

La invención se refiere a un procedimiento de transferencia de calor implementado mediante una instalación de transferencia de calor. La instalación contiene una composición de transferencia de calor.

En algunas realizaciones, la instalación de transferencia de calor se diseñó originalmente para funcionar con otra composición de transferencia de calor, denominada composición de transferencia de calor inicial (y, en especial, con otro fluido frigorígeno, denominado fluido frigorígeno inicial).

En algunas realizaciones, la composición de transferencia de calor usada en el procedimiento de la invención es una composición de transferencia de calor denominada de sustitución, es decir, la misma instalación de transferencia de calor se usaba anteriormente para implementar un procedimiento de transferencia de calor con otra composición de transferencia de calor, denominada composición de transferencia de calor denominada inicial.

Los dos párrafos anteriores corresponden a la hipótesis de una sustitución.

En este caso, la composición de transferencia de calor inicial consiste en un fluido frigorígeno denominado inicial, un lubricante denominado inicial y aditivos opcionales.

La composición de transferencia de calor de sustitución consiste en un fluido frigorígeno denominado de sustitución, un lubricante denominado de sustitución y aditivos opcionales.

Por "fluido frigorígeno" o "fluido de transferencia de calor" se entiende un fluido capaz de absorber calor evaporándose a baja temperatura y baja presión y de rechazar el calor condensándose a alta temperatura y

alta presión, en un circuito de compresión de vapor, según la aplicación considerada. En general, un fluido frigorígeno puede consistir esencialmente en un único compuesto o ser una mezcla de varios compuestos.

El fluido frigorígeno de sustitución es diferente del fluido frigorígeno inicial.

En algunas realizaciones, el lubricante de sustitución es igual al lubricante inicial.

En otras realizaciones, el lubricante de sustitución es diferente del lubricante inicial.

El término "lubricante" se usa como sinónimo de "aceite lubricante" o "aceite".

En algunas realizaciones, el procedimiento de la invención comprende sucesivamente:

- una implementación con la composición de transferencia de calor inicial;

- la sustitución de la composición de transferencia de calor inicial por la composición de transferencia de calor de sustitución; y

- una implementación con la composición de transferencia de calor de sustitución.

En otras realizaciones, la instalación se implementa directamente con la composición de transferencia de calor de sustitución, sin implementarse con la composición de transferencia de calor inicial, y esto, aunque, por su diseño original, esté adaptada para funcionar con la composición de transferencia de calor inicial.

Esta hipótesis también se considera, por extensión, un caso de "sustitución" en el sentido de la invención.

Presentación general del procedimiento de transferencia de calor

El procedimiento de transferencia de calor de la invención se implementa en una instalación de transferencia de calor. La instalación de transferencia de calor incluye un circuito de compresión de vapor. El sistema contiene una composición de transferencia de calor, que asegura la transferencia de calor.

En algunas realizaciones, la instalación contiene:

- inicialmente, la composición de transferencia de calor inicial;

- luego, después de la sustitución, la composición de transferencia de calor de sustitución.

El procedimiento de transferencia de calor puede ser un procedimiento para calentar o enfriar un fluido o un cuerpo.

En algunas realizaciones, el sistema de compresión de vapor es:

- un sistema de climatización; o

- un sistema de refrigeración; o

- un sistema de congelación; o

- un sistema de bomba de calor.

La instalación puede ser móvil o estacionaria.

Por lo tanto, el procedimiento de transferencia de calor puede ser un procedimiento de climatización estacionario (en locales residenciales o en locales industriales o comerciales), o de climatización móvil, en especial en automóviles, un procedimiento de refrigeración estacionario, o de refrigeración móvil (por ejemplo, de transporte refrigerado), o un procedimiento de congelación o ultracongelación estacionario, o de congelación o ultracongelación móvil (por ejemplo, de transporte refrigerado), o un procedimiento de calentamiento estacionario, o una calefacción móvil (por ejemplo, automóvil).

El procedimiento de transferencia de calor comprende ventajosamente las siguientes etapas, implementadas de manera cíclica:

- evaporación del fluido frigorígeno en un evaporador;

- compresión del fluido frigorígeno en un compresor;

- condensación del fluido frigorígeno en un condensador; y
- expansión del fluido frigorígeno en un módulo de expansión.

5 La evaporación del fluido frigorígeno se puede llevar a cabo a partir de una fase líquida o de una fase bifásica de líquido/vapor.

10 El compresor puede ser hermético, semihermético o abierto. Los compresores herméticos incluyen una parte de motor y una parte de compresión que están confinadas dentro de un recinto hermético que no se puede desmontar. Los compresores semiherméticos incluyen una parte de motor y una parte de compresión que se ensamblan directamente una contra la otra. El acoplamiento entre la parte de motor y la parte de compresión es accesible separando las dos partes mediante desmontaje. Los compresores abiertos incluyen una parte de motor y una parte de compresión que están separadas. Pueden funcionar mediante transmisión por correa o mediante acoplamiento directo.

15 En la instalación que se usa, el compresor puede ser accionado 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.

20 El evaporador y el condensador son intercambiadores de calor. Es posible usar cualquier tipo de intercambiador de calor en la invención y, en especial, intercambiadores de calor de flujo paralelo o, preferiblemente, intercambiadores de calor a contracorriente.

25 Por "intercambiador de calor a contracorriente" se entiende un intercambiador de calor en el que se intercambia calor entre un primer fluido y un segundo fluido, el primer fluido a la entrada del intercambiador intercambia calor con el segundo fluido a la salida del intercambiador, y el primer fluido a la salida del intercambiador intercambia calor con el segundo fluido a la entrada del intercambiador.

30 Por ejemplo, los intercambiadores de calor a contracorriente comprenden dispositivos en los que el flujo del primer fluido y el flujo del segundo fluido están en direcciones opuestas, o prácticamente opuestas. Los intercambiadores que funcionan en modo de corriente cruzada con una tendencia a contracorriente también se incluyen entre los intercambiadores de calor a contracorriente.

35 La instalación también puede comprender opcionalmente al menos un circuito de fluido caloportador usado para transportar calor (con o sin un cambio de estado) entre el circuito de la composición de transferencia de calor y el fluido o cuerpo que se va a calentar o enfriar.

40 La instalación también puede comprender opcionalmente dos (o más) circuitos de compresión de vapor que contienen composiciones de transferencia de calor iguales o distintas. Por ejemplo, los circuitos de compresión de vapor pueden estar acoplados entre sí.

Según la invención, el fluido frigorígeno se sobrecalienta entre la evaporación y la compresión, es decir, se lleva a una temperatura superior a la temperatura final de la evaporación, entre la evaporación y la compresión.

45 Por "temperatura de inicio de la evaporación" se entiende la temperatura del fluido frigorígeno a la entrada del evaporador.

50 Por "temperatura de final de la evaporación" se entiende la temperatura del fluido frigorígeno durante la evaporación de la última gota de fluido frigorígeno en forma líquida (temperatura de vapor de saturación o temperatura de rocío).

Cuando el fluido frigorígeno es un cuerpo puro o una mezcla azeotrópica, la temperatura de inicio de evaporación es igual a la temperatura de final de la evaporación.

55 Por "temperatura media de evaporación" se entiende la media aritmética entre la temperatura de inicio de la evaporación y la temperatura de final de la evaporación.

60 Se indica por "sobrecalentamiento" (equivalente en este caso a "sobrecalentamiento en el evaporador") la diferencia de temperatura entre la temperatura máxima alcanzada por el fluido frigorígeno antes de la compresión (es decir, la temperatura máxima alcanzada por el fluido frigorígeno al final de la etapa de sobrecalentamiento) y la temperatura al final de la evaporación. Esta temperatura máxima es generalmente la temperatura del fluido frigorígeno a la entrada del compresor. Puede corresponder a la temperatura del fluido frigorígeno a la salida del evaporador. Alternativamente, el fluido frigorígeno puede sobrecalentarse al menos en parte entre el evaporador y el compresor (por ejemplo, por medio de un intercambiador interno). El sobrecalentamiento se puede ajustar mediante un ajuste adecuado de los parámetros de la instalación y, en particular, ajustando el módulo de expansión. En el procedimiento de la invención, el sobrecalentamiento es de estrictamente superior a 0°C.

El módulo de expansión puede ser una válvula termostática denominada válvula de expansión termostática o electrónica con uno o más puertos, o una válvula de expansión presostática que regula la presión. También se puede tratar de un tubo capilar en el que la expansión del fluido se logra mediante la caída de presión en el tubo. El módulo de expansión también puede ser una turbina para producir trabajo mecánico (que se puede convertir en electricidad), o una turbina acoplada directa o indirectamente al compresor.

En algunas realizaciones, la invención prevé la sustitución de una composición de transferencia de calor inicial por una composición de transferencia de calor de sustitución en el procedimiento de transferencia de calor.

En algunas realizaciones, esta sustitución puede realizarse vaciando, preferiblemente en su totalidad o esencialmente en su totalidad, el fluido frigorígeno inicial de la instalación, e introduciendo el fluido frigorígeno de sustitución en lugar de este último, en la instalación, y esto sin vaciar (o sin vaciar completamente) el lubricante inicial. En este caso, el lubricante de sustitución puede ser el propio lubricante inicial.

En algunas realizaciones, esta sustitución se puede efectuar vaciando, preferiblemente en su totalidad o prácticamente en su totalidad, la composición de transferencia de calor inicial de la instalación, e introduciendo la composición de transferencia de calor de sustitución en lugar de esta, en la instalación. En este caso, el lubricante de sustitución es preferiblemente diferente del lubricante inicial.

Se considera que se implementa el "mismo" procedimiento, con la composición de transferencia de calor inicial, por un lado, y con la composición de transferencia de calor de sustitución, por otro lado.

Preferiblemente, antes y después de la sustitución, el procedimiento funciona así:

- con una misma temperatura media de evaporación; y
- con una misma temperatura media de condensación.

Durante la sustitución no se sustituyen ni el compresor, ni los intercambiadores de calor, ni el módulo de expansión.

La configuración de estos elementos se puede modificar opcionalmente en la sustitución, con el fin de garantizar que las temperaturas medias de evaporación y condensación permanezcan iguales.

En algunas realizaciones, solo se modifica la configuración del módulo de expansión.

En otras realizaciones, no se modifica ninguna configuración.

La temperatura media de condensación se define como la media aritmética entre la temperatura de inicio de la condensación (temperatura del fluido frigorígeno en el condensador cuando aparece la primera gota líquida de fluido frigorígeno, denominada temperatura de saturación del vapor o temperatura de rocío) y la temperatura de final de la condensación (temperatura del fluido frigorígeno durante la condensación de la última burbuja de fluido frigorígeno en forma gaseosa, denominada temperatura de saturación del líquido o temperatura de burbuja).

Por "subenfriamiento" se indica la posible diferencia de temperatura (en valor absoluto) entre la temperatura mínima alcanzada por el fluido frigorígeno antes de la expansión y la temperatura al final de la condensación. Esta temperatura mínima corresponde generalmente a la temperatura del fluido frigorígeno a la entrada del módulo de expansión. Puede corresponder a la temperatura del fluido frigorígeno a la salida del condensador. Alternativamente, el fluido frigorígeno puede subenfriarse al menos en parte entre el condensador y el módulo de expansión (por ejemplo, por medio de un intercambiador interno).

Preferiblemente, en el procedimiento de la invención, se aplica un subenfriamiento (estrictamente superior a 0°C), preferiblemente un subenfriamiento de 1 a 15°C, más preferiblemente de 2 a 12°C y más preferiblemente de 5 a 10°C.

La invención es particularmente útil cuando la temperatura media de evaporación es menor o igual a 10°C; o menor o igual a 5°C; o menor o igual a 0°C; o menor o igual a -5°C; o menor o igual a -5°C; o menor o igual a -10°C.

Por lo tanto, la invención es particularmente útil para implementar un procedimiento de refrigeración a baja temperatura, o de enfriamiento a temperatura moderada, o de calentamiento a temperatura moderada.

En procedimientos de "refrigeración a baja temperatura", la temperatura media de evaporación es preferiblemente de -45°C a -15°C, especialmente de -40°C a -20°C, de manera más particularmente preferida de -35°C a -25°C y por ejemplo aproximadamente -30°C; y la temperatura media de condensación es

preferiblemente de 25°C a 80°C, especialmente de 30°C a 60°C, de manera más particularmente preferida de 35°C a 55°C y por ejemplo aproximadamente 40°C. Estos procedimientos comprenden, en particular, procedimientos de congelación y ultracongelación.

5 En procedimientos de "enfriamiento a temperatura moderada", la temperatura media de evaporación es preferiblemente de -20°C a 10°C, especialmente de -15°C a 5°C, de manera más particularmente preferida de -10°C a 0°C y por ejemplo aproximadamente -5°C; y la temperatura media de condensación es preferiblemente de 25°C a 80°C, especialmente de 30°C a 60°C, de manera más particularmente preferida de 35°C a 55°C y por ejemplo aproximadamente 50°C. Estos procedimientos pueden ser en particular procedimientos de refrigeración o climatización.

10 En procedimientos de "calentamiento a temperatura moderada", la temperatura media de evaporación es preferiblemente de -20°C a 10°C, especialmente de -15°C a 5°C, de manera más particularmente preferida de -10°C a 0°C y por ejemplo aproximadamente -5°C; y la temperatura media de condensación es preferiblemente de 25°C a 80°C, especialmente de 30°C a 60°C, de manera más particularmente preferida de 35°C a 55°C y por ejemplo aproximadamente 50°C.

Fluidos frigorígenos

20 Cuando la invención se aplica a la sustitución de una composición de transferencia de calor inicial, el fluido frigorígeno inicial puede ser cualquier fluido frigorígeno, por ejemplo, un fluido frigorígeno que comprende un CFC, o un HCFC o un HFC. El fluido frigorígeno inicial puede tener en particular un GWP mayor o igual a 150, o mayor o igual a 500, o mayor o igual a 1000.

25 En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno inicial comprende HFC-134a.

En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno inicial comprende al menos 10 % de HFC-134a, o al menos 20 % de HFC-134a, o al menos 30 % de HFC-134a, o al menos 40 % de HFC-134a, o al menos 50 % de HFC-134a, o al menos 60 % de HFC-134a, o al menos 70 % de HFC-134a, o al menos 80 % de HFC-134a, o al menos 90 % de HFC-134a, o al menos 95 % de HFC-134a, respecto a la masa total del fluido frigorígeno inicial.

30 En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno inicial consiste esencialmente, o consiste en HFO-134a (excepto impurezas).

35 En otras realizaciones, el fluido frigorígeno inicial comprende HFC-134a mezclado con uno o más compuestos de transferencia de calor, y preferiblemente uno o más hidrofluorocarburos y/o hidrocarburos.

En el contexto de la presente solicitud, por "hidrofluorocarburos" se entiende hidrofluorocarburos saturados, que no son hidrofluoroolefinas.

40 Entre los hidrofluorocarburos se pueden mencionar en especial el difluorometano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), fluoroetano (HFC-161), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1,1-trifluoropropano (HFC-263fb) y sus mezclas.

45 Preferiblemente, el fluido frigorígeno inicial está desprovisto de hidrofluoroolefinas e hidroclorofluoroolefinas.

En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno inicial es una composición binaria (que consiste en dos compuestos) o ternaria (que consiste en tres compuestos) o cuaternaria (que consiste en cuatro compuestos) o quinaría (que consiste en cinco compuestos).

50 Ejemplos de mezclas que pueden constituir el frigorígeno inicial son R-407A, R-407B, R-407C, R-407D, R-407E, R-407F, R-421A, R-421B, R-422A, R-422B, R-422C, R-422D, R-424A, R-425A, R-426A y R-427A.

55 Las impurezas pueden o no estar presentes en dichos fluidos frigorígenos. Cuando están presentes, pueden representar menos de 1 %, preferiblemente menos de 0,5 %, preferiblemente menos de 0,1 %, preferiblemente menos de 0,05 % y preferiblemente menos de 0,01 % (en masa) de dicho fluido.

El fluido frigorígeno usado para implementar el procedimiento de la invención, que es el fluido frigorígeno de sustitución si se efectúa una sustitución, comprende HFO-1234yf.

60 En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno comprende al menos 10 % de HFC-134yf, o al menos 20 % de HFO-1234yf, o al menos 30 % de HFO-1234yf, o al menos 40 % de HFO-1234yf, o al menos 50 % de HFO-1234yf, o al menos 60 % de HFO-1234yf, o al menos 70 % de HFO-1234yf, o al menos 80 % de HFO-1234yf, o al menos 90 % de HFO-1234yf, o al menos 95 % de HFO-1234yf, respecto a la masa total del fluido refrigerante de sustitución.

ES 3 027 412 T3

En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno consiste esencialmente, o consiste, en HFO-1234yf (excepto impurezas).

5 En otras realizaciones, este fluido frigorígeno comprende HFO-1234yf mezclado con uno o más hidrofluorocarburos y/o hidrofluoroolefinas y/o hidrocarburos y/o hidroclorofluoroolefinas y/o CO₂.

Entre las hidrofluoroolefinas se puede mencionar en especial el HFO-1234ze, en forma cis y/o trans, y preferiblemente en forma trans; y el trifluoroetileno (HFO-1123).

10 Entre las hidroclorofluoroolefinas se puede mencionar en especial el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), en forma cis y/o trans, y preferiblemente en forma trans.

15 Entre los hidrofluorocarburos se pueden mencionar en especial el difluorometano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), fluoroetano (HFC-161), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1,1-trifluoropropano (HFC-263fb) y sus mezclas.

20 En algunas realizaciones, este fluido frigorígeno es una composición binaria (que consiste en dos compuestos) o ternaria (que consiste en tres compuestos) o cuaternaria (que consiste en cuatro compuestos) o quinaria (que consiste en cinco compuestos).

25 Las impurezas pueden o no estar presentes en dichos fluidos frigorígenos. Cuando están presentes, pueden representar menos de 1 %, preferiblemente menos de 0,5 %, preferiblemente menos de 0,1 %, preferiblemente menos de 0,05 % y preferiblemente menos de 0,01 % (en masa) de dicho fluido.

Además del HFO-1234yf solo (excepto impurezas), los fluidos frigorígenos que se pueden usar para el procedimiento de la invención (y, por lo tanto, cuando proceda, como fluidos frigorígenos de sustitución) son los que consisten en (excepto impurezas):

- 30 - HFO-1234yf y HFC-32;
- HFO-1234yf y HFC-152a;
- HFO-1234yf y HFC-134a;
- 35 - HFO-1234yf y HFC-134;
- HFO-1234yf y HFO-1123;
- 40 - HFO-1234yf y HFC-125;
- HFO-1234yf y CO₂;
- HFO-1234yf, HFC-32 y CO₂;
- 45 - HFO-1234yf, HFC-32 y HFO-1123;
- HFO-1234yf, HFC-125 y HFO-1123;
- 50 - HFO-1234yf, HFC-134a y HFO-1123;
- HFO-1234yf, HFC-134 y HFO-1123;
- HFO-1234yf, HFC-32 y HFC-125;
- 55 - HFO-1234yf, HFC-152a y HFC-125;
- HFO-1234yf, HFC-152a y HFC-32;
- 60 - HFO-1234yf, HFC-134a y HFC-152a;
- HFO-1234yf, HFC-134a y HFC-32;
- HFO-1234yf, HFC-134a y HFC-125;
- 65 - HFO-1234yf, HFO-1234ze y HFC-134a;

ES 3 027 412 T3

- HFO-1234yf, HFO-1234ze y HFC-152a;
- HFO-1234yf, HFO-1234ze y HFC-134;
- 5 - HFO-1234yf, HFO-1234ze y HFC-32;
- HFO-1234yf, HFO-1234ze y HFC-125;
- HFO-1234yf, HFC-134a, HFC-125 y HFC-32;
- 10 - HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFC-125 y HFC-32;
- HFO-1234yf, HFC-152a, HFC-125 y HFC-32;
- 15 - HFO-1234yf, CO₂, HFC-125 y HFC-32;
- HFO-1234yf, HFC-134, HFC-125 y HFC-32;
- HFO-1234yf, HFC-227ea, HFC-125 y HFC-32;
- 20 - HFO-1234yf, HFC-134a, HFC-152a y HFC-32;
- HFO-1234yf, HFC-134a, HFC-152a y HFC-125;
- 25 - HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFC-152a y HFC-32;
- HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFC-134a y HFC-32;
- HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFC-134a y HFC-152a;
- 30 - HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFC-134a y HFC-125;
- HFO-1234yf, HFC-134a, HFC-152a, HFC-125 y HFC-32;
- 35 - HFO-1234yf, HFC-134a, HFO-1234ze, HFC-125 y HFC-32;
- HFO-1234yf, HFC-134a, HFC-227ea, HFC-125 y HFC-32;
- HFO-1234yf, HFC-134a, CO₂, HFC-125 y HFC-32;
- 40 - HFO-1234yf, HFC-134a, HFC-134, HFC-125 y HFC-32.

Los fluidos frigorígenos preferidos son, en especial, los que consisten en (excepto impurezas):

- 45 - HFO-1234yf y HFC-32 en proporciones en masa respectivas de 60 % a 85 % y de 15 % a 40 %; o preferiblemente de 63 % a 79 % y de 21 % a 37 %; o más preferiblemente de 64 % a 79 % y de 21 % a 36 %;
- HFO-1234yf y HFC-152a en proporciones en masa respectivas de 10 a 95 % y de 5 a 90 %; o preferiblemente de 50 a 95 % y de 5 a 50 %; o más preferiblemente de 80 a 95 % y de 5 a 20 %;
- 50 - HFO-1234yf y HFC-134a en proporciones en masa respectivas de 10 a 95 % y de 5 a 90 %; o preferiblemente de 40 a 60 % y de 40 a 60 %; o más preferiblemente de 50 a 60 % y de 40 a 50 %;
- HFO-1234yf y HFC-125 en proporciones en masa respectivas de 10 a 95 % y de 5 a 90 %; o preferiblemente de 50 a 95 % y de 5 a 50 %; o más preferiblemente de 80 a 95 % y de 5 a 20 %;
- 55 - HFO-1234yf, HFC-134a y HFC-152a en proporciones en masa respectivas de 1 a 98 %, de 1 a 98 % y de 1 a 98 %; o preferiblemente de 50 a 98 %, de 1 a 49 % y de 1 a 49 %; o más preferiblemente de 56 a 80 %, de 5 a 22 % y de 5 a 22 %.
- 60 - HFO-1234yf, HFC-125 y HFC-32 en proporciones en masa respectivas de 1 a 98 %, de 1 a 98 % y de 1 a 98 %; o preferiblemente de 1 a 49 %, de 1 a 49 % y de 50 a 98 %; o preferiblemente aún de 20 a 30 %, de 1 a 10 % y de 60 a 75 %.
- 65 - HFO-1234yf, CO₂ y HFC-32 en proporciones en masa respectivas de 1 a 98 %, de 1 a 98 % y de 1 a 98 %; o preferiblemente de 50 a 98 %, de 1 a 49 % y de 1 a 49 %; o más preferiblemente de 70 a 80 %, de 1 a 10 % y

ES 3 027 412 T3

de 5 a 22 %.

5 En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno de la invención (cuando proceda, fluido frigorígeno de sustitución) consiste en lo siguiente (excepto impurezas): de 74 a 81,5 % (preferiblemente de 75,5 a 79,5 %) de HFO-1234yf, de 12 a 16 % de HFC-152a, y de 6,5 a 10,5 % de HFC-134a (en masa). Un fluido frigorígeno de este tipo presenta la ventaja de ser azeotrópico.

10 En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno de la invención (cuando proceda, fluido frigorígeno de sustitución) consiste en (excepto impurezas) aproximadamente 77,5 % de HFO-1234yf, aproximadamente 14 % de HFC-152a y aproximadamente 8,5 % de HFC-134a (en masa). Un fluido frigorígeno de este tipo presenta la ventaja de ser azeotrópico.

15 En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno de la invención (cuando proceda, fluido frigorígeno de sustitución) consiste en (excepto impurezas) aproximadamente 77,5 % de HFO-1234yf, aproximadamente 16 % de HFC-152a y aproximadamente 6,5 % de HFC-134a (en masa). Un fluido frigorígeno de este tipo presenta la ventaja de ser azeotrópico.

20 En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno de la invención (cuando proceda, fluido frigorígeno de sustitución) consiste en (excepto impurezas) aproximadamente 81,5 % de HFO-1234yf, aproximadamente 12 % de HFC-152a y aproximadamente 6,5 % de HFC-134a (en masa). Un fluido frigorígeno de este tipo presenta la ventaja de ser azeotrópico.

25 En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno de la invención (cuando proceda, fluido frigorígeno de sustitución) consiste en (excepto impurezas) aproximadamente 75,5 % de HFO-1234yf, aproximadamente 14,5 % de HFC-152a y aproximadamente 10 % de HFC-134a (en masa). Un fluido frigorígeno de este tipo presenta la ventaja de ser azeotrópico.

30 En algunas realizaciones, el fluido frigorígeno de la invención (cuando proceda, fluido frigorígeno de sustitución) consiste en (excepto impurezas) aproximadamente 77,5 % de HFO-1234yf, aproximadamente 12 % de HFC-152a y aproximadamente 10,5 % de HFC-134a (en masa). Un fluido frigorígeno de este tipo presenta la ventaja de ser azeotrópico.

35 El GWP del fluido frigorígeno usado en el procedimiento de la invención (que cuando proceda es el fluido frigorígeno de sustitución) es preferiblemente inferior a 1000, más preferiblemente inferior a 500, o a 150, o a 100, o a 50, o a 25.

Cuando se realiza una sustitución, preferiblemente, el GWP del fluido frigorígeno de sustitución es menor que el GWP del fluido frigorígeno inicial.

40 El GWP se define en relación con el dióxido de carbono y en relación con un período de 100 años, según el método indicado en "The scientific assessment of ozone depletion, 2002, un informe del Proyecto mundial de investigación y vigilancia del ozono de la Asociación Meteorológica Mundial".

45 Cuando se realiza una sustitución, en algunas realizaciones, el HFC-134a (solo) se sustituye por el HFO-1234yf (solo).

50 Cuando se realiza una sustitución, en algunas realizaciones, un fluido frigorígeno inicial que comprende HFC-134a en una mezcla con uno o más de otros compuestos se sustituye por un fluido frigorígeno de sustitución que comprende HFO-1234yf mezclado con el o los mismos otros compuestos.

Preferiblemente, si el HFC-134a está presente en el fluido frigorígeno de sustitución, la proporción en masa de HFC-134a en el fluido frigorígeno de sustitución es menor que la proporción en masa de HFC-134a en el fluido frigorígeno inicial.

55 Preferiblemente, si están presentes uno o más hidrofluorocarburos en el fluido frigorígeno de sustitución, la proporción en masa de todos los hidrofluorocarburos en el fluido frigorígeno de sustitución es menor que la proporción en masa de todos los hidrofluorocarburos en el fluido frigorígeno inicial.

60 Lubricante

La composición de transferencia de calor usada para implementar el procedimiento comprende un lubricante (lubricante denominado de sustitución, cuando se realiza una sustitución).

65 Este lubricante comprende un POE. Preferiblemente, el lubricante es un POE. Alternativamente, se puede prever que sea una mezcla de POE y otro producto como, por ejemplo, un PAG.

En lo anterior, por "un POE", se entiende un solo POE, o preferiblemente una mezcla de varios POE.

Un POE se puede obtener haciendo reaccionar al menos un poliol (es decir, un compuesto que contiene al menos dos grupos OH) con al menos un ácido carboxílico.

Los POE que se pueden usar en la presente invención comprenden los POE de los tipos A, B, C y D descritos con más detalle a continuación.

Los POE de tipo A corresponden a la siguiente fórmula (I):



en la que:

- R¹ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo y/o que comprende al menos un heteroátomo seleccionado del grupo constituido por O, N, y S;

- cada R² se selecciona, independientemente, del grupo constituido por: i) H; ii) un radical hidrocarbonado alifático; iii) un radical hidrocarbonado ramificado; iv) una mezcla de un radical ii) y/o iii), con un radical hidrocarbonado alifático que comprende de 8 a 14 átomos de carbono; y

- n es un número entero de al menos 2.

En el contexto de la invención, se entiende por "radical hidrocarbonado" un radical compuesto de átomos de carbono e hidrógeno.

En algunas realizaciones, los polioles usados para obtener los POE de tipo A corresponden a la siguiente fórmula (II):



en la que:

- R¹ es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo, preferiblemente dos grupos hidroxilo y/o que comprende al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en O, N y S; y

- n es un número entero de al menos 2.

En algunas realizaciones, R¹ es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, que comprende de 4 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 20 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, R¹ es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, que comprende al menos un átomo de oxígeno.

En algunas realizaciones, R¹ es un radical hidrocarbonado ramificado que comprende de 4 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 5 átomos de carbono, sustituido con dos grupos hidroxilo.

En algunas realizaciones, los polioles comprenden de 2 a 10 grupos hidroxilo, preferiblemente de 2 a 6 grupos hidroxilo.

Los polioles pueden comprender uno o más grupos oxialquileo, en este caso particular son polieterpolioles.

Los polioles también pueden comprender uno o más átomos de nitrógeno. Por ejemplo, los polioles pueden ser alcanolaminas que contienen de 3 a 6 grupos hidroxilo. En algunas realizaciones, los polioles son alcanolaminas que contienen al menos dos grupos hidroxilo, y preferiblemente al menos tres.

En algunas realizaciones, los polioles se seleccionan del grupo constituido por etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, neopentilglicol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, triglicerol, trimetilolpropano, sorbitol, hexaglicerol y sus mezclas.

En algunas realizaciones, los ácidos carboxílicos usados para obtener los POE de tipo A corresponden a la siguiente fórmula (III):



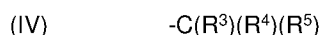
en la que:

- R² se selecciona del grupo constituido por: i) H; ii) un radical hidrocarbonado alifático; iii) un radical hidrocarbonado ramificado; iv) una mezcla de un radical ii) y/o iii), con un radical hidrocarbonado alifático que comprende de 8 a 14 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, R² es un radical hidrocarbonado alifático que comprende de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 7 átomos de carbono, y en particular de 1 a 6 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, R² es un radical hidrocarbonado ramificado que comprende de 4 a 20 átomos de carbono, en particular de 5 a 14 átomos de carbono, y preferiblemente de 6 a 8 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, un radical hidrocarbonado ramificado como se mencionó anteriormente corresponde a la siguiente fórmula (IV):



en la que R³, R⁴ y R⁵ son, independientemente entre sí, un grupo alquilo, y al menos uno de los grupos alquilo contiene como mínimo dos átomos de carbono. Dichos grupos alquilo ramificados, una vez unidos al grupo carboxilo, se conocen con el nombre de "grupo neo" y el ácido correspondiente como "ácido neo". Preferiblemente, R³ y R⁴ son grupos metilo y R⁵ es un grupo alquilo que comprende al menos dos átomos de carbono.

El radical R² puede comprender uno o más grupos carboxi, o grupos éster tales como -COOR⁶, representando R⁶ un radical alquilo, hidroxialquilo o un grupo hidroxialquiloalquilo.

En algunas realizaciones, el ácido R²COOH de fórmula (III) es un ácido monocarboxílico.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos en los que el radical hidrocarbonado es alifático son, en especial: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico y ácido heptanoico.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos en los que el radical hidrocarbonado está ramificado son, en especial: ácido 2-etil-n-butírico, ácido 2-hexildecanoico, ácido isoesteárico, ácido 2-metilhexanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido neoheptanoico, y ácido neodecanoico.

Otros ácidos carboxílicos que se pueden usar en la preparación de los POE de tipo A son los ácidos carboxílicos que comprenden un radical hidrocarbonado alifático que comprende de 8 a 14 átomos de carbono. Se pueden citar, por ejemplo: ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido mirístico, ácido behénico, etc. Entre los ácidos dicarboxílicos, se pueden mencionar el ácido maleico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, etc.

En algunas realizaciones, los ácidos carboxílicos usados para preparar los POE de tipo A comprenden una mezcla de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, siendo mayoritaria la proporción de ácidos monocarboxílicos. La presencia de ácidos dicarboxílicos da como resultado, en especial, la formación de POE de alta viscosidad.

En particular, la reacción para la formación de POE de tipo A mediante la reacción entre ácido carboxílico y polioles es una reacción catalizada por un ácido. En especial, es una reacción reversible, que puede completarse usando una gran cantidad de ácido o por eliminación del agua formada durante la reacción. La reacción de esterificación se puede realizar en presencia de ácidos orgánicos o inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, etc.

En algunas realizaciones, la reacción se realiza en ausencia de catalizador.

La cantidad de ácido carboxílico y poliol puede variar en la mezcla según los resultados deseados. En el caso particular en el que todos los grupos hidroxilo estén esterificados, se debe añadir una cantidad suficiente de ácido carboxílico para reaccionar con todos los hidroxilos.

En algunas realizaciones, cuando se usan mezclas de ácidos carboxílicos, estas pueden reaccionar secuencialmente con los polioles.

En algunas realizaciones, cuando se usa una mezcla de ácidos carboxílicos, un poliol reacciona primero con un ácido carboxílico, típicamente el ácido carboxílico de mayor peso molecular, seguido de la reacción con el ácido carboxílico que tiene una cadena hidrocarbonada alifática.

En algunas realizaciones, los ésteres se pueden formar por reacción entre ácidos carboxílicos (o sus derivados anhídridos o ésteres) con polioles, en presencia de ácidos a alta temperatura, mientras se elimina el agua formada durante la reacción. Normalmente, la reacción se puede realizar a una temperatura comprendida entre 75 y 200°C.

5

En algunas realizaciones, los POE formados pueden comprender grupos hidroxilo que no han reaccionado todos, en este caso son POE parcialmente esterificados.

10

En algunas realizaciones, los POE se obtienen a partir del alcohol pentaeritritol y una mezcla de ácidos carboxílicos: ácido isononanoico, al menos un ácido que tiene un radical hidrocarbonado alifático que comprende de 8 a 10 átomos de carbono, y ácido heptanoico. Los ésteres de poliol preferidos se obtienen a partir de pentaeritritol y una mezcla de 70 % de ácido isononanoico, 15 % de al menos un ácido carboxílico que tiene un radical hidrocarbonado alifático que comprende de 8 a 10 átomos de carbono y 15 % de ácido heptanoico. Por ejemplo, se puede mencionar el aceite Solest 68 vendido por CPI Engineering Services Inc.

15

Los POE de tipo B comprenden al menos un éster de uno o más ácidos carboxílicos ramificados que comprenden como máximo 8 átomos de carbono. El éster se obtiene, en especial, por reacción de dicho ácido carboxílico ramificado con uno o más polioles.

20

Preferiblemente, el ácido carboxílico ramificado comprende al menos 5 átomos de 25 carbono. En particular, el ácido carboxílico ramificado comprende de 5 a 8 átomos de carbono, y preferiblemente contiene 5 átomos de carbono.

25

Preferiblemente, el ácido carboxílico ramificado mencionado anteriormente no comprende 9 átomos de carbono. En particular, dicho ácido carboxílico no es el ácido 3,5,5-trimetilhexanoico.

En algunas realizaciones, el ácido carboxílico ramificado se selecciona entre ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico y sus mezclas.

30

En algunas realizaciones, el poliol se selecciona del grupo constituido por neopentilglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol y sus mezclas.

En algunas realizaciones, los POE se obtienen a partir de:

35

i) un ácido carboxílico seleccionado entre ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico y sus mezclas; y

ii) un poliol seleccionado del grupo que consiste en neopentilglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol y sus mezclas.

40

En algunas realizaciones, el POE es el obtenido a partir de:

- ácido 2-metilbutanoico y pentaeritritol;

- ácido 2-metilbutanoico y dipentaeritritol;

45

- ácido 3-metilbutanoico y pentaeritritol;

- ácido 3-metilbutanoico y dipentaeritritol; o

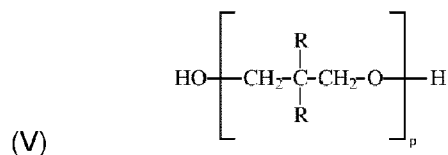
50

- ácido 2-metilbutanoico y neopentilglicol.

Los POE de tipo C son ésteres de poli(neopentilpoliol) obtenidos mediante:

i) reacción de un neopentilpoliol que tiene la siguiente fórmula (V):

55



en la que:

60

- cada R representa, independientemente, CH₃, C₂H₅ o CH₂OH;

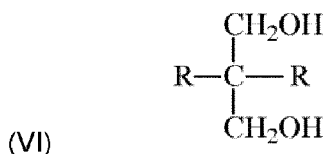
- p es un número entero de 1 a 4;

con al menos un ácido monocarboxílico que tiene de 2 a 15 átomos de carbono, y en presencia de un catalizador ácido, siendo la relación molar entre los grupos carboxilo y los grupos hidroxilo inferior a 1:1, para formar una composición de poli(neopentil)poliol parcialmente esterificado; y

ii) reacción de la composición de poli(neopentil)poliol parcialmente esterificado obtenida al final de la etapa i), con otro ácido carboxílico que tiene de 2 a 15 átomos de carbono, para formar la composición final de éster(es) de poli(neopentilpoliol).

Preferiblemente, la reacción i) se realiza con una relación molar de 1:4 a 1:2.

Preferiblemente, el neopentilpoliol tiene la siguiente fórmula (VI):



en la que cada R representa, independientemente entre sí, CH₃, C₂H₅ o CH₂OH.

Los neopentilpolioles preferidos son los seleccionados entre pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, tetraeritritol, trimetilolpropano, trimetiloletano y neopentilglicol. En particular, el neopentilpoliol es dipentaeritritol.

Preferiblemente, se usa un único neopentilpoliol para producir el lubricante. En algunos casos, se usan dos o más neopentilpolioles. Este es especialmente el caso cuando un producto comercial de pentaeritritol comprende pequeñas cantidades de dipentaeritritol, tripentaeritritol y tetraeritritol.

En algunas realizaciones, el ácido monocarboxílico mencionado anteriormente comprende de 5 a 11 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono.

En especial, los ácidos monocarboxílicos tienen la siguiente fórmula general (VII):



en la que R' es un radical alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, un radical arilo C₆-C₁₂, un radical aralquilo C₆-C₃₀. Preferiblemente, R' es un radical alquilo C₄-C₁₀ y preferiblemente C₅-C₉.

En particular, el ácido monocarboxílico se puede seleccionar del grupo constituido por ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido n-octanoico, ácido n-nonanoico, ácido n-decanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 2,4-dimetilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 3,3,5-trimetilhexanoico, ácido benzoico y sus mezclas.

En algunas realizaciones, el ácido monocarboxílico es ácido n-heptanoico, o una mezcla de ácido n-heptanoico con otro ácido monocarboxílico lineal, en particular, ácido n-octanoico y/o ácido n-decanoico.

Dicha mezcla de ácido monocarboxílico puede comprender, en especial, entre 15 y 100 % en moles de ácido heptanoico y entre 0 y 85 % en moles de otro(s) ácido(s) monocarboxílico(s). En particular, la mezcla puede comprender entre 75 y 100 % en moles de ácido heptanoico, y entre 0 y 25 % en moles de una mezcla de ácido octanoico y ácido decanoico en una relación molar 3:2.

En algunas realizaciones, los POE comprenden:

i) de 45 a 55 % en masa de un éster de monopentaeritritol con al menos un ácido monocarboxílico que tiene de 2 a 15 átomos de carbono;

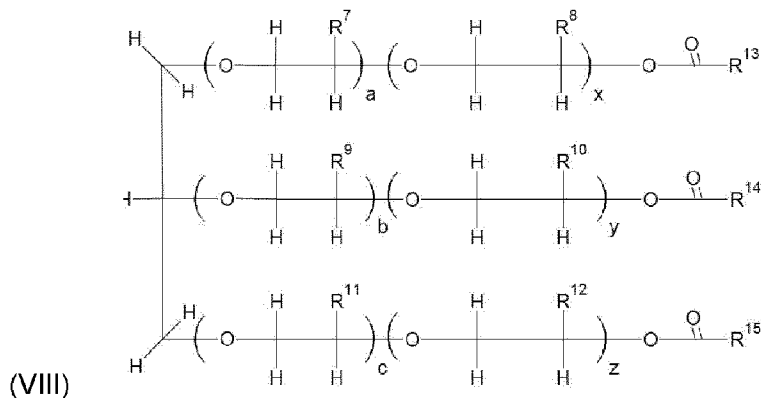
ii) menos de 13 % en masa de un éster de dipentaeritritol con al menos un ácido monocarboxílico que tiene de 2 a 15 átomos de carbono;

iii) menos de 10 % en masa de un éster de tripentaeritritol con al menos un ácido monocarboxílico que tiene de 2 a 15 átomos de carbono; y

iv) al menos 25 % en masa de un éster de tetraeritritol y otros oligómeros de pentaeritritol, con al menos un ácido monocarboxílico que tiene de 2 a 15 átomos de carbono

En algunas realizaciones, los POE comprenden, en masa, de 0 a 5 %, o de 5 a 10 %, o de 10 a 15 %, o de 15 a 20 %, o de 20 a 25 %, o de 25 a 30 %, o de 30 a 35 %, o de 35 a 40 %, o de 40 a 45 %, o de 45 a 50 %, o de 50 a 55 %, o de 55 a 60 %, o de 60 a 65 %, o de 65 a 70 %, o de 70 a 75 %, o de 75 a 80 %, o de 80 a 85 %, o de 85 a 90 %, o de 90 a 95 %, o de 95 a 100 %, de un éster de monopentaeritritol con al menos un ácido monocarboxílico que contiene de 2 a 15 átomos de carbono.

Los POE de tipo D corresponden a la siguiente fórmula (VIII):



en la que:

- R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} son, independientemente entre sí, H o CH_3 ;

- a , b , c , y , x y z son, independientemente entre sí, un número entero;

- $a+x$, $b+y$, y $c+z$ son, independientemente entre sí, números enteros que van de 1 a 20;

- R^{13} , R^{14} y R^{15} se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo constituido por alquilos alifáticos o ramificados, alquilenos, cicloalquilos, arilos, alquilarilos, arilalquilos, alquilocicloalquilos, cicloalquilalquilos, arilcicloalquilos, cicloalquilarilos, alquilocicloalquilarilos, alquilarilcicloalquilos, arilcicloalquilalquilos, arilalquilocicloalquilos, cicloalquilalquilarilos y cicloalquilarilalquilos, teniendo R^{13} , R^{14} y R^{15} de 1 a 17 átomos de carbono, y pudiendo estar opcionalmente sustituidos.

En algunas realizaciones, cada uno de R^{13} , R^{14} y R^{15} representa, independientemente entre sí, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno, un grupo cicloalquilo, pudiendo comprender dichos grupos alquilo, alqueno o cicloalquilo al menos un heteroátomo seleccionado entre N, O, Si, F o S. Preferiblemente, cada uno de R^{13} , R^{14} y R^{15} tiene, independientemente entre sí, de 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 7 átomos de carbono.

Preferiblemente, $a+x$, $b+y$, y $c+z$ son, independientemente entre sí, números enteros que van de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 8, e incluso más preferiblemente de 2 a 4.

Preferiblemente, R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} representan H.

Los POE de la fórmula (VIII) anterior se pueden preparar típicamente como se describe en los párrafos [0027] a [0030] de la solicitud Internacional WO 2012/177742.

En particular, los POE de la fórmula (VIII) pueden obtenerse por esterificación de alcoxiatos de glicerol (como se describe en el párrafo [0027] del documento WO 2012/177742) con uno o más ácidos monocarboxílicos que tienen de 2 a 18 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, los ácidos monocarboxílicos tienen una de las siguientes fórmulas: $R^{13}COOH$, $R^{14}COOH$ y $R^{15}COOH$, en las que R^{13} , R^{14} y R^{15} son como se han definido anteriormente. También se pueden usar derivados de ácidos carboxílicos, tales como anhídridos, ésteres y halogenuros de acilo.

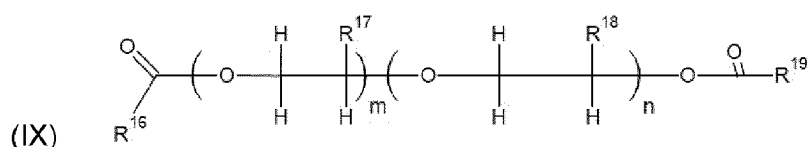
La esterificación se puede realizar con uno o más ácidos monocarboxílicos. Los ácidos monocarboxílicos preferidos son los seleccionados del grupo constituido por ácido acético, ácido propanoico, ácido butírico, ácido isobutanoico, ácido pivalico, ácido pentanoico, ácido isopentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 3,3,5-trimetilhexanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmitoleico, ácido

citronélico, ácido undecenoico, ácido láurico, ácido undecilénico, ácido linolénico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido tetrahidrobenzoico, ácido abiético hidrogenado o no, ácido 2-etilhexanoico, ácido furoico, ácido benzoico, ácido 4-acetilbenzoico, ácido pirúvico, ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido nafténico, ácido 2-metilbenzoico, ácido salicílico, sus isómeros, sus ésteres metílicos y sus mezclas.

En algunas realizaciones, la esterificación se realiza con uno o más ácidos monocarboxílicos seleccionados del grupo constituido por ácido pentanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido 3,3,5-trimetilhexanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido n-octanoico, ácido n-nonanoico y ácido isononanoico.

Preferiblemente, la esterificación se realiza con uno o más ácidos monocarboxílicos seleccionados del grupo constituido por ácido butírico, ácido isobutírico, ácido n-pentanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido n-octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 3,3,5-trimetilhexanoico, ácido n-nonanoico, 15 ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido undecelénico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido isoesteárico y mezclas de estos.

En algunas realizaciones, los POE tienen la siguiente fórmula (IX):



en la que:

-cada uno de R^{17} y R^{18} es, independientemente entre sí, H o CH_3 ;

- cada uno de m y n es, independientemente entre sí, un número entero, siendo m+n un número entero que va de 1 a 10;

- R^{16} y R^{19} se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo constituido por alquilo alifáticos o ramificados, alqueno, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilcicloalquilo, cicloalquilarilo, alquilocicloalquilarilo, alquilarilcicloalquilo, arilcicloalquilalquilo, arilalquilocicloalquilo, cicloalquilalquilarilo y cicloalquilarilalquilo, teniendo R^{16} y R^{19} de 1 a 17 átomos de carbono, y pudiendo estar opcionalmente sustituidos.

En algunas realizaciones, cada uno de R^{16} y R^{19} representa, independientemente entre sí, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno, un grupo cicloalquilo, pudiendo comprender dichos grupos alquilo, alqueno o cicloalquilo al menos un heteroátomo seleccionado entre N, O, Si, F o S. Preferiblemente, cada uno de R^{16} y R^{19} tiene, independientemente entre sí, de 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 7 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, cada uno de R^{17} y R^{18} representa H, y/o m+n es un número entero que va de 2 a 8, de 4 a 10, de 2 a 5, o de 3 a 5. En particular, m+n vale 2, 3 o 4.

En ciertas realizaciones, los POE de la fórmula (IX) anterior son diésteres de trietilenglicol, diésteres de tetraetilenglicol, en particular, con uno o dos ácidos monocarboxílicos que tienen de 4 a 9 átomos de carbono.

Los POE de la fórmula (IX) anterior se pueden preparar mediante esterificación de un etilenglicol, de un propilenglicol o de un oligo- o polialquilenglicol (que puede ser un oligo- o polietilenglicol, oligo- o polipropilenglicol, o un copolímero en bloque de etilenglicol-propilenglicol), con uno o dos ácidos monocarboxílicos que tienen de 2 a 18 átomos de carbono. La esterificación se puede realizar de manera idéntica a la reacción de esterificación implementada para preparar los POE de la fórmula (VIII) anterior.

En particular, se pueden usar ácidos monocarboxílicos iguales a los utilizados para preparar los POE de fórmula (VIII) anteriores, para formar los POE de fórmula (IX).

En algunas realizaciones, el lubricante comprende de 20 a 80 %, preferiblemente de 30 a 70 %, y preferiblemente de 40 a 60 % en masa de al menos un POE de fórmula (VIII), y de 80 a 20 %, preferiblemente de 70 a 30 %, y preferiblemente de 60 a 40 % en masa de al menos un POE de fórmula (IX).

En general, es posible que algunos grupo alcohol no se esterifiquen durante la reacción de esterificación, sin embargo, su proporción permanece baja. Por lo tanto, los POE pueden comprender entre 0 y 5 % molar relativo de unidades CH_2OH con respecto a las unidades $-CH_2-O-C(=O)-$.

El lubricante usado en el procedimiento de la invención es tal que la solubilidad del HFO-1234yf en este

lubricante es menor que la solubilidad del HFC-134a en el lubricante.

Por "solubilidad" de un compuesto A en el lubricante, se entiende la proporción máxima en masa del compuesto A en estado gaseoso que puede absorber el lubricante en la fase líquida (es decir, la proporción máxima en masa relativa del compuesto A en el lubricante en la fase líquida, cuando el lubricante entra en contacto con el compuesto A en estado gaseoso). La solubilidad se puede medir como se describe a continuación en el ejemplo 1.

La condición de solubilidad anterior se verifica a una temperatura de 0°C y a una presión que es:

- 2,2 bar abs. para HFO-1234yf; y
- 2,0 bar abs. para HFC-134a.

Estos valores de presión corresponden a la presión de saturación de vapor, respectivamente, del HFO-1234yf y el HFC-134a a una temperatura de -10°C.

Cuando se realiza una sustitución, el lubricante de sustitución puede ser igual o diferente del lubricante inicial.

El lubricante inicial puede ser de cualquier tipo. En especial, se puede seleccionar entre aceites minerales, aceites de silicona, parafinas naturales o sintéticas, naftenos, alquilbencenos, polialfaolefinas, polialquenglicoles (PAG), ésteres de poliol (POE), ésteres polivinílicos y mezclas de estos.

Preferiblemente, el lubricante inicial comprende un POE o es un POE.

La descripción detallada de los posibles tipos de POE efectuada anteriormente también se aplica al lubricante inicial, cuando este último comprende un POE o es un POE.

Aditivos

Los aditivos que pueden estar presentes en la composición de transferencia de calor de la invención pueden seleccionarse en especial entre nanopartículas, estabilizantes, tensioactivos, agentes trazadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes y agentes solubilizantes.

Preferiblemente, los aditivos no son lubricantes.

El o los estabilizantes, cuando están presentes, representan preferiblemente como máximo 5 % en masa en la composición de transferencia de calor. Entre los estabilizantes, se pueden mencionar, en especial, nitrometano, ácido ascórbico, ácido tereftálico, azoles tales como tolutriazol o benzotriazol, compuestos fenólicos tales como tocoferol, hidroquinona, t-butilhidroquinona, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, epóxidos (alquilo opcionalmente fluorado o perfluorado o alqueno o compuesto aromático) tales como n-butil glicidil éter, hexanodiol diglicidil éter, alil glicidil éter, butil fenilglicidil éter, fosfitos, fosfonatos, tioles y lactonas.

Como nanopartículas, se pueden usar en especial nanopartículas de carbono, óxidos metálicos (cobre, aluminio), TiO₂, Al₂O₃, MoS₂, etc.

Como agentes trazadores (pueden ser detectados), se pueden mencionar los hidrofluorocarbonos deuterados o no deuterados, hidrocarburos deuterados, perfluorocarbonos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos, cetonas, protóxido de nitrógeno y combinaciones de estos. El agente trazador es diferente de los compuestos que constituyen el fluido frigorígeno.

Como agentes solubilizantes, se pueden mencionar hidrocarburos, éter dimetílico, ésteres de polioxialqueno, amidas, cetonas, nitrilos, clorocarbonos, ésteres, lactonas, ésteres arílicos, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos. El agente solubilizante es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido frigorígeno.

Como agentes fluorescentes, se pueden mencionar naftalimidaz, perilenos, cumarinas, antracenos, fenantracenos, xantenos, tioxantenos, naftoxantenos, fluoresceínas y derivados y combinaciones de estos.

Como odorantes, se pueden mencionar acrilatos de alquilo, acrilatos de alilo, ácidos acrílicos, ésteres acrílicos, ésteres alquílicos, ésteres alquílicos, alquinos, aldehídos, tioles, tioéteres, disulfuros, alilisotiocianatos, ácidos alcanóicos, aminas, norbornenos, derivados de norbornenos, ciclohexeno, compuestos aromáticos heterocíclicos, ascaridol, o-metoxi(metil)-fenol y combinaciones de estos.

Cuando se realiza una sustitución, los aditivos descritos anteriormente pueden estar presentes en la composición de transferencia de calor inicial y/o en la composición de transferencia de calor de sustitución. Preferiblemente, los mismos aditivos están presentes en la composición de transferencia de calor inicial y en

la composición de transferencia de calor de sustitución.

Formulación de composiciones de transferencia de calor

5 En cada composición de transferencia de calor descrita aquí (cuando proceda, la composición de transferencia de calor inicial, por un lado, y la composición de transferencia de calor de sustitución, por otro lado), la proporción en masa del fluido frigorígeno puede representar, en especial, de 1 a 5 % de la composición; o de 5 a 10 % de la composición; o de 10 a 15 % de la composición; o de 15 a 20 % de la composición; o de 20 a 25 % de la composición; o de 25 a 30 % de la composición; o de 30 a 35 % de la composición; o de 35 a 40 % de la composición; o de 40 a 45 % de la composición; o de 45 a 50 % de la composición; o de 50 a 55 % de la composición; o de 55 a 60 % de la composición; o de 60 a 65 % de la composición; o de 65 a 70 % de la composición; o de 70 a 75 % de la composición; o de 75 a 80 % de la composición; o de 80 a 85 % de la composición; o de 85 a 90 % de la composición; o de 90 a 95 % de la composición; o de 95 a 99 % de la composición.

15 En la presente descripción, cuando se prevén varios intervalos posibles, también se cubren los intervalos resultantes de la combinación de estos: por ejemplo, la proporción en masa de fluido frigorígeno en la composición de transferencia de calor puede valer de 50 a 55 %, y de 55 a 60 %, es decir, de 50 a 60 %, etc.

20 Preferiblemente, la composición de transferencia de calor de la invención (que, cuando proceda, es una composición de transferencia de calor de sustitución) comprende al menos 50 % en masa de fluido frigorígeno y, en particular, de 50 % a 95 % en masa.

25 Cuando proceda, la composición de transferencia de calor inicial comprende preferiblemente al menos 50 % en masa de fluido frigorígeno y, en particular, de 50 % a 95 % en masa.

30 En cada composición de transferencia de calor descrita aquí (cuando proceda, la composición de transferencia de calor inicial, por un lado, y la composición de transferencia de calor de sustitución, por otro lado), la proporción en masa de lubricante puede representar, en especial, de 1 a 5 % de la composición; o de 5 a 10 % de la composición; o de 10 a 15 % de la composición; o de 15 a 20 % de la composición; o de 20 a 25 % de la composición; o de 25 a 30 % de la composición; o de 30 a 35 % de la composición; o de 35 a 40 % de la composición; o de 40 a 45 % de la composición; o de 45 a 50 % de la composición; o de 50 a 55 % de la composición; o de 55 a 60 % de la composición; o de 60 a 65 % de la composición; o de 65 a 70 % de la composición; o de 70 a 75 % de la composición; o de 75 a 80 % de la composición; o de 80 a 85 % de la composición; o de 85 a 90 % de la composición; o de 90 a 95 % de la composición; o de 95 a 99 % de la composición.

35 Los aditivos representan preferiblemente de 0 a 30 %, más preferiblemente de 0 a 20 %, más preferiblemente de 0 a 10 %, más preferiblemente de 0 a 5 %, y más preferiblemente de 0 a 2 % de cada composición de transferencia de calor, en proporciones en masa.

Adaptación del sobrecalentamiento y/o la viscosidad

45 El sobrecalentamiento en el procedimiento de transferencia de calor de la invención (cuando proceda, implementado con la composición de transferencia de calor de sustitución, cuando se realiza una sustitución) puede ser en especial de 1 a 2°C; o de 2 a 3°C; o de 3 a 4°C; o de 4 a 5°C; o de 5 a 7°C; o de 7 a 10°C; o de 10 a 15°C; o de 15 a 20°C; o de 20 a 25°C; o de 25 a 30°C; o de 30 a 50°C.

50 Los intervalos de sobrecalentamiento de 1 a 20°C, de 2 a 10°C y de 3 a 5°C son ejemplos de intervalos preferidos.

55 Cuando se realiza una sustitución, el sobrecalentamiento en el mismo procedimiento de transferencia de calor implementado con la composición de transferencia de calor inicial, puede ser en especial de 1 a 2°C; o de 2 a 3°C; o de 3 a 4°C; o de 4 a 5°C; o de 5 a 7°C; o de 7 a 10°C; o de 10 a 15°C; o de 15 a 20°C; o de 20 a 25°C; o de 25 a 30°C; o de 30 a 50°C.

Los intervalos de sobrecalentamiento de 1 a 20°C, de 2 a 10°C y de 3 a 5°C son ejemplos de intervalos preferidos.

60 En algunas realizaciones, cuando se realiza una sustitución, el sobrecalentamiento se configura esencialmente al mismo valor, mediante un ajuste adecuado de los parámetros de la instalación y, en especial, del módulo de expansión.

65 En otras realizaciones, cuando se realiza una sustitución, el sobrecalentamiento se disminuye en la sustitución de la composición de transferencia de calor, mediante un ajuste adecuado de los parámetros de la instalación y, en especial, del módulo de expansión.

- Por lo tanto, la diferencia entre el sobrecalentamiento cuando el procedimiento se implementa con la composición de transferencia de calor inicial y el sobrecalentamiento cuando el procedimiento se implementa, según la invención, con la composición de transferencia de calor de sustitución puede valer en especial: de 1 a 2°C; o de 2 a 3°C; o de 3 a 4°C; o de 4 a 5°C; o de 5 a 6°C; o de 6 a 7°C; o de 7 a 8°C; o de 8 a 9°C; o de 9 a 10°C; o de 10 a 15°C; o más de 15°C.
- El lubricante usado en el procedimiento de la invención (que cuando proceda es el lubricante de sustitución, cuando se realiza una sustitución), tiene preferiblemente una viscosidad de 1 a 1000 centiStokes (cSt o mm²/s).
- Todos los valores de viscosidad se refieren a la viscosidad cinemática, medida a una temperatura de 40°C, según la norma DIN EN ISO 3104.
- Por lo tanto, este lubricante puede tener una viscosidad de 1 a 5 cSt, o de 5 a 10 cSt, o de 10 a 20 cSt, o de 20 a 30 cSt, o de 30 a 40 cSt, o de 40 a 50 cSt, o de 50 a 60 cSt, o de 60 a 70 cSt, o de 70 a 80 cSt, o de 80 a 90 cSt, o de 90 a 100 cSt, o de 100 a 150 cSt, o de 150 a 200 cSt, o de 200 a 250 cSt, o de 250 a 300 cSt, o de 300 a 400 cSt, o de 400 a 500 cSt, o de 500 a 600 cSt, o de 600 a 700 cSt, o de 700 a 800 cSt, o de 800 a 900 cSt, o 900 a 1000 cSt.
- Los ejemplos de intervalos preferidos son de 10 a 200 cSt, o de 20 a 100 cSt, o de 30 a 80 cSt.
- Cuando se realiza una sustitución, el lubricante inicial puede tener también una viscosidad de 1 a 5 cSt, o de 5 a 10 cSt, o de 10 a 20 cSt, o de 20 a 30 cSt, o de 30 a 40 cSt, o de 40 a 50 cSt, o de 50 a 60 cSt, o de 60 a 70 cSt, o de 70 a 80 cSt, o de 80 a 90 cSt, o de 90 a 100 cSt, o de 100 a 150 cSt, o de 150 a 200 cSt, o de 200 a 250 cSt, o de 250 a 300 cSt, o de 300 a 400 cSt, o de 400 a 500 cSt, o de 500 a 600 cSt, o de 600 a 700 cSt, o de 700 a 800 cSt, o de 800 a 900 cSt, o de 900 a 1000 cSt.
- Los ejemplos de intervalos preferidos son de 10 a 200 cSt, o de 20 a 100 cSt, o de 30 a 80 cSt.
- La viscosidad del lubricante se adapta ventajosamente en función del tipo de procedimiento de transferencia de calor implementado y en función del compresor usado.
- En algunas realizaciones, el procedimiento de transferencia de calor es un procedimiento de refrigeración, implementado en un refrigerador; en tal caso, la viscosidad del lubricante es preferiblemente de 2 a 60 cSt, más preferiblemente de 5 a 50 cSt, y más preferiblemente de 10 a 40 cSt. Cuando se realiza una sustitución, estos intervalos se aplican al lubricante inicial y/o al lubricante de sustitución. Cuando se realiza una sustitución, se usa preferiblemente HFC-134a como fluido frigorígeno inicial.
- En algunas realizaciones, el procedimiento de transferencia de calor se implementa con un compresor hermético o semihermético; en tal caso, la viscosidad del lubricante es preferiblemente de 5 a 100 cSt, más preferiblemente de 10 a 80 cSt, y más preferiblemente de 20 a 70 cSt. Cuando se realiza una sustitución, estos intervalos se aplican al lubricante inicial y/o al lubricante de sustitución. Cuando se realiza una sustitución, se usa preferiblemente HFC-134a como fluido frigorígeno inicial.
- En algunas realizaciones, el procedimiento de transferencia de calor se implementa con un compresor abierto; en tal caso, la viscosidad del lubricante es preferiblemente de 10 a 200 cSt, más preferiblemente de 20 a 150 cSt, y más preferiblemente de 30 a 100 cSt. Cuando se realiza una sustitución, estos intervalos se aplican al lubricante inicial y/o al lubricante de sustitución. Cuando se realiza una sustitución, se usa preferiblemente HFC-134a como fluido frigorígeno inicial.
- En algunas realizaciones, el procedimiento de transferencia de calor es un procedimiento de climatización o refrigeración para un local industrial o comercial, y el compresor usado es un compresor scroll; en tal caso, la viscosidad del lubricante es preferiblemente de 5 a 250 cSt, más preferiblemente de 10 a 200 cSt, y más preferiblemente de 20 a 150 cSt. Cuando se realiza una sustitución, estos intervalos se aplican al lubricante inicial y/o al lubricante de sustitución. Cuando se realiza una sustitución, se usa preferiblemente HFC-134a como fluido frigorígeno inicial.
- En algunas realizaciones de la invención, cuando se realiza una sustitución, el lubricante de sustitución es diferente del lubricante inicial y la viscosidad del lubricante de sustitución es inferior a la del lubricante inicial. Se prefiere que tanto el lubricante inicial como el lubricante de sustitución sean lubricantes POE como se describió anteriormente.
- La viscosidad del lubricante de sustitución (en cSt) puede ser por lo tanto inferior de 1 a 2 %; o de 2 a 3 %; o de 3 a 4 %; o de 4 a 5 %; o de 5 a 10 %; o de 10 a 15 %; o de 15 a 20 %; o de 20 a 25 %; o de 25 a 30 %; o de 30 a 40 %; o de 40 a 50 %; o más de 50 %; respecto a la viscosidad del lubricante inicial (en cSt).
- La diferencia entre la viscosidad del lubricante de sustitución y la viscosidad del lubricante inicial puede valer

por ejemplo de 1 a 2 cSt; o 2 a 3 cSt; o de 3 a 4 cSt; o de 4 a 5 cSt; o de 5 a 10 cSt; o de 10 a 15 cSt; o de 15 a 20 cSt; o de 20 a 25 cSt; o de 25 a 30 cSt; o de 30 a 40 cSt; o de 40 a 50 cSt; o de 50 a 60 cSt; o de 60 a 70 cSt; o de 70 a 80 cSt; o de 80 a 90 cSt; o de 90 a 100 cSt; o de 100 a 150 cSt; o de 150 a 200 cSt; o de 200 a 250 cSt; o de 250 a 300 cSt; o más de 300 cSt.

5

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

- 10 En estos ejemplos, se considera una instalación de refrigeración que funciona con HFC-134a, o con HFO-1234yf o con HFO-1234ze (en forma trans). El lubricante usado es un aceite POE ISO 55 que tiene una viscosidad de 55 cSt a 40°C.

Ejemplo 1 - Medición de la solubilidad, viscosidad y densidad.

15

Las mediciones de solubilidad se realizan según el siguiente protocolo.

El dispositivo de medición de solubilidad está compuesto de una celda metálica con una ventana equipada con una cámara para visualizar el interior de la celda. La celda también está equipada con sensores de presión absoluta, de presión diferencial de alta precisión, de temperatura y de medición de la viscosidad dinámica. El sensor de medición de la viscosidad se sumerge en la fase líquida de la mezcla ensayada.

20

Todos los sensores se calibran antes del ensayo para poder medir la presión, temperatura, viscosidad y volumen de líquido en la celda. La densidad de la fase líquida se calcula de acuerdo con estas mediciones.

25

Toda la celda se mantiene a una temperatura constante gracias a un sistema de doble camisa alimentado por un fluido caloportador a una temperatura ajustable.

Se introduce una cantidad determinada de aceite en la celda. Los primeros ensayos consisten en medir la viscosidad del aceite a diferentes temperaturas. A continuación, se introducen progresivamente cantidades determinadas de gas. Después de cada adición de gas, las mediciones se realizan en un intervalo de temperatura determinado.

30

La cantidad de gas en fase de vapor en el espacio libre superior de la celda se calcula gracias a las mediciones del nivel del líquido y al conocimiento previo del comportamiento del gas puro en función de la temperatura y la presión.

35

La cantidad máxima de gas disuelto en el líquido se calcula en función de la masa del gas cargado y la masa del espacio libre superior gaseoso.

40

Ejemplo 2 - Determinación de la solubilidad en un sistema de compresión de vapor a la entrada del compresor

Se considera una instalación de compresión de vapor que funciona con HFC-134a, HFO-1234yf o HFO-1234ze. Las presiones a la entrada del compresor para cada fluido son, respectivamente, 1,47 bar (HFO-1234ze), 2,0 bar (HFC-134a) y 2,2 bar (HFO-1234yf) respectivamente. Corresponden a la presión de saturación de vapor de cada fluido a -10°C (sin tener en cuenta las pérdidas de presión). Si ahora se considera un sobrecalentamiento de 10°C o 5°C en la instalación, la temperatura a la entrada del compresor es, respectivamente, de 0°C o -5°C.

45

La solubilidad de la mezcla de aceite/refrigerante a la entrada del compresor es, por lo tanto, función de la presión de funcionamiento para cada fluido refrigerante y de la temperatura a la entrada del compresor.

50

En las figuras 1 y 2 se representan las curvas de presión en función de la temperatura, con solubilidad constante, para HFO-1234yf, HFO-1234ze y HFC-134a.

55

Estas curvas se obtuvieron por modelización a partir de los resultados de medición del ejemplo 1, usando la siguiente metodología: la viscosidad, la presión y la densidad se expresan en forma de ecuaciones, en función de la temperatura y la solubilidad. Cada ecuación tiene un número de constantes que se determinarán mediante regresión en función de los resultados de las mediciones anteriores. La ecuación de viscosidad es una forma modificada de la ecuación de Walther, con nueve constantes. La ecuación de presión también tiene nueve constantes. Estas dos ecuaciones se describen en el documento "Solubility, viscosity and density of refrigerant/lubricant mixtures" de David R. Henderson (Spauschus Associates, Inc. 300 Corporate Center Court Eagle's Landing Stockbridge, GA 30281, abril de 1994) en la página 3. La ecuación de densidad es una ecuación lineal en función de la solubilidad (x) y la temperatura (t) con cuatro constantes que se deben estimar por regresión según los resultados de las mediciones (densidad = $a + bt + cx + dxt$ con a, b, c, d constantes). Por lo tanto, para determinar uno de los parámetros (temperatura o presión, densidad o viscosidad o

60

65

solubilidad), basta con resolver un sistema de ecuaciones con varias incógnitas.

Las mezclas de aceite y fluido frigorígeno que se muestran contienen 22 % de HFC-134a (curva A), 15 % de HFO-1234yf (curva B), 23,8 % de HFO-1234ze (curva C), con un sobrecalentamiento de 10°C en la instalación; o 26 % de HFC-134a (curva D), 18,5 % de HFO-1234yf (curva E) y 27,6 % de HFO-1234ze (curva F) con un sobrecalentamiento de 5°C en la instalación.

Por lo tanto, si se sustituye el HFC-134a por HFO 1234yf, la solubilidad del fluido frigorígeno se reduce, incluso al reducir el sobrecalentamiento de 10°C a 5°C. Este no es el caso del HFO 1234ze.

Ejemplo 3 - Determinación de la viscosidad en un sistema de compresión de vapor a la entrada del compresor

Con el dispositivo de medición descrito en el ejemplo 1, se realizaron mediciones de viscosidad dinámica de varias mezclas. La viscosidad cinemática se calcula en función de las mediciones de la viscosidad dinámica y la densidad.

Si se considera el mismo sistema del ejemplo 2, la viscosidad cinemática de la mezcla fluido frigorígeno / aceite a una temperatura de 0°C y a las presiones de funcionamiento correspondientes (correspondientes a una temperatura de evaporación de -10°C y 10°C de sobrecalentamiento) es de 44 cSt con HFC-134a y 79 cSt con HFO-1234yf. Es de 45,18 cSt con HFO-1234ze

La viscosidad cinemática de la mezcla fluido frigorígeno / aceite a una temperatura de -5°C y a las presiones de funcionamiento correspondientes (correspondientes a una temperatura de evaporación de -10°C y 5°C de sobrecalentamiento) es de 38,6 cSt con HFC-134a y 69 cSt con HFO-1234yf. Es de 40,3 cSt con HFO-1234ze

Por lo tanto, incluso al reducir el sobrecalentamiento, la mezcla de aceite / HFO-1234yf mantiene una viscosidad alta en comparación con la referencia con el HFC-134a.

En la figura 3 se representa la viscosidad cinemática en función de la temperatura a presión constante para cada fluido refrigerante en las condiciones de presión del ejemplo 2. La curva marcada con una estrella (*) corresponde al aceite solo. Estas curvas son los resultados de la modelización de los puntos de medición analizados anteriormente.

Se observa que el HFO-1234yf presenta un comportamiento de viscosidad claramente distinto del de HFC-134a y del de HFO-1234ze cuando la temperatura de la mezcla es inferior a 40°C.

La siguiente tabla resume los resultados obtenidos:

Fluido frigorígeno	HFC-134a	HFC-134a	HFO-1234yf	HFO-1234yf	HFO-1234ze	HFO-1234ze
Presión de saturación (bar)	2	2	2,2	2,2	1,47	1,47
Temperatura de entrada al compresor	0°C	-5°C	0°C	-5°C	0°C	-5°C
Sobrecalentamiento	10°C	5°C	10°C	5°C	10°C	5°C
Temperatura mínima del aceite	0°C	-5°C	0°C	-5°C	0°C	-5°C
Solubilidad	22 %	26 %	15 %	18,5 %	23,8 %	27,6 %
Viscosidad (mm ² /s)	44	38,6	79	69	45,2	40,3

Ejemplo 4 - Rendimientos

Se realizó un análisis del rendimiento de una instalación que funcionaba con una temperatura de condensación de 40°C, una temperatura de evaporación de -10°C en evaporación, 7°C de subenfriamiento y un sobrecalentamiento variable de 3°C a 10°C de la siguiente manera. Las propiedades termodinámicas se calcularon usando el software Refprop.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

	P _{máx} (bar)	P _{mín} (bar)	Relación P _{máx} /P _{mín}	Sobrecal. (°C)	RI	% CAP	% COP
HFC-134a	10,2	2,0	5,07	10,0	77	100	100
HFO-1234ze	7,7	1,5	5,20	10,0	77	73	99
HFO-1234yf	10,2	2,2	4,59	10,0	79	95	97
HFO-1234yf	10,2	2,2	4,59	9,0	79	96	98
HFO-1234yf	10,2	2,2	4,59	8,0	79	96	98
HFO-1234yf	10,2	2,2	4,59	7,0	79	97	99
HFO-1234yf	10,2	2,2	4,59	6,0	79	97	99
HFO-1234yf	10,2	2,2	4,59	5,0	79	98	100

	$P_{\text{máx}}$ (bar)	$P_{\text{mín}}$ (bar)	Relación $P_{\text{máx}}/P_{\text{mín}}$	Sobrecal. (°C)	RI	% CAP	% COP
HFO-1234yf	10,2	2,2	4,59	4,0	79	98	100
HFO-1234yf	10,2	2,2	4,59	3,0	79	99	101

En esta tabla, $P_{\text{máx}}$ y $P_{\text{mín}}$ se refieren a las presiones máxima y mínima del sistema, Sobrecal. se refiere al sobrecalentamiento, RI se refiere a la eficiencia isentrópica, CAP se refiere a la capacidad volumétrica, COP se refiere al coeficiente de rendimiento.

5

Estos resultados demuestran que el coeficiente de rendimiento (COP) y la capacidad volumétrica aumentan cuando el sobrecalentamiento disminuye. Por lo tanto, pasar de un sobrecalentamiento de 10°C a 5°C aumenta el COP en 3 % y la capacidad en 2 %.

10

Según la invención, la bajada del sobrecalentamiento a la entrada del compresor es posible gracias a la baja solubilidad del HFO-1234yf con aceites POE en comparación con el HFC-134a y el HFO-1234ze.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de climatización o refrigeración para local industrial o comercial por medio de una instalación de transferencia de calor que usa un compresor scroll y que contiene una composición de transferencia de calor, comprendiendo la composición de transferencia de calor:
 - un fluido frigorígeno, que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, y
 - y
 - un lubricante;en el que el lubricante comprende un éster de poliol, siendo la solubilidad del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en el lubricante a 0°C y a una presión absoluta de 2,2 bar inferior a la solubilidad del 1,1,1,2-tetrafluoroetano en el lubricante a 0°C y a una presión absoluta de 2,0 bar;
comprendiendo el procedimiento las etapas sucesivas de:
 - evaporación de un fluido frigorígeno;
 - sobrecalentamiento del fluido frigorígeno de 1 a 10°C;
 - compresión del fluido frigorígeno;
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sobrecalentamiento del fluido frigorígeno es de 2 a 10°C, más preferiblemente de 3 a 5°C.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el lubricante comprende un éster de dipentaeritritol.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el lubricante presenta una viscosidad cinemática a 40°C de 10 cSt a 200 cSt, preferiblemente de 20 cSt a 100 cSt, y más preferiblemente de 30 cSt a 80 cSt.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la evaporación del fluido frigorígeno se realiza a una temperatura media menor o igual a 10°C, preferiblemente menor o igual a 0°C, más preferiblemente menor o igual a -10°C.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la instalación de transferencia de calor es una instalación prevista para funcionar con una composición de transferencia de calor inicial que comprende:
 - un fluido frigorígeno inicial, y
 - un lubricante inicial,siendo la composición de transferencia de calor inicial diferente de la composición de transferencia de calor usada en el procedimiento.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha composición de transferencia de calor es una composición de transferencia de calor de sustitución, que se usa en sustitución de una composición de transferencia de calor inicial que comprende:
 - un fluido frigorígeno inicial, y
 - un lubricante inicial.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el sobrecalentamiento con la composición de transferencia de calor de sustitución es menor o igual que el sobrecalentamiento cuando se implementa el mismo procedimiento con la composición de transferencia de calor inicial; y preferiblemente el sobrecalentamiento con la composición de transferencia de calor de sustitución es inferior en al menos 2°C, preferiblemente en al menos 5°C, más preferiblemente en al menos 10°C, en comparación con el sobrecalentamiento cuando el mismo procedimiento se implementa con la composición de transferencia de calor inicial.
9. Procedimiento de la reivindicación 7 u 8, en el que el lubricante en la composición de transferencia de calor de sustitución es idéntico al lubricante inicial.

10. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el lubricante en la composición de transferencia de calor de sustitución es diferente del lubricante inicial.
- 5 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el lubricante de la composición de transferencia de calor de sustitución tiene una viscosidad cinemática a 40°C menor o igual que la viscosidad cinemática a 40°C del lubricante inicial, siendo la diferencia entre la viscosidad cinemática a 40°C del lubricante inicial y la viscosidad cinemática a 40°C del lubricante de la composición de transferencia de calor de sustitución preferiblemente mayor o igual a 5 cSt, más preferiblemente mayor o igual a 10 cSt.
- 10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 11, en el que el lubricante inicial comprende un éster de polioliol, y preferiblemente comprende un éster de dipentaeritritol.
- 15 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 12, en el que el fluido frigorígeno inicial comprende 1,1,1,2-tetrafluoroetano o consiste esencialmente en 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

DIBUJOS

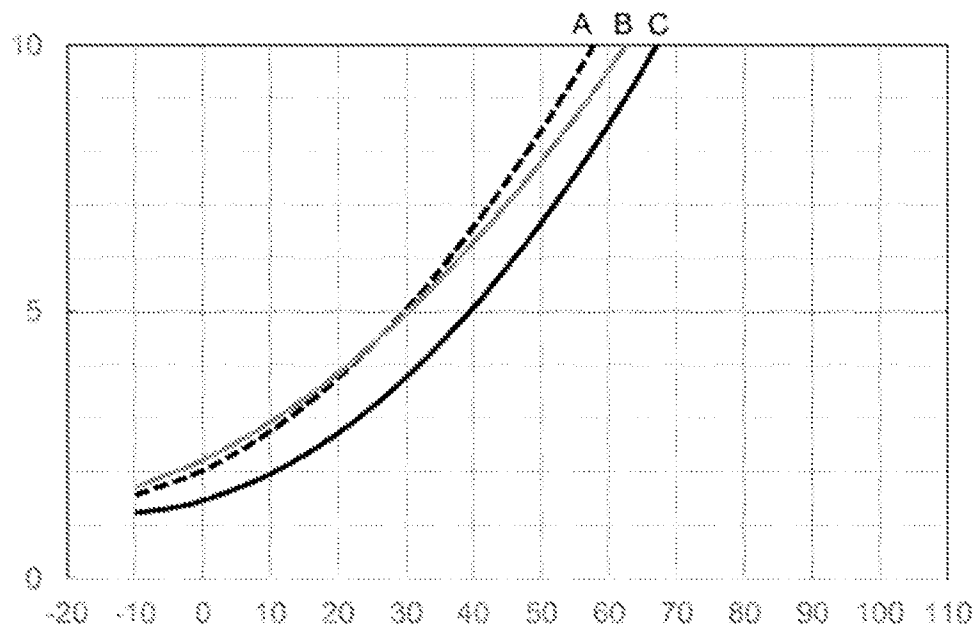


Fig. 1

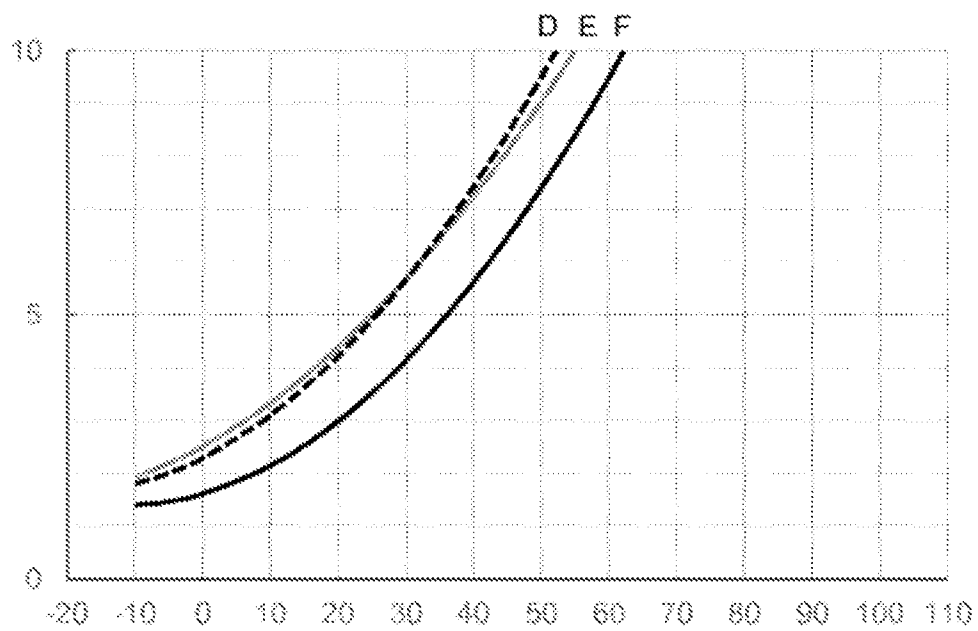


Fig. 2

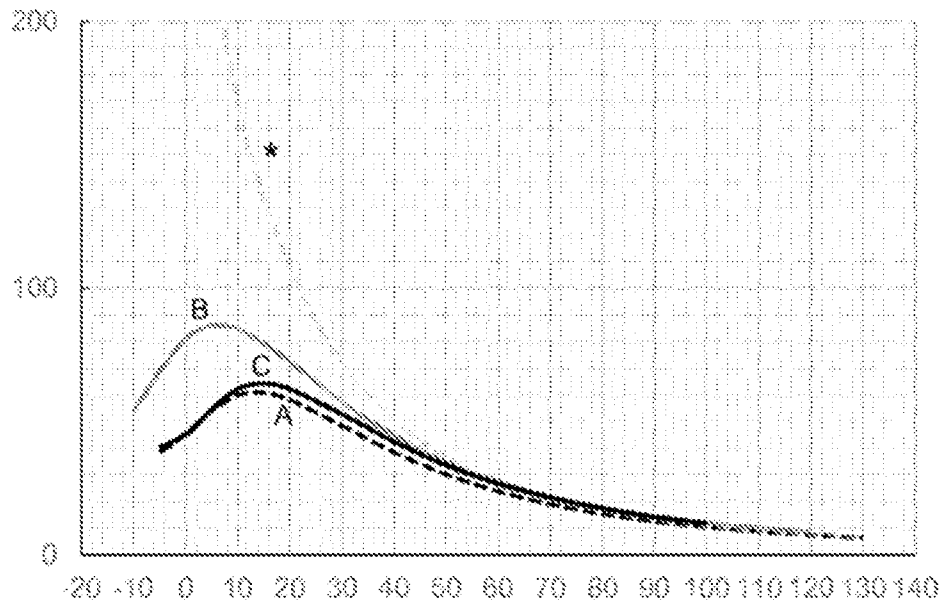


Fig. 3