



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1005669-6 B1

(22) Data do Depósito: 08/01/2010

(45) Data de Concessão: 29/05/2018



(54) Título: FLUIDO DE TRABALHO

(51) Int.Cl.: C10M 105/38; C10M 107/32; C10M 171/00; C10N 30/02; C10N 30/06; C10N 40/30

(30) Prioridade Unionista: 16/01/2009 US 61/145,290

(73) Titular(es): CHEMTURA CORPORATION

(72) Inventor(es): RICHARD KELLEY; DALE CARR; JEFFREY HUTTER; EDWARD HESSELL

FLUIDO DE TRABALHO CAMPO TÉCNICO

Essa invenção se refere a fluidos de trabalho baseados em dióxido de carbono para sistemas de refrigeração e ar condicionado.

5 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Dióxido de carbono tem sido utilizado como fluido de trabalho para sistemas de refrigeração desde o início da crio-engenharia moderna. De fato, Linde construiu a primeira máquina de refrigeração por compressão em 1881, utilizando dióxido de carbono como fluido de trabalho. Até meados deste século, o
10 dióxido de carbono foi usado principalmente em equipamentos de refrigeração de navios com controles de processos subcríticos. Glicerina foi utilizada como um lubrificante. Mais recentemente, após a introdução de refrigerantes de fluorclorohidrocarboneto, o dióxido de carbono tem sido amplamente substituído.

No entanto, o dióxido de carbono oferece ainda vantagens como fluido de
15 trabalho para sistemas de refrigeração e ar condicionado, especificamente aqueles que operam em um processo cíclico transcrito. No entanto, as pressões de funcionamento necessárias para tais sistemas são consideravelmente maiores do que na maioria dos sistemas de refrigeração atuais. Além disso, em um processo cíclico transcrito, o meio operacional está presente tanto no estado
20 subcrítico quanto supercrítico, o que resulta em problemas de lubrificação exclusivos. Por um lado, a miscibilidade quase completa entre o óleo lubrificante e CO₂ é necessária a temperaturas de até -40 °C. Por outro lado, as propriedades de lubrificação e estabilidade correspondentes devem ser garantidas sob a influência de CO₂ a pressões de até 150 bar e temperaturas de até 220 °C. Em
25 aparelhos de ar condicionado em particular, o óleo lubrificante está sujeito a extrema tensão mecânica e térmica. Dificuldades tribológicas ocorrem em compressores de ensaio dos tipos mais variados.

Nas áreas de contato tribológico sujeitas à influência de CO₂, condições especiais estão presentes. No momento de iniciar e desligar, em particular,
30 ocorrem fortes efeitos dependentes de solubilidade, o que inibe a formação de uma película de lubrificação suficiente, permitindo que a película de óleo seja facilmente enfraquecida, como resultado de fatores como a equalização de pressão e alterações na tensão superficial. Medições de desgaste em protótipos de compressores de diferentes projetos têm mostrado, no entanto, que os efeitos
35 de diluição e de desgaseificação descritos podem ser compensados somente até certo ponto usando-se óleos altamente viscosos correspondentes. Neste

contexto, a reciclagem de óleo suficiente do evaporador não é sempre garantida. Além disso, o óleo de maior viscosidade leva à perda de eficiência energética e quase sempre a uma diminuição nas propriedades de fluxo em baixa temperatura. Além disso, pesquisas realizadas com compressores de pistão operados a nível
5 subcrítico indicaram que, apesar de uma mistura de viscosidade suficientemente elevada, uma tensão extraordinariamente alta ocorre na área onde a fricção mista está presente.

Do ponto de vista puramente tribológico, a solubilidade do CO₂ no lubrificante deve ser tão baixa quanto possível, em qualquer temperatura e
10 pressão de operação, para minimizar a redução da viscosidade do lubrificante, levando a uma diminuição da lubrificação e da capacidade de carga do lubrificante/solução de CO₂. Por outro lado, uma miscibilidade satisfatória é exigida para a reciclagem de óleo e para a transferência de calor no ciclo frio.

Como resultado, somente alguns compostos químicos apresentam as
15 propriedades necessárias para serem úteis como lubrificantes para sistemas de refrigeração que utilizam dióxido de carbono como agente de transferência de calor ou de fluido de trabalho. Exemplos destas propriedades necessárias incluem boas propriedades de fluxo em baixa temperatura, excelente lubrificidade e capacidade de carga e miscibilidade com dióxido de carbono em relação à faixa
20 de temperatura total de operação do equipamento. Como resultado da saída de refrigeração volumétrica comparativamente elevada de CO₂ e sua maior eficiência, compressores criogênicos podem ser diminuídos para o dióxido de carbono. Isto requer uma alta capacidade de carga do lubrificante na faixa de temperatura correspondente. Pesquisas têm mostrado que as propriedades
25 físicas e as interações entre os diferentes óleos de base e CO₂ subcríticos e supercríticos dependem em grande parte da sua composição química. Por exemplo, os óleos minerais são praticamente imiscíveis com o CO₂ e apresentam estabilidade de alta temperatura apenas moderada, tornando-os impróprios para o uso como lubrificantes com fluidos de trabalho baseados em CO₂. Devido ao seu
30 comportamento de fase desfavorável e sua densidade relativamente baixa, óleos hidrocracoados, compostos aromáticos alquil e polialfaolefinas (PAO) devem ser classificados como impróprios para utilização em sistemas com uma bateria no lado de admissão. Além disso, polialquileno glicóis têm sido utilizados com dióxido de carbono, mas não podem ser utilizados em sistemas com um motor interno
35 (como, por exemplo, nos sistemas de ar condicionado de automóveis híbridos) devido à fraca resistividade.

Poliolésteres (POEs) são bem conhecidos na técnica como lubrificantes para sistemas de refrigeração do tipo de deslocamento. POEs comerciais comumente usados são derivados da reação de um poliol (um álcool contendo 2 ou mais grupos OH) com um ácido carboxílico monofuncional. As características físicas dos poliolésteres simples são principalmente derivadas da estrutura do componente ácido. Como há uma grande variedade de ácidos carboxílicos comercialmente disponíveis, poliolésteres simples podem ser projetados com características físicas específicas que são otimizadas para uma determinada aplicação do sistema de refrigeração. Mas para poliolésteres simples há limites para a otimização simultânea de todas as propriedades desejadas. Por exemplo, a lubricidade e a capacidade de carga de um lubrificante de polioléster são melhoradas usando ácidos de cadeia linear mais longa em vez de mais curta e/ou grupos alquil ramificados. Mas o oposto pode ser verdade para miscibilidade com o refrigerante. Portanto, é necessário um equilíbrio cuidadoso para otimizar a lubricidade e a capacidade de carga do lubrificante com a miscibilidade do lubrificante e do refrigerante acima da faixa de temperatura de operação mais ampla possível. Além disso, o impacto negativo na lubricidade e na capacidade de carga do lubrificante se tornará mais pronunciado à medida que os fabricantes de sistemas de refrigeração reduzirem a viscosidade dos lubrificantes a fim de melhorar a eficiência energética.

Poliolésteres são especialmente adequados para uso em sistemas que utilizam fluidos refrigerantes de hidrofluorcarbono (HFCs), tais como moléculas R-134a e similares, porque a sua natureza polar proporciona melhor miscibilidade com o refrigerante em comparação com outros lubrificantes, como óleos minerais, poli-alfa-olefinas, ou compostos aromáticos de alquil. Um exemplo desse tipo de lubrificante de polioléster é divulgado na Patente N° U.S. 6.221.272.

Poliolésteres também têm sido propostos para uso como lubrificantes com fluidos de trabalho a base de CO₂, mas até esta data essas propostas geralmente têm exigido a presença de aditivos para melhorar as propriedades de alta temperatura do lubrificante de éster. Por exemplo, Patente N° U.S. 7.303.693 divulga que polialquileno glicóis e/ou neopentil poliolésteres, quando combinados com triarilésteres de fosfato alquilados, são adequados para refrigerantes lubrificantes, sistemas de ar condicionado, bombas de calor e sistemas semelhantes que são operados usando dióxido de carbono como um meio de operação. Os neopentil poliolésteres são formados pela reação de neopentil polióis, tais como glicol neopentil, pentaeritritol e propano trimetilol, com ácidos

monocarboxílicos lineares ou ramificados de C4 a C12. Neopentil polióis preferidos incluem pentaeritritol e/ou dipentaeritritol (DPE) e/ou tripentaeritritol (TPE), especialmente misturas que compreendem predominantemente dipentaeritritol.

5 A Patente N° U.S. 6.692.654 divulga uma composição de fluido para uma máquina de refrigeração que compreende um óleo de máquina de refrigeração incluindo um refrigerante que contém dióxido de carbono, um óleo de éster e um estabilizador, na forma de um composto de éster de glicidil epóxi. Óleos de éster adequados incluem ésteres de um diol ou um poliol com 3 a 20 grupos hidroxil e
10 um ácido graxo com 6 a 20 átomos de carbono. Os polióis preferidos são alcoóis com impedimento, tais como glicol neopentil, etano trimetilol, propano trimetilol, butano trimetilol, di-(propano trimetilol), tri-(propano trimetilol), pentaeritritol, di-(pentaeritritol) e tri-(pentaeritritol).

No entanto, embora os aditivos sejam conhecidos por auxiliar a melhorar
15 as propriedades dos poliolésteres, também é geralmente aceito que o seu uso deve ser minimizado, pois eles podem precipitar para fora do lubrificante a baixas temperaturas (como são encontrados no evaporador), ou se decompor em subprodutos insolúveis a temperaturas muito altas (como são encontrados no compressor). Essa "redução" dos aditivos a partir do lubrificante geralmente pode
20 levar a depósitos em, ou ao bloqueio completo do dispositivo de expansão do sistema de refrigeração (válvula de expansão térmica, capilar ou válvula de agulha), levando a uma diminuição no desempenho de refrigeração ou falha completa do sistema, respectivamente. Há também o risco de que os aditivos anti-desgaste/de pressão extrema (geralmente moléculas orgânicas altamente
25 funcionais contendo heteroátomos) reajam com o refrigerante de dióxido de carbono.

Há a necessidade de um lubrificante de polioléster melhorado para sistemas de refrigeração baseados em dióxido de carbono onde o lubrificante, de preferência sem a inclusão de aditivo em separado, possui miscibilidade completa
30 com dióxido de carbono em uma ampla faixa de temperatura de operação, mantendo ao mesmo tempo a lubrificação e a capacidade de carga adequadas, fornece proteção contra o desgaste dos componentes de refrigeração e, além disso, melhora a eficiência energética do sistema de refrigeração em comparação com fluidos de trabalho que contêm lubrificantes de polioléster existentes.

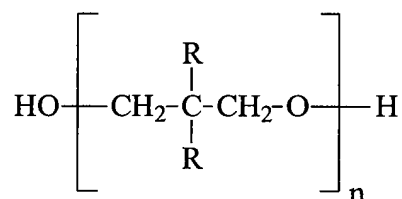
35 De acordo com a presente invenção, tem sido descoberto agora que determinados poli(neopentil poliol)ésteres produzidos conforme descrito nas

Patentes N°s U.S. 3.670.013 e 5.895.778 apresentam uma combinação única de propriedades melhoradas em baixa temperatura e viscosidade dinâmica em alta temperatura melhorada quando usados como lubrificantes com fluidos de trabalho baseados em dióxido de carbono. Os poli(neopentil poliol)ésteres também apresentam boa miscibilidade com dióxido de carbono na faixa de temperatura total de operação típica de sistemas de refrigeração de dióxido de carbono. Nenhuma das Patentes N°s U.S. 3.670.013 e 5.895.778 divulga ou sugere o uso destes ésteres com refrigerantes de dióxido de carbono.

SUMÁRIO

Em um aspecto a invenção reside em um fluido de trabalho que compreende (a) um refrigerante que inclui dióxido de carbono e (b) uma composição de poli(neopentilpoliol)éster produzida pela:

(i) reação de um neopentilpoliol com a fórmula:

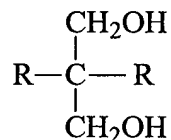


em que cada R é independentemente selecionado a partir do grupo constituído por CH₃, C₂H₅ e CH₂OH e n é um número de 1 a 4, com pelo menos um ácido monocarboxílico tendo de 2 a 15 átomos de carbono na presença de um catalisador ácido e a uma razão molar de grupos carboxil sobre grupos hidroxil de menos de 1:1 para formar uma composição parcialmente esterificada; e

(ii) reação da composição de poli(neopentil)poliol parcialmente esterificada produzida em (i) com ácido monocarboxílico adicional tendo de 2 a 15 átomos de carbono para formar uma composição de poli(neopentilpoliol)éster final.

Convenientemente, esta reação (i) é conduzida a uma razão molar de grupos carboxil sobre grupos hidroxil de cerca de 1:4 a 1:2.

Convenientemente, este neopentilpoliol tem a fórmula:



em que cada R é independentemente selecionado a partir do grupo constituído por CH₃, C₂H₅ e CH₂OH. Em uma modalidade este neopentilpoliol compreende pentaeritritol.

Convenientemente, pelo menos um ácido monocarboxílico tem de 5 a 11 átomos de carbono, como de 6 a 10 átomos de carbono. Em geral, pelo menos um ácido monocarboxílico compreende pelo menos um ácido monocarboxílico linear, tal como ácido n-pentanóico, n-heptanóico, n-octanóico, n nonanóico, n-decanóico, ou uma mistura dos mesmos. Em uma modalidade, pelo menos um ácido monocarboxílico compreende entre cerca de 15 e cerca de 100 por cento em mol de ácido heptanóico e entre aproximadamente 85 e 0 por cento em mol de ácido n-octanóico e/ou ácido n-decanóico.

Em outro aspecto a invenção reside em um fluido de trabalho que compreende (a) um refrigerante que inclui dióxido de carbono e (b) uma composição de polioléster, incluindo:

- (i) 45 a 55 % em peso de um éster de monopentaeritritol com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono;
- (ii) menos de 13 % em peso de um éster de dipentaeritritol com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono;
- (iii) menos de 10 % em peso de um éster de tripentaeritritol com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono; e
- (iv) pelo menos 25 % em peso de um éster de tetrapentaeritritol e oligômeros de pentaeritritol mais elevado com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 é um *Daniel Plot* (gráfico da viscosidade cinemática em função da temperatura) para o fluido de trabalho que compreende dióxido de carbono e o polineopentilpolioléster do Exemplo 1.

A Figura 2 é um *Daniel Plot* para o fluido de trabalho que compreende dióxido de carbono e o polioléster do Exemplo 2.

A Figura 3 é um gráfico da viscosidade cinemática a 0 °C em função da concentração de dióxido de carbono para fluidos de trabalho de dióxido de carbono que compreendem (a) o polineopentilpolioléster do Exemplo 1 e (b) o polioléster do Exemplo 2.

A Figura 4 é um gráfico de viscosidade cinemática a 100 °C em função da concentração de dióxido de carbono para fluidos de trabalho de dióxido de carbono que compreendem (a) o polineopentilpolioléster do Exemplo 1 e (b) o polioléster do Exemplo 2.

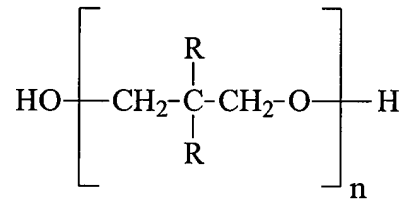
DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES

É descrito aqui um fluido de trabalho para um sistema de refrigeração e/ou

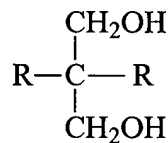
ar condicionado em que o fluido de trabalho emprega dióxido de carbono como refrigerante e uma composição de poli(neopentilpoliol)éster como um lubrificante. A composição de éster é produzida pela reação de um neopentilpoliol com pelo menos um ácido monocarboxílico tendo de 2 a 15 átomos de carbono em um processo multi-estágio, de modo que não há excesso molar de grupos hidroxil em um primeiro estágio de esterificação ácido-catalisada e ácido monocarboxílico adicional é adicionado a um segundo estágio para completar o processo de esterificação. A composição de éster resultante é solúvel no fluido refrigerante em uma ampla faixa de temperatura para produzir um fluido de trabalho com excelentes propriedades de fluxo em baixa temperatura e viscosidade dinâmica em temperatura elevada.

Neopentilpoliol

O neopentilpoliol empregado para produzir a presente composição lubrificante de éster tem a fórmula geral:



em que cada R é independentemente selecionado a partir do grupo constituído por CH₃, C₂H₅ e CH₂OH; e n é um número de 1 a 4. Em uma modalidade preferida n é um e o neopentilpoliol tem a fórmula:



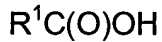
em que cada R é conforme definido acima.

Exemplos não limitantes de neopentilpoliols adequados incluem pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentil glicol e afins. Em algumas modalidades um único neopentilpoliol é usado para produzir o lubrificante de éster, enquanto que em outras modalidades dois ou mais neopentilpoliols são empregados. Por exemplo, uma classe comercialmente disponível de pentaeritritol contém pequenas quantidades de dipentaeritritol, tripentaeritritol e, possivelmente, tetrapentaeritritol.

Ácido Monocarboxílico

Pelo menos um ácido monocarboxílico empregado para produzir a composição de polioléster tem de cerca de 2 a cerca de 15 átomos de carbono,

por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 11 átomos de carbono, como de cerca de 6 a cerca de 10 átomos de carbono. Normalmente o ácido obedece à fórmula geral:



5 em que R^1 é um grupo alquil, aril, aralquil ou alcaril C_1 a C_{12} , como um grupo alquil C_4 a C_{10} , por exemplo, grupo alquil C_5 a C_9 . A cadeia alquil R^1 pode ser ramificada ou linear, dependendo dos requisitos para viscosidade, índice de viscosidade e grau de miscibilidade do lubrificante resultante com o refrigerante. Na prática, é possível utilizar misturas de diferentes ácidos monobásicos para
10 alcançar as propriedades ideais no lubrificante final.

Exemplos de ácidos monocarboxílicos adequados incluem ácidos monocarboxílicos lineares saturados, especialmente ácidos monocarboxílicos lineares C_4 a C_{10} , como ácido butanóico, ácido pentanóico, ácido hexanóico, ácido heptanóico, ácido octanóico, ácido nonanóico, ácido decanóico e suas misturas;
15 ácidos monocarboxílicos saturados ramificados, especialmente ácidos monocarboxílicos ramificados C_5 a C_{10} , como os ácidos C_5 ramificados (ácido 3-metilbutanóico e ácido 2-metilbutanóico), ácidos C_7 ramificados (como o ácido 2,4-dimetilpentanóico), ácidos C_8 ramificados (como o ácido 2-etilhexanóico) e ácidos C_9 ramificados (como o ácido 3,3,5-trimetilhexanóico); bem como ácidos
20 monocarboxílicos aromáticos, como o ácido benzóico. Ácidos monocarboxílicos preferidos incluem ácidos monocarboxílicos lineares, como ácido n-pentanóico, n-heptanóico, n-octanóico, n-nonanóico, n-decanóico e suas misturas.

Em uma modalidade, o ácido monocarboxílico é o ácido n-heptanóico ou uma mistura de ácido n-heptanóico com um ácido monocarboxílico linear
25 adicional, especialmente o ácido n-octanóico e/ou ácido n-decanóico. Essa mistura de ácido normalmente contém entre 15 e cerca de 100 por cento em mol de ácido heptanóico e entre cerca de 85 e 0 por cento em mol de ácido monocarboxílico linear adicional. Em uma modalidade preferida a mistura compreende entre cerca de 75 e 100 por cento em mol de ácido heptanóico e
30 entre cerca de 25 e 0 por cento em mol de uma mistura molar de 3:2 dos ácidos octanóico e decanóico.

Produção da Composição de Poli(Neopentilpoliol)Éster

A composição de poli(neopentilpoliol)éster empregada no presente fluido de trabalho é formada por um processo de duas etapas, conforme descrito nas
35 Patentes N °s U.S. 3.670.013 e 5.895.778, cujas divulgações integrais são incorporadas aqui por referência.

Na primeira etapa, um neopentilpoliol conforme definido anteriormente e um ácido monocarboxílico C₂ a C₁₅ ou mistura de ácido são carregados em um recipiente de reação, de modo que a razão molar dos grupos carboxil sobre os grupos hidroxil é menor que 1:1 e, normalmente, é de cerca de 1:4 a cerca de 1:2.

5 Também é carregado no recipiente de reação pelo menos um catalisador ácido, que geralmente é um catalisador ácido forte, que é um ácido com um pKa menor que 1. Exemplos de catalisadores ácidos adequados incluem ácidos minerais, preferencialmente ácido sulfúrico, ácido clorídrico e similares, sais de ácidos, como, por exemplo, bissulfato de sódio, bissulfito de sódio e similares, ácidos sulfônicos, como, por exemplo, ácido benzenossulfônico, ácido toluenossulfônico, ácido poliestireno sulfônico, ácido metilssulfônico, ácido etilssulfônico e similares.

10 A mistura da reação é então aquecida a uma temperatura entre cerca de 150 °C e cerca de 250 °C, normalmente entre cerca de 170 °C e cerca de 200 °C, enquanto o vapor de ácido e o vapor d'água são continuamente removidos do recipiente de reação, geralmente pela aplicação de uma fonte de vácuo. O ácido carboxílico, mas não a água, removido durante esta etapa da reação é devolvido ao reator e a reação continua até que a quantidade desejada de água seja removida da mistura da reação. Isto pode ser determinado por experimentação, ou pode ser estimado através do cálculo da quantidade de água esperada da reação. Neste ponto, quando o neopentilpoliol inicial é pentaeritritol, a mistura inclui ésteres parciais de pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol e polineopentilpoliols oligoméricos/poliméricos mais elevados. Opcionalmente, o catalisador ácido pode ser neutralizado com álcali no final da primeira etapa da reação.

25 Para completar a esterificação dos ésteres parciais, um excesso de ácido monocarboxílico C₂ a C₁₅ ou mistura de ácido e, opcionalmente, um catalisador de esterificação é adicionado à mistura da reação. O ácido adicional pode ser o mesmo ou um ácido monocarboxílico C₂ a C₁₅ diferente ou mistura de ácido usada na etapa inicial e é geralmente adicionado em quantidade para fornecer um excesso de 10 a 25 por cento de grupos carboxil em relação aos grupos hidroxil. A mistura da reação é então reaquecida a uma temperatura entre 200 °C e 260 °C, normalmente entre cerca de 230 °C e cerca de 245 °C, com a água da reação sendo removida do recipiente de reação e ácido sendo devolvido ao reator. O uso de vácuo facilitará a reação. Quando o valor de hidroxil é reduzido a um nível suficientemente baixo, geralmente inferior a 1,0 mg KOH/g, a maior parte do excesso de ácido é removida por destilação a vácuo. Qualquer acidez residual é

neutralizada com um álcali e o poli(neopentilpoliol)éster resultante é recuperado e seco.

O éster resultante pode ser utilizado sem purificação adicional, ou pode ser purificado utilizando-se técnicas convencionais, como destilação, tratamento com captadores de ácido para remover traços de acidez, tratamento com os captadores de umidade para remover a umidade e/ou filtragem para melhorar a limpidez.

Composição e Propriedades do Poliéster

A composição de poli(neopentilpoliol)éster dependerá do neopentilpoliol específico e do ácido monocarboxílico empregados para produzir o éster, mas, quando o neopentilpoliol for pentaeritritol, o éster normalmente terá a seguinte composição:

(i) 45 a 55 % em peso de um éster de monopentaeritritol com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono;

(ii) menos de 13 % em peso de um éster de dipentaeritritol com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono;

(iii) menos de 10 % em peso de um éster de tripentaeritritol com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono; e

(iv) pelo menos 25 % em peso de um éster de tetrapentaeritritol e oligômeros de pentaeritritol mais elevado com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono.

Os poliolésteres produzidos aqui exibem uma combinação vantajosa de alto índice de viscosidade, excelente miscibilidade com um refrigerante de dióxido de carbono em uma ampla faixa de temperatura de cerca de -10 °C a 120 °C e boa resistência ao desgaste e capacidade de carga.

Fluido de Trabalho

Os poliolésteres presentes são especialmente destinados para utilização como lubrificantes em fluidos de trabalho para sistemas de refrigeração e ar condicionado em que o fluido de transferência de calor é dióxido de carbono, sozinho ou em mistura com um hidrocarboneto, hidrofluorcarboneto e/ou fluorcarbono.

Os refrigerantes de hidrocarboneto podem ser aqueles que são gasosos a 25 °C e uma pressão atmosférica. Exemplos específicos de refrigerantes de hidrocarbonetos são alcanos, cicloalcanos e alcenos, cada um tendo de 1 a 5 átomos de carbono, de preferência de 1 a 4 átomos de carbono, como metano, etileno, etano, propileno, propano, ciclopropano, butano, isobutano, ciclobutano,

metilciclopropano e uma mistura de pelo menos dois tipos dos mesmos.

Exemplos não limitantes de compostos de fluorocarbono e hidrofluorocarboneto adequados incluem tetrafluoreto de carbono (R-14), difluormetano (R-32), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (R-134), pentafluoroetano (R-125), 1,1,1-trifluoroetano (R-143) e tetrafluoropropeno (R-1234yf). Exemplos não limitantes de misturas de hidrofluorcarbonetos, fluorocarbonetos e/ou hidrocarbonetos incluem R-404A (uma mistura de 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano e pentafluoroetano), R-410A (uma mistura de 50 % em peso de difluorometano e 50 % em peso de pentafluoroetano), R-410B (uma mistura de 45 % em peso de difluorometano e 55 % em peso de pentafluoroetano), R-417A (uma mistura de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, pentafluoroetano e n-butano), R-422D (uma mistura de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, pentafluoroetano e iso-butano), R-427A (uma mistura de difluorometano, pentafluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano e 1,1,1,2-tetrafluoroetano) e R-507 (uma mistura de pentafluoroetano e 1,1,1-trifluoroetano).

A razão de mistura de dióxido de carbono sobre refrigerante de hidrocarboneto/hidrofluorocarboneto e/ou fluorocarbono não é particularmente restrita. A quantidade total de hidrocarboneto/hidrofluorocarboneto e/ou fluorocarboneto pode estar dentro da faixa de preferencialmente 1 a 200 partes em peso, mais preferivelmente 10 a 100 partes em peso por 100 partes em peso de dióxido de carbono.

A razão de mistura do lubrificante polioléster sobre o refrigerante também não é particularmente restrita, mas o lubrificante pode estar presente em uma razão de 1 para 500 partes em peso, mais preferivelmente de 2 a 400 partes em peso por 100 partes em peso do refrigerante.

Um fluido de trabalho que contém o polioléster descrito acima como o óleo de base pode ainda conter óleos minerais e/ou óleos sintéticos, tais como poli- α -olefinas, alquilbenzenos, ésteres diferentes dos descritos acima, poliéteres, poliviniléteres, perfluoropoliéteres, ésteres de ácido fosfórico e/ou suas misturas.

Além disso, é possível adicionar ao fluido de trabalho aditivos lubrificantes convencionais, tais como antioxidantes, aditivos de extrema pressão, aditivos anti-desgaste, aditivos de redução de atrito, agentes anti-espumantes, agentes espumantes, desativadores de metal, captadores de ácido e similares.

Exemplos de antioxidantes que podem ser usados incluem antioxidantes fenólicos, como 2,6-bi-t-butil-4-metilfenol e 4,4'-metilenobis(2,6-bi-t-butilfenol); antioxidantes de amina, como p,p-dioctilfenilamina, monoctildifenilamina,

fenotiazina, 3,7-dioctilfenotiazina, fenil-1-naftilamina, fenil-2-naftilamina, alquilfenil-1-naftilamina e alquilfenil-2-naftilamina; antioxidantes contendo enxofre, como dissulfeto de alquila, ésteres de ácido tiodipropiônico e benzotiazol; e dialquil ditioposfato de zinco e diaril ditioposfato de zinco.

5 Exemplos de aditivos de extrema pressão, aditivos anti-desgaste, aditivos de redução de atrito que podem ser usados incluem compostos de zinco, como dialquil ditioposfato de zinco e diaril ditioposfato de zinco; compostos de enxofre, como ésteres de ácido tiodipropiônico, sulfeto de dialquila, sulfeto de dibenzila, polissulfeto de dialquila, alquilmercaptano, dibenzotiofeno e 2,2'-
10 ditiobis(benzotiazol); aditivos anti-desgaste sem cinzas de enxofre/nitrogênio, como dialquildimercaptotiadiazóis e metilenobis(N,N-dialquilditiocarbamatos); compostos de fósforo, como fosfatos triaril, como fosfato tricresil e fosfatos trialquil; fosfatos dialquil ou diaril; fosfitos trialquil ou triaril; sais de amina de alquil e ésteres de ácido dialquifosfórico, como sal de dodecilamina de éster de ácido
15 dimetilfosfórico; fosfitos dialquil ou diaril; fosfitos monoalquil ou monoaril; compostos de flúor, como poliéteres de perfluoralquil, polímeros de trifluorocloroetileno e fluoreto de grafite; compostos de silício, como um ácido graxo de silicone modificado; dissulfeto de molibdênio, grafite e similares. Exemplos de modificadores de fricção orgânicos incluem aminas graxas de
20 cadeia longa e ésteres de glicerol.

Exemplos de agentes anti-espumante e agentes espumantes que podem ser usados incluem óleos de silicone, como dimetilpolissiloxano e organosilicatos, como silicato dietílico. Exemplos de desativadores de metal que podem ser usados incluem benzotriazol, toliltriazol, alizarina, quinizarina e
25 mercaptobenzotiazol. Além disso, compostos de epóxi, como éteres de glicidil fenil, éteres de glicidil alquil, éteres de alquilglicidil, ésteres de ácido epoxiesteárico e óleo vegetal epoxidado, compostos organoestânicos e compostos de boro podem ser adicionados, como captadores de ácido ou estabilizadores.

30 Exemplos de captadores de umidade incluem trialquilortoformatos, como trimetilortoformatos e trietilortoformatos, cetais, como 1,3-dioxaciclopentano, e aminocetais, como 2,2-dialquioxazolidinas.

Os fluidos de trabalho que compreendem os poliolésteres presentes e um refrigerante podem ser usados em uma ampla variedade de aplicações de
35 refrigeração e transferência de energia térmica. Exemplos não limitantes incluem todas as variedades de equipamentos de ar condicionado, desde unidades de ar

condicionado de janela, unidades centrais domésticas, até unidades leves industriais de ar condicionado e unidades grandes industriais para fábricas, edifícios comerciais, edifícios residenciais e armazéns. Aplicações de refrigeração incluem eletrodomésticos de pequeno porte, como refrigeradores domésticos, 5 freezers, bebedouros, máquinas de venda automática e máquinas de gelo, até grandes armazéns refrigerados e ringues de patinação no gelo. Também incluídos em aplicações industriais estão sistemas de refrigeração em cascata e freezers. Aplicações de transferência de energia térmica incluem bombas de calor para aquecimento doméstico e aquecedores de água. Aplicações relacionadas ao 10 transporte incluem ar-condicionado automotivo e de caminhões, semi-trailers frigoríficos, bem como contêineres refrigerados marinhos e ferroviários.

Tipos de compressores úteis para as aplicações acima podem ser classificados em duas grandes categorias; compressores de deslocamento positivo e dinâmicos. Compressores de deslocamento positivo aumentam a 15 pressão do vapor refrigerante, reduzindo o volume da câmara de compressão através do trabalho aplicado ao mecanismo do compressor. Compressores de deslocamento positivo incluem diversos estilos de compressores atualmente em uso, tais como, alternativos, giratórios (pistão circulante, palhetas giratórias, parafuso único, parafuso duplo) e orbitais (espiral ou trocoidal). Compressores 20 dinâmicos aumentam a pressão do vapor refrigerante por transferência contínua de energia cinética do elemento giratório ao vapor, seguido pela conversão dessa energia em um aumento de pressão. Os compressores centrífugos funcionam com base nestes princípios. Os detalhes do projeto e a função destes compressores para aplicações de refrigeração podem ser encontrados no Manual 25 2008 ASHRAE, *HVAC systems and Equipment*, Capítulo 37; cujo conteúdo é incluído aqui na sua totalidade por referência.

A invenção será agora descrita em mais detalhes com referência aos exemplos a seguir.

Nos exemplos preparatórios o reator foi equipado com um agitador 30 mecânico, termopar, termorregulador, bobina *Dean Stark*, condensador, regador de nitrogênio e fonte de vácuo.

Conforme usado aqui, o termo "índice de acidez" de uma composição de polioléster refere-se à quantidade de ácido não reagido na composição e é relatado como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessário para 35 neutralizar o ácido que não reagiu em 1 grama da composição. O índice de acidez é medido por ASTM D 974.

Exemplo 1

Para um reator, tal como descrito acima foram carregadas 392 gramas de pentaeritritol (2,88 mols), 720 gramas de ácido n-heptanóico (5,54 mols) e um catalisador ácido forte, como descrito por Leibfried na Patente Nº U.S. 3.670.013.

5 A carga inicial tem uma razão molar de grupos carboxil sobre grupos hidroxil de 1:2,08 e a água esperada da esterificação da carga inicial é de 5,54 mols ou cerca de 100 gramas.

A mistura foi aquecida a uma temperatura de cerca de 170 °C e a água da reação foi removida e coletada na bobina. Vácuo foi aplicado na temperatura para
10 obter um refluxo, eliminando assim a água e devolvendo o ácido coletado na bobina para o reator. A temperatura foi mantida a 170 °C sob vácuo até que 125 ml de água foram coletados. Neste ponto, a mistura de reação consistiu em ésteres parciais de pentaeritritol, dipentaeritritol, tetrapentaeritritol, tripentaeritritol e ésteres de oligômero mais elevado de pentaeritritol.

15 Após o resfriamento do produto parcialmente esterificado a cerca de 134 °C, um adicional de 236,6 gramas (1,82 mol) de ácido n-heptanóico foi adicionado, juntamente com 264,4 gramas (2,05 mols) de uma mistura 6:4 de ácidos n-octanóico:n-decanóico e uma quantidade de álcali suficiente para neutralizar o catalisador ácido forte usado na primeira etapa. Calor foi então
20 aplicado para elevar a temperatura da mistura da reação a 240 °C, depois a mistura foi mantida a esta temperatura por cerca de 8 horas. Neste momento, um total de 173 ml de água foi coletado e o índice de hidroxil foi de 6,4 mg KOH/g.

A mistura da reação foi então mantida a 240 °C por cerca de 3 horas adicionais, com vácuo adicional sendo aplicado para remover o excesso de ácido
25 por cima. Quando o índice de acidez foi menor que 1,0 mg KOH/g, a mistura foi resfriada a 80 °C e a acidez residual foi neutralizada com álcali. A viscosidade a 40 °C foi de 140 cSt e a 100 °C foi de 19,6 cSt. Cerca de 275 gramas de um éster de pentaeritritol técnico de ácido n-heptanóico, n-octanóico e n-decanóico foi adicionado para diluir o produto a um grau de viscosidade-alvo de ISO 68 e o
30 produto foi seco e filtrado. As propriedades físicas do produto obtido são fornecidas na Tabela 1.

Exemplo 2 (Comparativo)

O Exemplo Comparativo 2 é um poliéster com base em lubrificantes de refrigeração sintéticos comercialmente disponíveis por CPI Engineering Services,
35 sob o nome comercial Emkarate RL 68H. O estoque de base de Emkarate RL 68H é um éster de monopentaeritritol com uma mistura de ácidos carboxílicos

lineares e ramificados de C5 a C9. As propriedades físicas do éster do Exemplo Comparativo 2 são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1

Propriedade	Exemplo 1 Polineopentilpoliol	Exemplo Comparativo 2	Método
Viscosidade Cinemática @ 40 °C	68,6	65,5	ASTM D-445
Viscosidade Cinemática @ 100 °C	10,9	9,5	ASTM D-445
Índice de Viscosidade	150	117	ASTM D-2270
TAN, mg KOH/g	0,02	0,02	ASTM D-664
Teor de água, ppm	25	< 40	Método ASTM D-1533, B
Densidade @ 15.6 °C, lbs/gal	8,23	8,12	ASTM D-4052
Ponto de Despejo, °C	-46	-39	ASTM D-97
Ponto de Esguicho, °C	279	270	ASTM D-92
Cor ASTM	< 1,0	Não relatado	ASTM D-1500

Exemplo 3

5 Os ésteres dos Exemplos 1 e 2 foram comparados em quatro diferentes ensaios de bancada de desgaste e carga, conforme descrito abaixo, e os resultados estão resumidos na Tabela 2.

a) Ensaio de Desgaste ASTM D 4172 4-Esferas

10 Este ensaio mede as propriedades preventivas de desgaste de um lubrificante em condições de lubrificação limite. Ensaios de desgaste de quatro esferas foram realizados de acordo com o método ASTM D 4172 utilizando uma Máquina de Ensaio de Desgaste de Quatro Esferas de Unidade Variável Falex. No ensaio, quatro esferas são dispostas em um tetraedro equilátero, com as três esferas mais baixas sendo devidamente fixadas em uma carcaça de ensaio cheia
15 de lubrificante, e a esfera superior sendo retida por um mandril que é motorizado. A esfera superior gira contra as esferas fixas inferiores. Carga é aplicada em um sentido ascendente, com um sistema de carregamento pneumático que também possui um rolamento de ar para permitir o livre movimento da carcaça de amostras para a medição do coeficiente de atrito, se desejável. Aquecedores
20 permitem a operação em temperaturas de óleo elevadas. As três esferas de aço

fixas são imersas em 10 ml de amostra a ser testada, e a quarta esfera de aço é girada no topo das três esferas fixas em contato "ponto-a-ponto". A máquina é operada por uma hora a 75 °C com uma carga de 40 kg e uma velocidade de rotação de 1.200 revoluções por minuto. No final do ensaio o diâmetro médio das marcas de desgaste nas três esferas inferiores é medido e indicado em milímetros.

b) Método ASTM D 3233 A, Ensaio de Bloco com Pino em V

Este ensaio mede o desempenho de carga de pressão extrema do lubrificante. Um munhão de aço preso no lugar por um pino de cisalhamento de metal é girado contra dois blocos em V fixos para produzir um contato de quatro linhas. Os corpos de prova e seus mordentes de apoio são imersos na carcaça de amostra de óleo para óleos lubrificantes. O munhão é acionado a 250 rpm e carga é aplicada aos blocos em V através de um braço de alavanca de ação "quebra-nozes" e calibre de mola. A carga é acionada e aumentada continuamente durante o ensaio por meio de um mecanismo de catraca. A carga é aumentada pelo mecanismo de catraca de carregamento até que o pino de cisalhamento corte ou o pino de ensaio quebre. O torque é indicado em libras do manômetro anexado ao testador lubrificante Falex.

c) Ensaio de Desgaste Alternativo *Cameron-Plint*

As propriedades anti-desgaste dos ésteres dos Exemplos 1 e 2 também foram avaliadas usando a Máquina de Fricção de Alta Frequência Cameron-Plint TE77. As peças de amostra (esfera de aço AISI 52100 com 6 mm de diâmetro 800₊₂₀ kg/mm² de dureza e placa de calibre em piso endurecido NSOH B01 de RC 60/0,4 micron) foram lavadas e sonicadas por 15 minutos com hexanos de grau técnico. Este procedimento foi repetido com álcool isopropílico. As amostras foram secas com nitrogênio e colocadas no testador TE77. O banho de óleo foi preenchido com 10 mL de amostra. O ensaio foi executado em uma frequência de 30 Hertz, carga de 100 Newtons, 2,35 mm de amplitude. O ensaio começa com as amostras e o óleo em temperatura ambiente. Imediatamente, a temperatura foi aumentada por 15 minutos a 50 °C, quando foi então mantida constante durante 15 minutos. A temperatura foi então aumentada por 15 minutos a 100 °C, quando foi mantida constante por 45 minutos. Um terceiro aumento de temperatura por 15 minutos a 150 °C foi seguido por uma parada final a 150 °C por 15 minutos. A duração total do ensaio foi de 2 horas. No final do ensaio o diâmetro da marca de desgaste na esfera de 6 mm foi medido com um Estereomicroscópio Leica StereoZoom6^R e um Cabeçote Digimático Mitutoyo série 164. Também foi

determinada a profundidade máxima da marca de desgaste na placa (Profundidade da Marca de Desgaste, μm). Isto foi medido utilizando-se um perfilímetro.

d) Ensaio de Pressão Extrema ASTM D 2783 Quatro-Esferas

5 Este ensaio é semelhante ao ensaio anti-desgaste (a) acima, mas começa em temperatura ambiente e a carga sobre as quatro esferas giratórias é constantemente aumentada até que as bolas são soldadas umas às outras. As quantidades medidas para avaliar o desempenho são a carga do ponto de solda (kgf), o diâmetro da marca (mm a 100 kgf ou 126 kgf) pouco antes do ponto de solda, e o índice de desgaste da carga (LWI) (média do somatório das cargas corrigidas determinadas por 10 cargas aplicadas antes do ponto de solda, kgf).
10 Um LWI superior é uma indicação de propriedades anti-desgaste melhores.

Tabela 2

Ensaio	Exemplo 1 Polineopentil polioléster	Exemplo Comparativo 2
ASTM D-4172 Ensaio de Desgaste com 4-Esferas, marca de desgaste média, mm	0,88	0,67
Método ASTM D-3233 A Pino e bloco em V Falex, lbs para ruptura	1250	900
Ensaio de Desgaste Cameron-Plint Largura da marca na esfera (profundidade da marca na placa)	0,72 (29,2)	0,78 (31,7)
Ensaio ASTM D 2783 4-Esferas EP LWI/Ponto de Solda/Última Carga sem Captura	53,3/160/50	37,8/126/40

Exemplo 4

15 Os dados da relação pressão-viscosidade-temperatura apresentados na Figura 1 para as combinações do lubrificante da invenção com dióxido de carbono (R-744) foram gerados usando o equipamento e o método descritos por Seeton, C. J. e Hrnjak, P. em "*Thermophysical Properties of CO₂-Lubricant Mixtures and Their Affect on 2-Phase Flow in Small Channel*"; apresentado na Conferência
20 Internacional de Refrigeração e Ar Condicionado, 17-20 de Julho, trabalho número R-170. Os dados correspondentes para o Exemplo Comparativo 2 em combinação com dióxido de carbono também foram adquiridos e estão apresentados na Figura 2. Dados selecionados de ambas as experiências estão relatados na Tabela 3, Figura 3 e Figura 4.

25

Tabela 3

Condições	Exemplo 1 Polineopentil polioléster	Exemplo Comparativo 2
110 °C e 120 Bar		
% Dióxido de Carbono	17	19
Viscosidade Cinemática (cSt)	2,0	1,4
110 °C e 50 Bar		
% Dióxido de Carbono	6,5	8,0
Viscosidade Cinemática (cSt)	4,7	3,2

Os dados apresentados na Tabela 3 demonstram que, embora ambos os lubrificantes sejam compatíveis com o dióxido de carbono, o dióxido de carbono possui uma concentração em estado estacionário menor a 50 e 120 bar no lubrificante da invenção (Exemplo 1). Isso resulta em menos diluição da viscosidade pelo dióxido de carbono, produzindo um fluido de trabalho com maior viscosidade cinemática a qualquer combinação de pressão e temperatura. A maior viscosidade do fluido de trabalho resulta em uma lubrificação e capacidade de carga melhores em comparação com o fluido de trabalho que contém o lubrificante do Exemplo Comparativo 2.

Os resultados apresentados na Figura 3 demonstram que, em comparação com o lubrificante do Exemplo Comparativo 2, o lubrificante do Exemplo 1 isoladamente apresenta uma menor viscosidade cinemática a 0 °C, o que é importante para a conservação de energia durante o início, mas uma viscosidade comparável a uma determinada concentração de dióxido de carbono (ou seja, há menos perda de viscosidade, devido à diluição com dióxido de carbono).

Os resultados apresentados na Figura 4 suportam os dados apresentados na Tabela 3 e demonstram que em alta temperatura a viscosidade da combinação de fluido refrigerante/lubrificante do Exemplo 1 é sempre maior do que para a combinação de fluido refrigerante/lubrificante do Exemplo Comparativo 2. Isto novamente é importante para a manutenção da boa lubrificação e carregamento do fluido de trabalho durante a operação em alta temperatura do compressor.

Embora a presente invenção tenha sido descrita e ilustrada por referência a modalidades específicas, aqueles versados na técnica observarão que a invenção presta-se a variações não necessariamente ilustradas aqui. Por esta razão, deve ser feita referência exclusivamente às reivindicações em anexo para efeitos de determinação do verdadeiro escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Fluido de trabalho, **caracterizado** pelo fato de que compreende (a) um refrigerante que inclui dióxido de carbono e (b) uma composição de polioléster, compreendendo:

- 5 (i) 45 a 55 % em peso de um éster de monopentaeritritol com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono;
- (ii) menos de 13 % em peso de um éster de dipentaeritritol com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono;
- 10 (iii) menos de 10 % em peso de um éster de tripentaeritritol com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono; e
- (iv) pelo menos 25 % em peso de um éster de tetrapentaeritritol e oligômeros de pentaeritritol mais elevado com pelo menos um ácido monocarboxílico com 2 a 15 átomos de carbono.

2. Fluido de trabalho, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que dito pelo menos um ácido monocarboxílico tem de 5 a 11 átomos de carbono.

3. Fluido de trabalho, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que dito pelo menos um ácido monocarboxílico tem de 6 a 10 átomos de carbono.

20 4. Fluido de trabalho, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que dito pelo menos um ácido monocarboxílico é selecionado a partir de ácido acético, ácido propiônico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 2,4-dimetilpentanoico, ácido 3,3,5-trimetilhexanoico, ácido benzoico e suas misturas.

30 5. Fluido de trabalho, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que dito pelo menos um ácido monocarboxílico compreende pelo menos um ácido monocarboxílico linear.

6. Fluido de trabalho, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que dito pelo menos um ácido monocarboxílico é selecionado a partir de ácido n-pentanoico, n-heptanoico, n-octanoico, n-nonanoico, n-decanoico, e suas misturas.

35 7. Fluido de trabalho, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que dito pelo menos um ácido monocarboxílico compreende entre 15

e 100 por cento em mol de ácido heptanoico e entre 85 e 0 por cento em mol de ácido n-octanoico e/ou ácido n-decanoico.

8. Fluido de trabalho, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo fato de que o refrigerante compreende, adicionalmente, pelo menos um dentre um hidrocarboneto, um hidrofluorcarboneto, e um fluorocarboneto.

9. Fluido de trabalho, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que dióxido de carbono é o único refrigerante.

Figura 1

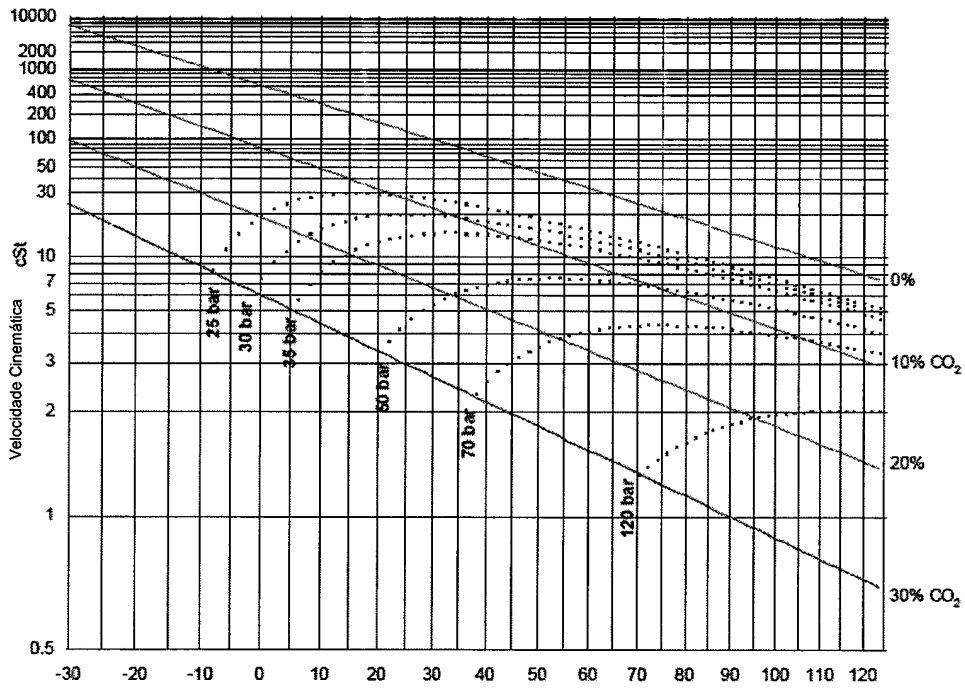


Figura 2

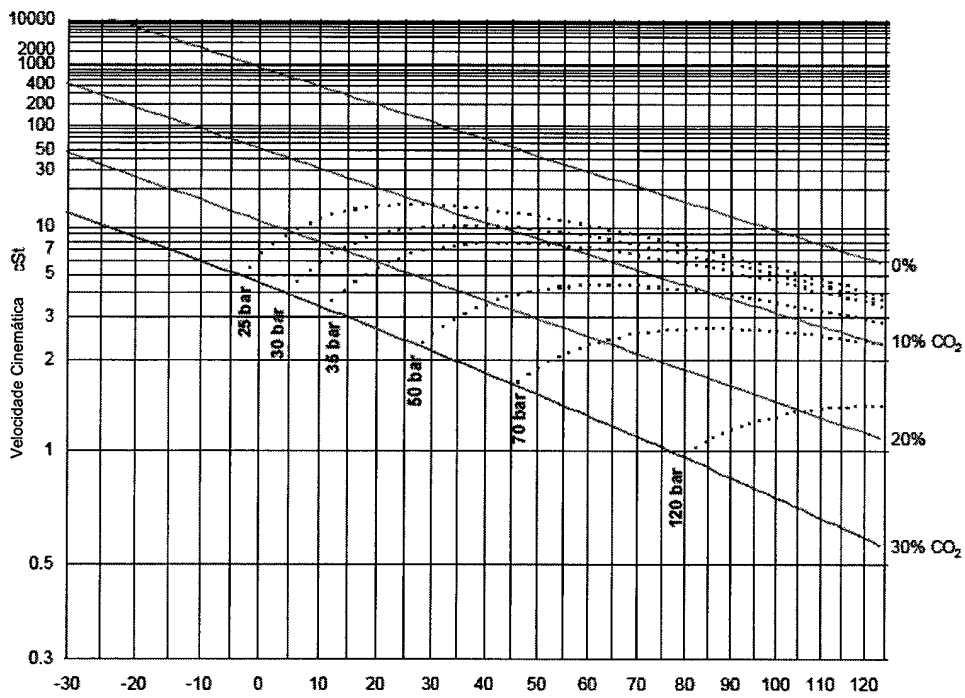


Figura 3

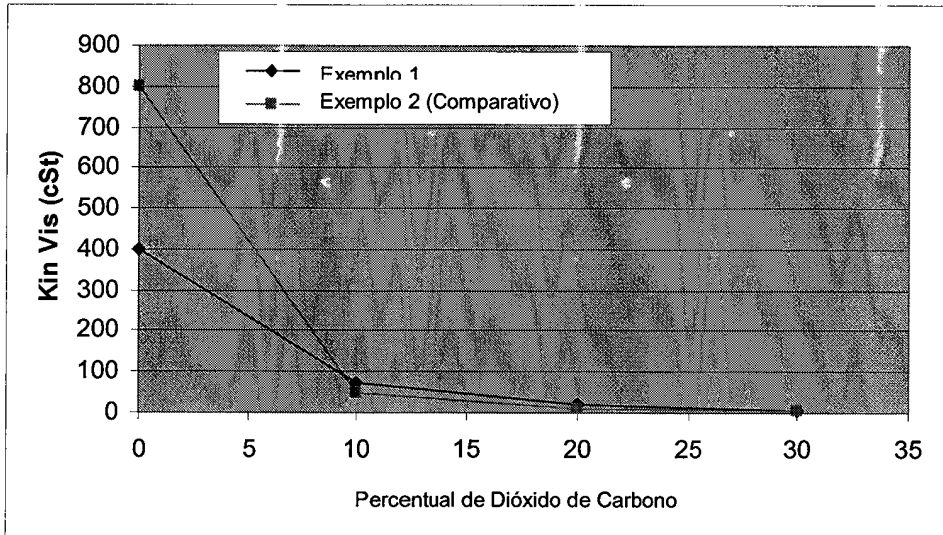


Figura 4

