

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 608**

51 Int. Cl.:

C10M 105/38	(2006.01)
C09K 5/04	(2006.01)
C10N 20/02	(2006.01)
C10N 30/06	(2006.01)
C10N 30/08	(2006.01)
C10N 40/30	(2006.01)
C07C 67/03	(2006.01)
C07C 69/33	(2006.01)
C10M 171/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2016 PCT/JP2016/087713**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17110711**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2016 E 16878600 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2023 EP 3378923**

54 Título: **Éster para aceites para frigoríficos**

30 Prioridad:

25.12.2015 JP 2015253706

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2024

73 Titular/es:

**NOF CORPORATION (100.0%)
20-3 Ebisu 4-chome, Shibuya-ku
Tokyo 150-6019, JP**

72 Inventor/es:

**KAJIKI, TAKESHI;
YOSHIKAWA, FUMITAKA y
UEDA, SEITA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 962 608 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

Éster para aceites para frigoríficos

5 (Campo técnico)

La presente invención se refiere a un éster carboxílico adecuado para un aceite lubricante para un frigorífico que utiliza refrigerante R-32.

10 Técnicas antecedentes

En fechas recientes, como los sustitutos del refrigerante freón tienen un alto potencial de calentamiento global, se han estudiado refrigerantes sustitutos para reducir las cantidades de uso de los refrigerantes freón. Los refrigerantes utilizados en los frigoríficos domésticos se han sustituido por refrigerantes de hidrocarburos, tales como el refrigerante R-600a, que tiene bajos potenciales de calentamiento global. Asimismo, en cuanto a refrigerantes para aparatos de aire acondicionado para una habitación, los refrigerantes sustitutos han sido intensamente estudiados.

En la actualidad, varios tipos de candidatos se conocen como refrigerante sustituto del refrigerante R-410A, que se utiliza principalmente como refrigerante para un aparato de aire acondicionado para una habitación. Entre ellos, el refrigerante R-32 se considera el principal candidato, habiéndose procedido al desarrollo de un éster para un aceite para frigorífico compatible con el refrigerante R-32.

De acuerdo con el documento de patente 1, como tal éster, se propone un éster que utiliza un ácido graso que tiene un número de carbonos de 7 a 9 y ácido láctico o ácido isobutírico que pertenece a un ácido carboxílico alifático que tiene un número de carbonos de 4. De acuerdo con el documento de patente 2, se divulga un éster para aceite para frigorífico de pentaeritritol y ácido isobutírico y ácido 3, 5, 5-trimetilhexanoico.

Se utiliza un sistema rotativo y un sistema de tornillo para un compresor en un sistema de aire acondicionado, tal como un aparato de aire acondicionado para una habitación. Se requiere una alta propiedad de lubricación para un aceite para frigorífico utilizado para dicho compresor. Como éster para el aceite para frigorífico, es necesaria una viscosidad cinemática de 50 mm²/s o superior a 40 °C. En fechas recientes, además de esto, desde el punto de vista de mejorar las propiedades de ahorro de energía, es habitual hacer funcionar un equipo de manera eficiente y flexible en respuesta a las circunstancias mediante un sistema de control inversor. Los intervalos de temperatura durante el funcionamiento en las posiciones respectivas de un sistema frigorífico, tal como un compresor, condensador, válvula de expansión y evaporador, son más amplios que los de un sistema anterior desde una temperatura baja hasta una temperatura alta. A medida que el aceite para frigorífico circula en el sistema del frigorífico con un refrigerante, se exige propiedades de compatibilidad con el refrigerante en un amplio intervalo de temperatura y concentración. Por tanto, se requiere un éster para aceite para frigorífico que tenga una alta viscosidad cinemática y compatibilidad con el refrigerante R-32.

Asimismo, se sabe que el rendimiento de enfriamiento del refrigerante R-32 es mejor que el del refrigerante R-410A debido a sus características de temperatura. No obstante, para utilizar ese excelente rendimiento, es necesario hacer funcionar el compresor de manera eficiente a una temperatura y presión superiores a las del refrigerante R-410A. Por lo tanto, se exige una mayor propiedad de resistencia al calor del éster utilizado para el aceite para frigorífico. El documento de patente 3 describe un lubricante para uso con compresores de frigoríficos que comprende una mezcla de ésteres de polioles impedidos que incluyen dipentaeritritol y ácido isopentanoico y ácido isononanoico. Los documentos de patente 4 y 5 describen ésteres que son miscibles con R32. Los ésteres comprenden una mezcla de ésteres de neopentilpoliol.

Documentos de la técnica relacionada

50 (Documentos de patente)

- (Documento de patente 1) WO 2012/026214 A1
- (Documento de patente 2) WO 2012/026303 A1
- (Documento de patente 3) US 5.906.769
- (Documento de patente 4) US 2013/0207022 A1
- (Documento de patente 5) US 2013/0207023 A1

Sumario de la invención

60 (Objeto a resolver por la invención)

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un éster para un aceite para frigorífico que tenga alta compatibilidad con el refrigerante R-32, alta propiedad de lubricación y excelente resistencia al calor.

65

(Solución para el objeto)

La presente invención proporciona un éster para un aceite para frigorífico y de alcoholes mixtos y ácidos monocarboxílicos mixtos,

5 en donde dichos alcoholes mixtos consisten en dipentaeritritol y tripentaeritritol en una proporción en masa de 90/10 a 99,7/0,3;
 en donde dichos ácidos monocarboxílicos mixtos consisten en ácido n-pentanoico y ácido 2-metilbutanoico en una proporción en masa de 50/50 a 80/20; y
 10 en donde dicho éster tiene una viscosidad cinemática de 50 a 150 mm²/s a 40 °C.

La presente invención proporciona además una composición de fluido de trabajo para un frigorífico, comprendiendo dicha composición fluida una mezcla de dicho éster para dicho aceite para frigorífico y refrigerante R-32.

Efectos de la invención

15 De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un éster para un aceite para frigorífico que tenga alta compatibilidad con el refrigerante R-32, alta propiedad de lubricación y excelente resistencia al calor.

Realizaciones para llevar a cabo la invención

20 El éster para el aceite para frigorífico usado en la presente invención es un éster de alcoholes mixtos que consisten en dipentaeritritol y tripentaeritritol y ácidos monocarboxílicos mixtos que consisten en ácido n-pentanoico y ácido 2-metilbutanoico.

25 Siempre que se asigne el 100 por ciento en masa a una masa total de dipentaeritritol y tripentaeritritol, el contenido de tripentaeritritol se hace 0,3 por ciento en masa o más (preferentemente 0,5 por ciento en masa o más). De este modo es posible obtener un éster para aceite para frigorífico que tenga altas propiedades lubricantes.

30 Asimismo, el contenido de tripentaeritritol se hace del 10 por ciento en masa o menos (preferentemente del 8 por ciento en masa o menos). De este modo es posible obtener un éster para el aceite para frigorífico que tenga una alta compatibilidad con el refrigerante R-32 y una alta resistencia al calor que soporte el funcionamiento a alta temperatura en un equipo que utiliza refrigerante R-32.

35 En cuanto a la proporción de ácido n-pentanoico y ácido 2-metilbutanoico usado en el éster para el aceite para frigorífico de la presente invención, desde el punto de vista de la solubilidad del refrigerante R-32, la propiedad de lubricación y la resistencia al calor, la masa de ácido n-pentanoico es preferentemente de 50 a 80 por ciento en masa y la masa de ácido n-pentanoico es preferentemente de 20 a 50 por ciento en masa. No obstante, se asigna el 100 por ciento en masa a una masa total de ácido n-pentanoico y ácido 2-metilbutanoico. En el caso de que la proporción de ácido n-pentanoico sea del 50 por ciento en masa o superior (más preferentemente del 55 por ciento en masa o superior), es posible obtener éster para aceite para frigorífico que tenga altas propiedades lubricantes. En el caso de que la proporción de ácido n-pentanoico sea del 80 por ciento en masa o inferior (más preferentemente del 75 por ciento en masa o inferior), es posible obtener un éster para aceite para frigorífico con excelentes propiedades de resistencia al calor.

45 El éster para el aceite para frigorífico de la presente invención tiene una viscosidad cinemática de 50 a 150 mm²/s a 40 °C. En el caso de que la viscosidad cinemática a 40 °C sea inferior a 50 mm²/s, la propiedad de lubricación es insuficiente. En el caso de que la viscosidad cinemática a 40 °C sea superior a 150 mm²/s, la compatibilidad con el refrigerante R-32 se deteriora y afecta negativamente a la propiedad de ahorro de energía del equipo.

50 La proporción R definida por la siguiente fórmula del éster para el aceite para frigorífico de la presente invención puede ser preferentemente 3 o mayor y más preferentemente ser 6 o mayor. Asimismo, la siguiente proporción R puede ser preferentemente 200 o inferior y más preferentemente ser 130 o inferior. En el caso de que la proporción R de las composiciones de alcoholes mixtos y ácidos carboxílicos mixtos en el éster para el aceite para frigorífico esté en este intervalo, la compatibilidad con el refrigerante R-32 exigida por la presente invención es alta, de modo que sea posible
 55 lograr las prestaciones de obtención de resistencia al calor y propiedad lubricante a niveles elevados.

Fórmula 1

$$R = (\% \text{ en masa de ácido 2-metilbutanoico} / \% \text{ en masa de ácido n-pentanoico}) / (\% \text{ en masa de tripentaeritritol} / \% \text{ en masa de dipentaeritritol})$$

60 De acuerdo con la presente invención, se utiliza éster para el aceite para frigorífico y de alcoholes mixtos compuestos de dipentaeritritol y tripentaeritritol y ácidos monocarboxílicos mixtos compuestos de ácido n-pentanoico y ácido 2-metilbutanoico. El éster para el aceite para frigorífico tiene preferentemente un índice de hidroxilo de 10,0 mg de KOH/g o inferior y un índice de acidez de 0,1 mg de KOH/g o inferior. El índice de hidroxilo puede ser preferentemente de 5,0 mg de KOH/g o inferior y más preferentemente de 1,0 mg de KOH/g o inferior. Asimismo, el índice de acidez es preferentemente lo más bajo posible, preferentemente 0,05 mg de KOH/g o menos y más preferentemente 0,02 mg
 65

de KOH/g o menos.

El éster para el aceite para frigorífico de la presente invención se puede producir mediante esterificación directa convencional de los ácidos y alcoholes carboxílicos. Específicamente, en cuanto a la proporción equivalente de los
5 alcoholes y ácidos carboxílicos específicos como se ha descrito anteriormente, normalmente, se puede añadir adecuadamente una cantidad en exceso de grupo carboxilo de los ácidos carboxílicos con respecto a 1 equivalente de los alcoholes, y opcionalmente se puede añadir un catalizador. Asimismo, se puede usar opcionalmente un
10 disolvente. El disolvente utilizado tiene preferentemente un punto de ebullición de 100 °C o superior y 150 °C o inferior, y se prefieren un disolvente de la serie de los hidrocarburos, tal como heptano, y un disolvente de la serie de los aromáticos, tal como tolueno. La reacción se realizó bajo un flujo de gas nitrógeno a una temperatura de 120 a 260 °C durante 5 a 20 horas, y el exceso de ácidos carboxílicos se elimina a presión reducida en el momento en que el índice de hidroxilo alcanza 3,0 mg de KOH/g o inferior, por ejemplo. A continuación, los ácidos carboxílicos se eliminan con un álcali y operaciones que incluyen tratamiento con vapor y adsorción utilizando arcilla activada, arcilla ácida o un adsorbente sintético se realizan en solitario o en combinación para obtener el éster para el aceite para frigorífico.

15 De acuerdo con la presente invención, se pueden mezclar y utilizar dos o más tipos de ésteres para el aceite para frigorífico sintetizados mediante los métodos descritos anteriormente.

Al éster para el aceite para frigorífico de la presente invención, se le pueden añadir aditivos apropiadamente, dependiendo de los objetos, incluyendo aditivos conocidos tales como agentes fenólicos de prevención de la oxidación, agentes inactivadores de metales, incluido el benzotriazol, tiadiazol o ditiocarbamato, eliminadores de ácido, incluidos compuestos epoxi o carbodiimida, compuestos de presión extrema basados en fósforo, o similares.

Ejemplos

25 La presente se describirá con más detalle a continuación.

(Métodos de síntesis)

30 "D-PE" y "T-PE", suministrado por KOEI CHEMICAL Co. LTD., se utilizaron como dipentaeritritol y tripentaeritritol. El ácido N-pentanoico y el ácido 2-metilbutanoico se sintetizaron utilizando agentes suministrados por TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.,

Un termómetro, un tubo de suministro de nitrógeno, un agitador, un condensador Dimroth y un tubo de separación de
35 aceite-agua de un volumen de 30 ml se equiparon en un matraz de cuatro bocas de 2 litros. Se cargaron en el matraz 440 g (1,7 moles) de dipentaeritritol y 23 g (0,06 moles) de tripentaeritritol. Después se añadieron 700 g (6,85 moles) de ácido n-pentanoico y 467 g (4,57 moles) de ácido 2-metilbutanoico de modo que la proporción molar de ácidos carboxílicos con respecto al grupo hidroxilo de los alcoholes cargados fuera de 1,05. Finalmente se cargaron 6,2 g (0,02 mol) o 0,2 equivalente molar de isopropóxido de titanio con respecto a los grupos hidroxilo de los alcoholes
40 cargados.

La solución de reacción cargada se calentó bajo un flujo de gas nitrógeno a 220 °C hasta que el índice de hidroxilo del éster alcanzó 3 o menos. A continuación, el interior del reactor se enfrió a 200 °C y la presión se redujo a 10,67 kPa (80 Torr), de modo que el exceso de ácidos grasos se evaporara hasta que el índice de acidez alcanzara 5 mg KOH/g
45 o menos.

Después de que el reactor se enfrió a 85 °C, se diluyeron 1,5 equivalentes de la cantidad de hidróxido de potasio calculada a partir del índice de acidez con agua de intercambio iónico para producir una solución acuosa al 10 por ciento, que se añadió a la solución de reacción, seguido de agitación durante 1 hora. Una vez terminada la agitación, se dejó reposar durante 30 minutos de modo que la capa acuosa se separó cuando se eliminó la capa inferior.
50 Entonces, se añadió 20 por ciento en masa de agua de intercambio iónico a la solución de reacción, que se agitó a 85 °C durante 10 minutos y se dejó reposar durante 15 minutos para separar la capa acuosa, que luego se eliminó. Las operaciones se repitieron hasta que el pH de la capa acuosa alcanzó 7 a 8. A continuación, se agitó a 100 °C y 4,00 kPa (30 Torr) durante 1 hora para eliminar el agua. Finalmente se añadió un 2 por ciento en masa de arcilla activa a la solución de reacción, que luego se agitó en condiciones de 80 °C y 4,00 kPa (30 Torr) durante 1 hora y se filtró para eliminar el adsorbente, de manera que se obtuvo el éster deseado para el aceite para frigorífico.

(Método de análisis de composición)

60 Se añadieron 10 ml de solución de etanol KOH 0,5 N al éster así obtenido para el aceite para frigorífico, que se sometió a descomposición por saponificación a 80 °C durante 8 horas. Se añadió una cantidad excesiva de ácido clorhídrico a la muestra así obtenida para la neutralización y se añadieron 40 ml de hexano y 20 ml de agua de intercambio iónico, seguido de agitación, reposo y separación de capas.

65 El hexano se evaporó de la capa de hexano, a la que se añadieron 2 ml de solución metanólica de trifluoruro de boro. Luego, la capa se calentó a 60 °C durante 30 minutos para realizar la esterificación metílica y se determinó la cantidad

de ácidos monocarboxílicos mediante cromatografía de gases.

El agua de intercambio iónico se evaporó a presión reducida de la capa acuosa, que luego se secó almacenándolo en un baño de temperatura constante a 105 °C durante 1 hora. Luego se utilizaron 10 ml de alcohol isopropílico para extraer el alcohol. Se evaporó el alcohol isopropílico y se realizó la trimetilsililación de acuerdo con un método convencional. La cantidad de alcohol se determinó mediante cromatografía de gases.

Fase de color: Se midió según JOCS 2.2.1.4-1996

Índice de acidez: Se midió según JIS K-0070.

Índice de acidez total: Se midió según JIS C-2101.

Índice de hidroxilo: Se midió según JIS K-0070.

Se realizaron las operaciones descritas anteriormente y se cambió la proporción de alcoholes y ácidos carboxílicos para sintetizar ésteres para aceites para frigoríficos. Los ésteres así obtenidos para los aceites para frigoríficos se sometieron a análisis de composición. La Tabla 1 resume los resultados del análisis de la composición, valor R como se ha descrito anteriormente y fase de color, índice de acidez e índice de hidroxilo del éster para el aceite para frigorífico.

Tabla 1	Alcoholes mixtos (% GC)		Ácidos monocarboxílicos mixtos (% GC)		R	Fase de color (APHA)	Índice de acidez total (mg KOH/g)	Índice de hidroxilo (mg KOH/g)
	diPE	triPE	nC5	iC5				
Ej. 1	95	5	58	42	14	30	0,01 o inferior	0,5
Ej. 2	99,7	0,3	64	36	188	30	0,01 o inferior	0,4
Ej. 3	91	9	69	31	5	40	0,01 o inferior	0,3
Ej. 4	92	8	64	36	6	40	0,01 o inferior	0,4
Ej. 5	99	1	78	22	28	30	0,01 o inferior	0,3
Ej. 6	93	7	53	47	12	40	0,01 o inferior	0,8
Ej. 7	98	2	68	32	23	30	0,01 o inferior	0,3
Ej. Comp. 1	99,9	0,1	57	43	754	30	0,01 o inferior	0,5
Ej. Comp. 2	84	16	58	42	4	50	0,01 o inferior	0,5
Ej. Comp. 3	94	6	28	72	40	50	0,01 o inferior	0,9
Ej. Comp. 4	95	5	87	13	3	30	0,01 o inferior	0,1

(×) diPE: dipentaeritritol
triPE: tripentaeritritol
nC5: ácido n-pentanoico
iC5: ácido 2-metilbutanoico

Cada éster para el aceite para frigorífico se evaluó de acuerdo con los siguientes métodos.

(viscosidad cinemática)

Se midió según JIS K-2283.

(temperatura de separación de dos capas)

La temperatura de separación de dos capas en una región de baja temperatura se midió según JIS K-2211 y bajo la condición de que la proporción en masa del refrigerante R-32 y el éster para el aceite para frigorífico fuera de 8:2. Las temperaturas de separación así obtenidas se evaluaron según la siguiente clasificación.

⊙: No superior a 35 °C bajo cero.

○: Es superior a 35 °C bajo cero y no superior a 30 °C bajo cero.

△: Es superior a 30 °C bajo cero y no superior a 20 °C bajo cero.

ES 2 962 608 T3

x: Es superior a 20 °C bajo cero.

(Ensayo de resistencia al calor: prueba de tubo protector)

5 2 g del éster para el aceite para frigorífico cuyo contenido de agua se ajustó previamente a aproximadamente 1000 ppm, 3 g del refrigerante R-32, y cada una de las piezas metálicas de hierro, cobre y aluminio con una longitud de 10 mm, se encerraron y sellaron en un tubo grueso de Pyrex (nombre comercial registrado) (longitud total de 300 mm, diámetro exterior de 10 mm y diámetro interior de 6 mm). Esto se calentó a 200 °C durante 10 días y se abrió para extraer el refrigerante. El índice de acidez resultante se midió según JIS C-2101. El índice de acidez resultante se evaluó según la siguiente clasificación.

⊙: No superior a 0,05 mg de KOH/g.

○: Superior a 0,05 mg de KOH/g y no superior a 0,1 mg de KOH/g.

△: Superior a 0,1 mg de KOH/g y no superior a 0,15 mg de KOH/g.

x: Superior a 0,15 mg de KOH/g.

(Prueba de lubricación)

Cantidad de desgaste del pasador de prueba Falex:

20 La prueba de desgaste del pasador Falex se realizó según ASTM D-2670, mientras que se sopló refrigerante R-32 en el éster del aceite para frigorífico a una velocidad de 150 ml/min. La temperatura de una muestra se hizo de 100 °C y la operación de rodaje se realizó durante 1 minuto con una carga de 68 kilos (150 libras), seguido de rodaja durante 1 hora con una carga de 136 kilos (300 libras). Se midió la cantidad de desgaste del pasador después de completar la operación. La cantidad de desgaste del pasador así obtenida se evaluó según la siguiente clasificación.

⊙: No superior a 8,0 mg.

○: Superior a 8,0 mg y no superior a 10,0 mg.

△: Superior a 10 mg y no superior a 13,0 mg.

x: Superior a 13,0 mg.

Los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2	Viscosidad cinemática a 40 °C	Temperatura de separación de dos capas		Ensayo de resistencia al calor		Prueba de propiedad de lubricación	
	(mm ² /s)	R-32, baja temperatura, (°C)	Evaluación	Índice de acidez (mg KOH/g)	Evaluación	(cantidad de desgaste del pasador, mg)	Evaluación
Ej. 1	74	-37	⊙	0,05	⊙	7,1	⊙
Ej. 2	57	-36	⊙	0,03	⊙	9,3	○
Ej. 3	79	-33	○	0,08	○	5,0	⊙
Ej. 4	79	-33	○	0,03	⊙	6,0	⊙
Ej. 5	52	-33	○	0,05	⊙	9,3	○
Ej. 6	90	-40	⊙	0,08	○	7,0	⊙
Ej. 7	60	-35	⊙	0,04	⊙	7,0	⊙
Ej. Comp. 1	59	-38	⊙	0,03	⊙	14,2	x
Ej. Comp. 2	105	-35	⊙	0,13	△	5,0	⊙
Ej. Comp. 3	98	-46	⊙	0,04	⊙	13,8	x
Ej. Comp. 4	56	-28	△	0,13	△	4,0	⊙

35 Como se muestra en los Ejemplos 1 a 7, de acuerdo con la presente invención, se puede obtener éster para aceite para frigorífico con excelente compatibilidad con el refrigerante R-32 y propiedades de lubricación y resistencia al

calor.

De acuerdo con el ejemplo comparativo 1, como la proporción de dipentaeritritol es alta, la propiedad de lubricación se deteriora.

5 De acuerdo con el ejemplo comparativo 2, como la proporción de dipentaeritritol es baja, la propiedad de resistencia al calor se deteriora.

10 De acuerdo con el ejemplo comparativo 3, como la proporción de ácido n-pentanoico es baja, la propiedad de lubricación se deteriora.

De acuerdo con el ejemplo comparativo 4, como la proporción de ácido n-pentanoico es alta, la propiedad de resistencia al calor se deteriora y la temperatura de separación de dos capas es alta en el lado de baja temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Un éster para un aceite para frigorífico constituido por alcoholes mixtos y ácidos monocarboxílicos mixtos,
 - 5 en donde dichos alcoholes mixtos consisten en dipentaeritritol y tripentaeritritol en una proporción en masa de 90/10 a 99,7/0,3;
 - en donde dichos ácidos monocarboxílicos mixtos consisten en ácido n-pentanoico y ácido 2-metilbutanoico en una proporción en masa de 50/50 a 80/20; y
 - 10 en donde dicho éster tiene una viscosidad cinemática de 50 a 150 mm²/s a 40 °C.
2. Un éster para aceite para frigorífico, según la reivindicación 1, en donde una proporción R de las composiciones de alcoholes mixtos y ácidos carboxílicos mixtos en el éster para el aceite para frigorífico está en el intervalo de más de 3 a menos de 200, en donde la proporción R se calcula usando la fórmula:
 - 15
$$R = (\% \text{ en masa de ácido 2-metilbutanoico} / \% \text{ en masa de ácido n-pentanoico}) /$$
$$(\% \text{ en masa de tripentaeritritol} / \% \text{ en masa de dipentaeritritol}).$$
3. Una composición de fluido de trabajo para un frigorífico, comprendiendo dicha composición fluida dicho éster para dicho aceite para frigorífico de la reivindicación 1 y refrigerante R-32.