

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication :

**3 092 585**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**19 01106**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 10 M 107/34** (2019.01), C 10 M 107/44, C 10 M 107/  
38, C 10 M 169/04, C 10 N 40/30, C 10 N 20/02, B 60 H 1/32

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 Composition lubrifiante pour compresseur.

②2 Date de dépôt : 05.02.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 14.08.20 Bulletin 20/33.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 12.02.21 Bulletin 21/06.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *TOTAL MARKETING SERVICES SA*  
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : *ARGAUD Julien et MICHEL Frédéric.*

⑦3 Titulaire(s) : *TOTAL MARKETING SERVICES SA.*

⑦4 Mandataire(s) : *CABINET NONY.*

**FR 3 092 585 - B1**



## Description

### Titre de l'invention : Composition lubrifiante pour compresseur

#### Domaine technique

[0001] La présente invention se rapporte à une composition lubrifiante, destinée à des systèmes réfrigérants comprenant un circuit de compression de gaz, et plus particulièrement à des compresseurs de systèmes de climatisation automobiles, qui opèrent en présence de réfrigérants hydrofluorocarbonés, en particulier à base de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) et/ou de 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf).

#### Technique antérieure

[0002] D'une manière générale, un système de climatisation destiné à refroidir l'habitacle d'un véhicule automobile comprend un évaporateur, un compresseur, un condenseur, un détendeur et un fluide de transfert de chaleur, dit fluide frigorigène ou réfrigérant.

[0003] Un tel dispositif de climatisation repose sur un cycle thermodynamique comprenant la vaporisation du fluide frigorigène à basse pression (dans laquelle le fluide absorbe de la chaleur) ; la compression du fluide vaporisé jusqu'à une pression élevée, la condensation du fluide vaporisé en liquide à pression élevée (dans laquelle le fluide rejette de la chaleur), et la détente du fluide pour terminer le cycle.

[0004] Le choix du fluide frigorigène est dicté par ses propriétés thermodynamiques, mais également par son impact sur l'environnement, en particulier sur le réchauffement climatique. Ainsi, les composés chlorés, par exemple de type chlorofluorocarbures et hydrochlorofluorocarbures, qui présentent le désavantage d'endommager la couche d'ozone, ont été remplacés progressivement par des composés non chlorés tels que les hydrofluorocarbures, les fluoroéthers et les fluorooléfines.

[0005] Le fluide réfrigérant le plus couramment utilisé à l'heure actuelle dans les systèmes de climatisation automobile est le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, désigné sous l'appellation « R134a ». Plus récemment, un nouveau réfrigérant, présentant un potentiel de réchauffement planétaire (PRP) réduit, le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, désigné sous l'appellation « HFO-1234yf », a été développé, et est désormais préconisé en Europe du fait de son bas PRP et de ses bonnes performances énergétiques.

[0006] D'autre part, pour lubrifier les pièces mobiles du ou des compresseurs d'un système réfrigérant, tel qu'un dispositif de climatisation, une huile de lubrification doit être ajoutée au niveau du dispositif de climatisation automobile, en particulier au niveau du compresseur. L'huile peut être, d'une manière générale, minérale ou synthétique.

[0007] L'huile de lubrification utilisée au niveau du compresseur de climatisation automobile est amenée à être en contact avec le gaz réfrigérant, ce qui impose des contraintes de miscibilité, de compatibilité et de stabilité chimique du fluide réfrigérant

avec l'huile de lubrification.

- [0008] Plus particulièrement, l'huile de lubrification doit être choisie de manière à ne pas réagir avec le fluide frigorigène ou impacter négativement les propriétés de celui-ci. Ainsi, il est primordial que l'huile de lubrification soit compatible avec le fluide frigorigène mis en œuvre. En particulier, elle doit être chimiquement et thermiquement stable en présence du fluide frigorigène.
- [0009] Également, il est souhaitable que le fluide réfrigérant présente de bonnes propriétés de miscibilité avec l'huile de lubrification, autrement dit que le mélange du fluide réfrigérant avec l'huile de lubrification ne subisse pas de séparation de phase lors de son utilisation au niveau du système de climatisation, c'est-à-dire dans une large de gamme de températures, de préférence allant de -10 °C, en particulier de -20 °C, jusqu'à 10 °C, de préférence jusqu'à 30 °C.
- [0010] De fait, une mauvaise miscibilité du fluide réfrigérant avec l'huile de lubrification peut impacter négativement la durée de vie et l'efficacité du système de climatisation. Par exemple, lorsque le fluide réfrigérant présente une mauvaise miscibilité avec l'huile de lubrification, celle-ci a tendance à être piégée au niveau de l'évaporateur et à ne pas retourner au compresseur, ce qui ne permet pas une lubrification suffisante des pièces du compresseur.
- [0011] Malheureusement, les fluides réfrigérants à base de composés hydrofluorocarbonés, tels que le R134a et/ou le HFO-1234yf, présentent une miscibilité avec les huiles de lubrification, usuellement employées dans les systèmes de climatisation, souvent imparfaite.
- [0012] Par conséquent, il importe de formuler une huile de lubrification, qui présente de bonnes propriétés en termes de stabilité chimique et thermique, de compatibilité et de miscibilité avec les fluides réfrigérants à base de composé(s) hydrofluorocarboné(s), en particulier avec le R134a et/ou le HFO-1234yf.
- [0013] A cet effet, le document EP 2 161 323 au nom d'IDEMITSU propose par exemple des formulations lubrifiantes, compatibles avec des fluides réfrigérants hydrocarbonés fluorés insaturés, tel que le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, à base de polyoxyalkylènes glycols dont les deux extrémités hydroxyles sont coiffées (« double end capped » en terminologie anglo-saxonne), présentant un indice d'hydroxyle inférieur ou égal à 5 mgKOH/g. De tels polyoxyalkylènes glycols sont plus particulièrement choisis parmi le polypropylène glycol diméthyléther, le polyéthylène-polypropylène glycol diméthyléther, le méthyl butyl éther de polyéthylène-polypropylène glycol et le diacétate de polypropylène glycol.
- [0014] On peut encore citer le document EP 2 367 915, au nom de Shrieve Chemical Products, qui propose des huiles lubrifiantes compatibles avec le réfrigérant HFO-1234yf, à base de polyalkylènes glycols « double end capped », de formule  $RX(R^bO)_yR$

°, avec R représentant un substituant en C<sub>14</sub> comprenant un hétérocycle et R<sup>e</sup> représentant un groupe C<sub>3</sub> alkyle.

### **Résumé de l'invention**

- [0015] La présente invention vise précisément à proposer une nouvelle composition lubrifiante, destinée à un système de transfert de chaleur par compression de gaz, en particulier à un compresseur de climatisation, mettant en œuvre un réfrigérant à base de composé(s) fluorocarboné(s), en particulier de type R134a et/ou HFO-1234yf.
- [0016] Plus précisément, les inventeurs ont découvert qu'il est possible d'accéder à une composition lubrifiante, répondant aux impératifs précités des lubrifiants des systèmes réfrigérants, en mettant en œuvre, à titre d'huile de base, un mélange d'au moins deux polyalkylènes glycols spécifiques.
- [0017] Ainsi, la présente invention concerne, selon un premier de ses aspects, une composition lubrifiante, destinée à un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, en particulier à un compresseur d'un système de climatisation automobile, comprenant :
- au moins un premier polyalkylène glycol, noté PAG A, présentant un indice d'hydroxyle strictement supérieur à 50 mgKOH/g et une viscosité cinématique mesurée à 100 °C selon la norme ASTM D445, allant de 5 à 10 mm<sup>2</sup>/s ; et
  - au moins un deuxième polyalkylène glycol, noté PAG B, de viscosité cinématique mesurée à 100 °C selon la norme ASTM D445, allant de 100 à 500 mm<sup>2</sup>/s,
- lesdits polyalkylènes glycols A et B étant présents dans un rapport massique PAG(s) A/PAG(s) B compris entre 60/40 et 99/1.
- [0018] L'invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'une composition lubrifiante, telle que définie ci-dessus, dans un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, en particulier dans un compresseur d'un système de climatisation automobile, en association avec un fluide réfrigérant à base de composés hydrofluorocarbonés, en particulier avec un fluide réfrigérant à base de R134a et/ou HFO-1234yf.
- [0019] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs, en particulier choisis parmi les additifs anti-usure et extrême pression, les antioxydants, les agents d'onctuosité, les capteurs d'acide et les agents anti-mousse.
- [0020] Comme détaillé dans la suite du texte, selon un mode de réalisation particulièrement préféré, une composition lubrifiante selon l'invention comprend en outre au moins un additif antioxydant phénolique.
- [0021] De préférence, une composition lubrifiante selon l'invention comprend en outre au moins un additif anti-usure de type phosphate d'amine.

- [0022] L'indice d'hydroxyle (indice OH) représente la quantité d'hydroxyde de potassium en mg correspondant au nombre de groupes hydroxyles présents dans 1 g de matière. L'indice d'hydroxyle est représentatif de la fonctionnalisation ou non des extrémités hydroxyles du polyalkylène glycol mis en œuvre. Plus particulièrement, les polyalkylènes glycols de type PAG A mis en œuvre selon l'invention, présentant un indice d'hydroxyle strictement supérieur à 50 mgKOH/g, sont typiquement des polyalkylènes glycols présentant une seule extrémité hydroxyle coiffée, plus généralement désignés sous l'appellation « single end capped » en terminologie anglo-saxonne. Autrement dit, les polyalkylènes glycols A selon l'invention présentent au moins une extrémité hydroxyle libre.
- [0023] La mise en œuvre de polyalkylènes glycols de type « single end capped » à titre d'huile de base majoritaire dans une formulation lubrifiante destinée à un système réfrigérant, n'était nullement évidente. De fait, les polyalkylènes glycols présentant les deux extrémités coiffées, autrement dit ne présentant pas de fonction hydroxyle libre (« double end capped » en terminologie anglo-saxonne) sont habituellement préférés aux polyalkylènes glycols « single end capped », en raison de leur stabilité thermique.
- [0024] Contre toute attente, les inventeurs ont montré qu'il est possible, en associant deux polyalkylènes glycols distincts, de préférence mis en œuvre en combinaison avec des additifs spécifiques, en particulier avec au moins un antioxydant phénolique et au moins un additif anti-usure de type phosphate d'amine, d'obtenir une formulation lubrifiante répondant pleinement aux contraintes de lubrification des systèmes réfrigérants, tels que des compresseurs de climatisation, mettant en œuvre des réfrigérants de type R134a et/ou HFO-1234yf.
- [0025] Ainsi, de manière avantageuse, une composition lubrifiante selon l'invention, comprenant une huile de base formée majoritairement du mélange des deux polyalkylènes glycols A et B tels que définis ci-dessus, présente une excellente miscibilité avec un réfrigérant à base de composés de transfert de chaleur hydrofluorocarbonés, en particulier avec un réfrigérant à base de R134a et/ou HFO-1234yf sur une large plage de température. Ces propriétés de miscibilité peuvent être testées selon la norme DIN 51514.
- [0026] Également, une composition lubrifiante selon l'invention présente avantageusement d'excellentes propriétés en termes de stabilité thermique et chimique, en présence d'un fluide frigorigène à base de composés hydrofluorocarbonés, en particulier à base de R134a et/ou HFO-1234yf.
- [0027] Avantageusement, la mise en point d'une formule lubrifiante selon l'invention, présentant une bonne stabilité thermique et une bonne miscibilité avec des réfrigérants à base de R134a et/ou HFO-1234yf, permet de procéder au remplacement des fluides réfrigérants utilisés jusqu'à présent dans les dispositifs de climatisation automobile,

tels que le 1,1-difluoroéthane, sans impacter la lubrification des pièces du compresseur et l'efficacité du système réfrigérant.

- [0028] Enfin, les polyalkylènes glycols présentant une unique extrémité coiffée ayant un coût plus faible que des polyalkylènes glycols présentant les deux extrémités coiffées, la formulation lubrifiante selon l'invention, dans laquelle le ou les premiers polyalkylènes glycols, PAG A, constituent l'huile de base majoritaire, s'avère particulièrement avantageuse en termes de coût de revient.
- [0029] Par ailleurs, la composition lubrifiante selon l'invention présente des propriétés tribologiques satisfaisantes et particulièrement adaptées à sa mise en œuvre pour la lubrification d'un compresseur d'un système de climatisation automobiles. En particulier, la composition lubrifiante selon l'invention présente un bon pouvoir lubrifiant, un bas point d'écoulement, une bonne fluidité à basse température.
- [0030] De préférence, elle présente une viscosité cinématique, mesurée à 40 °C (KV40), selon la norme ASTM D445 (ISO 3104), comprise entre 30 et 60 mm<sup>2</sup>/s, en particulier entre 30 et 55 mm<sup>2</sup>/s et plus particulièrement entre 40 et 50 mm<sup>2</sup>/s.
- [0031] L'invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, une composition de transfert de chaleur, pour un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, en particulier pour un système de climatisation automobile, comprenant :
- une composition lubrifiante telle que définie précédemment ; et
  - un fluide réfrigérant à base de composés hydrofluorocarbonés, en particulier à base de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) et/ou de 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf).
- [0032] En particulier, le fluide réfrigérant considéré selon l'invention peut consister en du R134a, du HFO-1234yf ou un mélange de R134a et de HFO-1234yf.
- [0033] Par « composé de transfert de chaleur », respectivement « fluide de transfert de chaleur », encore appelé « fluide réfrigérant » ou « fluide frigorigène », on entend désigner un composé, respectivement un fluide, susceptible d'absorber de la chaleur en s'évaporant à basse température et à basse pression, et de rejeter de la chaleur en se condensant à haute température et haute pression, dans un circuit de compression de gaz. De manière générale, un fluide de transfert de chaleur peut comprendre un seul, deux, trois ou plus composés de transfert de chaleur.
- [0034] Selon un mode de réalisation particulier, le réfrigérant comprend uniquement comme composé de transfert de chaleur le R134a.
- [0035] Selon un autre mode de réalisation particulier, le réfrigérant comprend uniquement comme composé de transfert de chaleur le HFO-1234yf.
- [0036] Selon une autre variante de réalisation, il s'agit d'un mélange de R134a et de HFO-1234yf.
- [0037] L'invention vise encore l'utilisation d'une composition de transfert de chaleur telle

que définie précédemment dans un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, en particulier pour un système de climatisation automobile.

[0038] Elle concerne également un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, en particulier un système de climatisation automobile, comprenant une composition de transfert de chaleur telle que définie précédemment.

[0039] L'invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, un kit destiné à être mis en œuvre pour un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, comprenant :

- une composition lubrifiante telle que définie précédemment ; et
- un fluide réfrigérant à base de composés hydrofluorocarbonés, en particulier à base de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) et/ou de 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf).

[0040] Le kit peut être plus particulièrement destiné à une installation de climatisation automobile.

[0041] D'autres caractéristiques, variantes et avantages des compositions lubrifiantes selon l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

[0042] Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... », « allant ... à ... » et « variant de ... à ... » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

[0043] Sauf indication contraire, l'expression « comportant un(e) » doit être comprise comme « comprenant au moins un(e) ».

## **Description détaillée**

### **COMPOSITION LUBRIFIANTE**

[0044] Comme indiqué précédemment, une composition lubrifiante selon l'invention, destinée à un système réfrigérant, en particulier à un système de climatisation automobile, comprend une huile de base formée majoritairement d'un mélange d'au moins deux polyalkylènes glycols distincts, notés PAG A et PAG B, en particulier tels que définis ci-dessous.

#### **Polyalkylène glycol A**

[0045] Dans la suite du texte, on désigne sous l'appellation « PAG A », le ou les polyalkylènes glycols mis en œuvre dans une composition lubrifiante selon l'invention, répondant aux critères définis précédemment pour le premier polyalkylène glycol selon l'invention.

[0046] En particulier, par « PAG A », on entend en particulier un unique PAG A ou un mélange de deux ou plus PAG A.

[0047] Le PAG A selon l'invention présente un indice d'hydroxyle strictement supérieur à

50 mgKOH/g, en particulier allant de 52 à 75 mgKOH/g et plus particulièrement de 55 à 70 mgKOH/g.

- [0048] L'indice d'hydroxyle peut être mesurée selon la norme ASTM E1899-08.
- [0049] Le PAG A selon l'invention est plus particulièrement un polyalkylène glycol présentant une seule de ses extrémités hydroxyles coiffée par un groupement (« single end capped » en terminologie anglo-saxonne). Autrement dit, il présente au moins une extrémité hydroxyle libre.
- [0050] Le PAG A selon l'invention se distingue ainsi des polyalkylènes glycols, dits « double end capped », présentant les deux extrémités hydroxyles coiffées.
- [0051] Le groupement hydroxyle peut être par exemple coiffé avec un groupement alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone, en particulier de 1 à 5 atomes de carbone, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que des atomes d'azote, ou encore avec un groupement fluoroalkyle contenant éventuellement des hétéroatomes tels que l'azote. Le groupement hydroxyle terminal peut aussi être coiffé en formant un ester avec un acide carboxylique. L'acide carboxylique peut également être fluoré.
- [0052] De préférence, le groupement terminal d'un PAG A selon l'invention est choisi parmi des groupements alkyles ayant entre 1 et 5 atomes de carbone, de préférence entre 1 et 4 atomes de carbone, tel qu'un groupement méthyle ou butyle.
- [0053] Par ailleurs, le PAG A mis en œuvre selon l'invention présente une viscosité cinématique mesurée à 100 °C (KV100), mesurée selon la norme ASTM D445, allant de 5 à 10 mm<sup>2</sup>/s.
- [0054] De préférence, il présente une viscosité cinématique mesurée à 100 °C selon la norme ASTM D445, comprise entre 6 et 9 mm<sup>2</sup>/s.
- [0055] Le PAG A selon l'invention peut être formé d'unités oxyalkylènes contenant chacune de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone. Il peut s'agir d'un homopolymère ou d'un copolymère de 2, 3 ou plus de 3 groupes choisis parmi les groupes oxyéthylène, oxypropylène, oxybutylène, oxypentylène et les combinaisons de ceux-ci.
- [0056] De préférence, le PAG A comprend au moins des unités oxypropylène.
- [0057] Plus particulièrement, il est formé de préférence d'au moins 50 % massique d'unités oxypropylène (OP), en particulier d'au moins 75 % massique d'unités oxypropylène, voire d'au moins 95 % massique d'unités oxypropylène.
- [0058] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le PAG A est un copolymère d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène.
- [0059] Il s'agit de préférence d'un copolymère d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène, présentant un ratio massique unités oxypropylène (OP)/unités oxyéthylène (OE) supérieur ou égal à 1 :1, en particulier compris entre 2 :1 et 10 :1.

- [0060] Le PAG A mis en œuvre selon l'invention peut être préparé par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, en particulier de 2 à 4 atomes de carbone.
- [0061] La synthèse d'un PAG A selon l'invention met plus particulièrement en œuvre un initiateur de type alcool monovalent possédant de 1 à 10 atomes de carbone, en particulier du méthanol ou du butanol, afin d'obtenir un polyoxyalkylène glycol présentant un groupement éther à l'une de ses extrémités et une extrémité hydroxyle libre.
- [0062] L'homme du métier est à même d'ajuster les conditions opératoires de synthèse du polyalkylène glycol, afin d'obtenir le « single end capped » PAG souhaité, en particulier présentant un indice d'hydroxyle tel que défini ci-dessus.
- [0063] De préférence, un PAG A selon l'invention présente une masse moléculaire en poids allant de 300 à 2000 g/mol, en particulier comprise entre 800 et 1500 g/mol.
- [0064] La masse moléculaire en poids peut être mesurée par chromatographie à Perméation de Gel (GPC).
- [0065] Le point éclair du PAG A est de préférence supérieur ou égale à 160 °C, en particulier supérieur ou égale à 190 °C.
- [0066] Le point éclair peut être mesuré par la norme ISO 2592.
- [0067] De préférence, le PAG A mis en œuvre pour former une composition lubrifiante selon l'invention présente une teneur en eau inférieure ou égale à 700 ppm en poids.
- [0068] Des PAG A, satisfaisant les critères précités et pouvant être mis en œuvre dans une composition lubrifiante selon l'invention, peuvent être disponibles dans le commerce, par exemples les huiles commercialisées sous les références Konlube® RF 240 YF, Konlube® RF 232 YF et Géolube® PAG A 01930.
- [0069] L'huile commercialisée sous la référence Konlube® RF 232 YF est particulièrement appropriée.
- [0070] Le ou les polyalkylènes glycols A peuvent être mis en œuvre à raison de 60 % à 99 % en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, en particulier de 70 à 99 % en masse et plus préférentiellement de 80 à 98 % en masse, encore plus préférentiellement de 85 à 95 % en masse.
- [0071] Le ou les polyalkylènes glycols A selon l'invention représentent de préférence plus de 70 % massique, en particulier plus de 75 % massique, de la masse totale des huiles de base présentes dans la composition lubrifiante selon l'invention.

### **Polyalkylène(s) glycol(s) B**

- [0072] De même que pour le ou les polyalkylènes glycols A, on entend sous l'appellation « PAG B », un ou plusieurs polyalkylènes glycols mis en œuvre dans une composition lubrifiante selon l'invention, répondant aux critères définis précédemment pour le deuxième polyalkylène glycol selon l'invention.

- [0073] Le PAG B mis en œuvre selon l'invention se distingue d'un PAG A tel que décrit précédemment, notamment en ce qu'il présente une viscosité cinématique KV100 plus élevée que celle d'un PAG A.
- [0074] En particulier, le PAG B présente une viscosité cinématique mesurée à 100 °C (KV100), selon la norme ASTM D445, supérieure ou égale à 100 mm<sup>2</sup>/s et inférieure ou égale à 500 mm<sup>2</sup>/s.
- [0075] De préférence, la viscosité cinématique KV100 d'un PAG B mis en œuvre selon l'invention est comprise entre 120 et 300 mm<sup>2</sup>/s, et plus particulièrement entre 140 et 200 mm<sup>2</sup>/s, voire entre 150 et 190 mm<sup>2</sup>/s.
- [0076] Le PAG B mis en œuvre selon l'invention est plus particulièrement obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, en particulier de 2 à 4 atomes de carbone.
- [0077] De préférence, le PAG B comprend 50 % ou moins de 50 % massique d'unités oxypropylène.
- [0078] De préférence, il s'agit d'un copolymère d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène, en particulier formé d'au moins 50 % massique d'unités oxyéthylènes, et plus particulièrement présentant un ratio massique unités oxypropylène (OP)/unités oxyéthylène (OE) allant de 2 :8 à 1 :1, notamment de 4 :6 à 1 :1.
- [0079] Le PAG B peut présenter une seule (« single end capped » en terminologie anglo-saxonne) ou deux (« double end capped » en terminologie anglo-saxonne) extrémités hydroxyles coiffées.
- [0080] Comme décrit précédemment, le groupement hydroxyle peut être coiffé avec un groupement alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que des atomes d'azote, un groupement fluoroalkyle contenant des hétéroatomes, tels que l'azote.
- [0081] Selon un mode de réalisation particulier, le PAG B est un polyalkylène glycol « double end capped ».
- [0082] Lorsque les deux extrémités hydroxyles du polyalkylène glycol sont coiffées, on peut utiliser le même groupement extrémal ou une combinaison de deux groupements distincts.
- [0083] Le PAG B peut être synthétisé selon des méthodes connues de l'homme du métier. De préférence, il peut être obtenu par polymérisation à partir d'un initiateur de type diol ou autres.
- [0084] De préférence, un PAG B selon l'invention présente une masse moléculaire en poids  $M_w$  supérieure ou égale à 4000 g/mol, en particulier supérieure ou égale à 5000 g/mol et plus particulièrement comprise entre 5000 et 15000 g/mol.
- [0085] Le point éclair du PAG B est de préférence supérieur ou égale à 200 °C.
- [0086] Des PAG B, satisfaisant les critères précités et pouvant être mis en œuvre dans une

composition lubrifiante selon l'invention, peuvent être disponibles dans le commerce. On peut citer par exemples les huiles commercialisées sous les références Synalox® 40D700, Bréox® 50A1000, Bréox® 60W1000, Emkarox® VG 1050W.

- [0087] L'huile commercialisée sous la référence Synalox® 40D700 est particulièrement appropriée.
- [0088] Le ou les polyalkylènes glycols B peuvent être mis en œuvre à raison de 1 % à 30 % en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, en particulier de 1 à 15 % en masse et plus préférentiellement de 3 à 10 % en masse.
- [0089] Les polyalkylènes A et B présentent d'excellentes propriétés de miscibilité entre eux.
- [0090] De préférence, les polyalkylènes glycols A et B sont mis en œuvre dans une composition lubrifiante selon l'invention dans un rapport massique PAG A/PAG B allant de 60/10 à 99/1, en particulier de 70/30 à 98/2 et plus préférentiellement de 85/15 à 95/5.
- [0091] La composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre éventuellement une ou plusieurs huiles de base annexes, en quantités minoritaires par rapport aux PAG A et B.
- [0092] Ainsi, de préférence, le mélange des polyalkylènes glycols A et B représente plus de 95 % massique, en particulier plus de 98 % massique, de la masse totale des huiles de base d'une composition lubrifiante.
- [0093] Selon un mode de réalisation particulièrement préférées, une composition lubrifiante selon l'invention est exempte d'huile de base autre que lesdits polyalkylènes glycols A et B selon l'invention.

### **Composition lubrifiante**

- [0094] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le mélange desdits polyalkylènes glycols A et B représente plus de 70 % massique, en particulier plus de 80 % massique, notamment plus de 90 % et en particulier plus de 95 % massique, de la masse totale de la composition lubrifiante selon l'invention.
- [0095] Une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut comprendre, outre lesdits polyalkylène glycols A et B selon l'invention, un ou plusieurs additifs.
- [0096] Les additifs peuvent être notamment choisis parmi les additifs anti-usure et extrême pression, les agents d'onctuosité, les antioxydants, les capteurs d'acidité et les agents anti-mousse.
- [0097] Additifs anti-usure/extrême pression
- [0098] De manière avantageuse, une composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un additif anti-usure ou extrême pression.
- [0099] A titre d'additifs anti-usure et extrême pression, on peut citer les agents à base de phosphore, tels que les phosphates, les acides phosphoriques, les phosphites, les phosphites acides et leurs sels d'amine.

[0100] Parmi les additifs extrême pression et anti-usure à base de phosphore, on peut notamment citer les esters de phosphate tels que le phosphate de tricrésyle, le phosphate de trithiophényle, le phosphite de tris(nonylphényle), le dioleilhydrogène phosphite, le phosphite de 2-éthylhexyldiphényle, etc.

[0101] Les additifs extrême pression peuvent encore être des sels métalliques d'acide carboxylique, en particulier des sels métalliques d'acides carboxyliques ayant de 3 à 60 atomes de carbone, en particulier de 3 à 30 atomes de carbones et plus particulièrement de 12 à 30 atomes de carbone. Il peut encore s'agir de de sels métalliques de dimères et trimères d'acides aliphatiques, et d'acides dicarboxyliques ayant de 3 à 30 atomes de carbone.

[0102] Le sel métallique peut être plus particulièrement un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux, en particulier de métal alcalin.

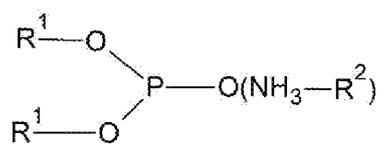
[0103] D'autres additifs extrême pression sont encore envisageables, tels que les additifs extrême pression à base de soufre, comme par exemple les graisses sulfurées, les acides aliphatiques sulfurés, les esters sulfurés, les oléfines sulfurées, les dihydrocarvyle polysulfides, les thiocarbamates, les thioterpènes et les thiodipropionates de dialkyle.

[0104] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'additif anti-usure/extrême pression est un additif phosphaté.

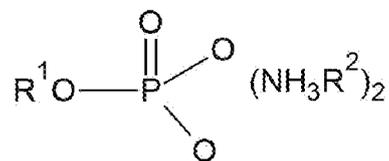
[0105] De préférence, la composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un additif anti-usure/extrême pression choisi parmi les phosphates d'amine.

[0106] Les phosphates d'amine peuvent être plus particulièrement des phosphates d'amine d'alkyle en C<sub>10</sub> à C<sub>18</sub> de formule :

[0107] [Chem.1]



[0108] [Chem.2]



[0109] où R<sup>1</sup> est un alkyl en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> et R<sup>2</sup> est un alkyl en C<sub>10</sub> à C<sub>18</sub>.

[0110] De tels phosphates d'amine sont par exemple commercialisés sous la référence VANLUB® 672 par la Société Vanderbilt ou IRGALUBE® 349 par la Société BASF.

[0111] Les inventeurs ont découvert que la mise en œuvre d'un additif anti-usure de type phosphate d'amine permet, comparativement à d'autres additifs anti-usure/extrême-pression phosphorés tels que des esters phosphate, d'améliorer de

manière significative la stabilité thermique de la composition lubrifiante en présence du fluide réfrigérant mis en œuvre à une température de l'ordre de 175 °C.

- [0112] Le ou les additifs anti-usure et extrême-pression, de préférence de type phosphate d'amine, peuvent être mis en œuvre à raison de 0,001 à 3 % massique, par rapport à la masse totale de la composition, de préférence de 0,005 à 1 % massique et plus particulièrement de 0,05 à 0,5 % massique.
- [0113] Additifs anti-oxydant
- [0114] De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un additif antioxydant.
- [0115] Les additifs antioxydants peuvent être par exemple des additifs antioxydants phénoliques ou des additifs antioxydants à base d'amine, tels que le phényl- $\alpha$ -naphthylamine ou le N,N'-diphényl-p-phénylènediamine.
- [0116] De préférence, la composition lubrifiante comprend au moins un additif antioxydant phénolique.
- [0117] Les antioxydants phénoliques peuvent être plus particulièrement choisis parmi le 2,6-di-tert-butylphénol (tel que commercialisé sous la référence Irganox® 140 par Ciba-Geigy Corporation), le 2,2'-méthylène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol), le 1,6-hexaméthylène-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) (tel que commercialisé sous la référence Irganox® L109 par Ciba-Geigy Corporation), les esters d'isoalkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> et de l'acide 3,5-bis(1,1-diméthyléthyl)-4-hydroxyphényl)méthyl)thio)acétique (tels que commercialisés sous la référence Irganox® L118 par Ciba-Geigy Corporation), les esters d'alkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub> et de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamic (tels que commercialisés sous la référence Irganox® L135 par Ciba-Geigy Corporation), le tétrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propionyloxyméthyl)méthane (tel que commercialisé sous la référence Irganox® 1010 par Ciba-Geigy Corporation), le thio-diéthylène bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (tel que commercialisé sous la référence Irganox® 1035 par Ciba-Geigy Corporation), le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate d'octadécyle (par exemple, commercialisé sous la référence Irganox® 1076 par Ciba-Geigy Corporation) et la 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone.
- [0118] De préférence, les antioxydants phénoliques sont choisis parmi les esters d'alkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub> et de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamic, par exemple disponibles commercialement sous la référence Irganox® L135 de Ciba-Geigy Corporation.
- [0119] Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre le ou lesdits additifs antioxydants, de préférence de type phénolique, à raison de 0,01 à 5 % massique, par rapport à la masse totale de ladite composition, de préférence de 0,05 à 3 % massique

et plus particulièrement de 0,1 à 1 % massique.

[0120] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, une composition lubrifiante selon l'invention comprend ainsi, outre lesdits polyalkylène glycols A et B, en particulier tels que décrits précédemment :

- au moins un additif anti-usure/extrême pression de type phosphate d'amine ; et/ou
- au moins un antioxydant phénolique, en particulier de type ester d'alkyle en C7 à C9 et d'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamic.

[0121] De manière particulièrement avantageuse, les inventeurs ont constaté que la présence combinée d'au moins un additif anti-usure/extrême pression de type phosphate d'amine et d'au moins un antioxydant phénolique, en sus de la combinaison des polyalkylènes glycols A et B selon l'invention, permet d'optimiser la stabilité thermique de la composition lubrifiante selon l'invention. Une telle composition présente avantageusement une viscosité stable et une absence de dégradation (oxydation) chimique, à des températures élevées de l'ordre de 175°C.

[0122] Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition lubrifiante selon l'invention comprend, voire consiste en :

- de 75 à 99 % massique d'au moins un polyalkylène glycol A tels que défini précédemment ;
- de 1 à 15 % massique d'au moins un polyalkylène glycol B tel que défini précédemment ;
- éventuellement de 0,001 à 1 % massique d'au moins un additif anti-usure/extrême pression de type phosphate d'amine ; et
- éventuellement de 0,05 à 3 % massique d'au moins un antioxydant phénolique, la somme des constituants étant égale à 100 %, et les pourcentages étant exprimés par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

[0123] Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante selon l'invention comprend, voire consiste en :

- de 75 à 98,5 % massique d'au moins un polyalkylène glycol A tels que défini précédemment ;
- de 1 à 15 % massique d'au moins un polyalkylène glycol B tel que défini précédemment ;
- de 0,001 à 1 % massique d'au moins un additif anti-usure/extrême pression de type phosphate d'amine ; et
- de 0,05 à 3 % massique d'au moins un antioxydant phénolique, la somme des constituants étant égale à 100 %, et les pourcentages étant exprimés par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

[0124] D'autres additifs peuvent être éventuellement présents dans la composition lubrifiante selon l'invention.

- [0125] En particulier, elle peut comprendre un ou plusieurs additifs de lubrifiante ou additifs d'onctuosité, comme par exemple choisi parmi les acides monocarboxyliques aliphatiques saturés et insaturés tels que l'acide stéarique et l'acide oléique, les acides aliphatiques polymérisés tels que les acides dimères et les acides dimères hydrogénés, les acides hydroxyaliphatiques tels que l'acide ricinoléique et l'acide 12-hydroxystéarique, les alcools monohydriques aliphatiques saturés et insaturés tels que l'alcool laurylique et l'alcool oléylique ; les monoamines aliphatiques saturés et insaturés tels que la stéarylamine et l'oleylamine ; les amides d'acide monocarboxylique aliphatique saturé et insaturé tels que l'amide d'acide laurique et l'amide d'acide oléique, et les esters partiels d'alcool polyhydriques tels que la glycérine et le sorbitol, et les acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ou insaturés.
- [0126] Le ou les additifs de lubrifiante ou additifs d'onctuosité peuvent être présents à raison de 0,01 à 10 % massique, en particulier de 0,1 à 5 % massique par rapport à la masse totale de ladite composition.
- [0127] Selon un mode de réalisation particulier, une composition lubrifiante selon l'invention peut encore comprendre un ou plusieurs composés « capteurs d'acide », comme par exemple choisis parmi les éthers de glycidyle et de phényle, les éthers d'alkyle et de glycidyle, les éther d'alkylène glycol et de glycidyle, les esters de phényle et de glycidyle, les esters d'alkényle et de glycidyle, le cyclohexène oxyde, l' $\alpha$ -oléfinoxyde et les composés époxy tels que l'huile de soja époxydée.
- [0128] De préférence, les additifs « capteurs d'acide » peuvent être choisis parmi les éthers de phényle et de glycidyle, les éthers d'alkyle et de glycidyle, les éthers d'alkylène glycols et de glycidyle, le glycidyl-2,2-diméthyl octanoate, le glycidyl benzoate, le glycidyl-tert-butyl benzoate, le glycidyl acrylate, le glycidyl méthacrylate, le cyclohexène oxyde, et l' $\alpha$ -oléfinoxyde.
- [0129] Chacun des groupes alkyles de l'éther d'alkyle et de glycidyle et le groupe alkylène d'un éther d'alkylène glycol et de glycidyle peut être ramifié, et présente typiquement de 3 à 30 atomes de carbone, de préférence de 4 à 24 et plus particulièrement de 6 à 16 atomes de carbone. Quant à l' $\alpha$ -oléfinoxyde, elle peut présenter plus particulièrement de 4 à 50 atomes de carbone, en particulier de 4 à 24 et plus particulièrement de 6 à 16 atomes de carbone.
- [0130] Le ou lesdits composés « capteurs d'acide » peuvent être présents à raison de 0,005 à 5 % massique, en particulier de 0,05 à 3 % massique, par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante.
- [0131] Une composition lubrifiante selon l'invention peut encore comprendre un ou plusieurs additifs anti-mousse, comme par exemple une huile siliconée, ou une huile siliconée fluorée.
- [0132] Il est entendu que d'autres additifs connus de l'homme du métier peuvent encore être

présents dans une composition lubrifiante selon l'invention, par exemple des désactivateurs de cuivre tel que le N-[N,N'-dialkyl aminométhyl]triazole.

- [0133] De manière avantageuse, une composition lubrifiante selon l'invention présente une viscosité cinématique, mesurée à 40 °C (KV40), selon la norme ASTM D445 (ISO 3104) comprise entre 30 et 60 mm<sup>2</sup>/s, en particulier entre 35 et 60 mm<sup>2</sup>/s et plus particulièrement entre 40 et 50 mm<sup>2</sup>/s.
- [0134] La viscosité cinématique, mesurée à 100 °C (KV100), selon la norme ASTM D445 (ISO 3104), d'une composition lubrifiante selon l'invention peut être avantageusement comprise entre 5 et 10 mm<sup>2</sup>/s, en particulier entre 8 et 10 mm<sup>2</sup>/s.
- [0135] De préférence, une composition lubrifiante selon l'invention présente un indice d'hydroxyle strictement supérieur à 40 mg KOH/g, en particulier compris entre 45 et 70 mgKOH/g.
- [0136] Elle présente de préférence un indice d'acide, mesurée selon la norme ISO 6618, compris entre 0,02 mgKOH/g et 0,2 mgKOH/g, de préférence inférieur à 0,1 mgKOH/g.
- [0137] De préférence, la teneur en eau de la composition lubrifiante selon l'invention est strictement inférieure à 700 ppm en poids.
- [0138] Par ailleurs, elle présente avantageusement un point éclair strictement supérieur à 200 °C.

### **Utilisation dans un système réfrigérant**

- [0139] Comme évoqué précédemment, une composition lubrifiante selon l'invention s'avère particulièrement adaptée pour son utilisation en association avec un fluide réfrigérant, dans un système réfrigérant, en particulier dans un système de climatisation automobile.
- [0140] L'invention concerne ainsi, selon un autre de ses aspects, une composition de transfert de chaleur, pour un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, en particulier pour un système de climatisation automobile, comprenant :
- une composition lubrifiante telle que définie précédemment ; et
  - un fluide réfrigérant à base de composés hydrofluorocarbonés, en particulier à base de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) et/ou de 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf).
- [0141] Elle vise encore l'utilisation d'une telle composition de transfert de chaleur dans un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, tel qu'un gaz réfrigérant.
- [0142] La proportion de composition lubrifiante devant être utilisée en combinaison avec le fluide réfrigérant dépend du type d'installation concernée. En effet, la quantité totale d'huile de lubrification dans l'installation dépend principalement de la nature du compresseur, tandis que la quantité totale de fluide réfrigérant dans l'installation dépend

principalement des échangeurs et de la tuyauterie.

- [0143] D'une manière générale, la proportion de fluide réfrigérant par rapport à la composition lubrifiante est comprise entre 99/1 et 1/99, en particulier entre 95/5 et 5/95.
- [0144] Le fluide réfrigérant est plus particulièrement à base de composés de transfert de chaleur choisis parmi les composés hydrofluorocarbonés saturés ou insaturés, et leurs mélanges.
- [0145] Le fluide réfrigérant peut être binaire (consistant en deux composés de transfert de chaleur) ou ternaire (consistant en trois composés de transfert de chaleur) ou quaternaires (consistant en quatre composés de transfert de chaleur).
- [0146] Les composés hydrofluorocarbonés répondent d'une manière générale à la formule (A) suivante :
- [0147] [Chem 3]  $C_pF_rH_s$  (A)
- [0148] dans laquelle :
- p représente un entier compris entre 2 et 6 ;
- r représente un entier compris entre 1 et 12 ; et
- s représente un entier compris entre 0 et 11.
- [0149] Les composés hydrofluorocarbonés insaturés peuvent être plus particulièrement choisis parmi les isomères du pentafluoropropène, en particulier le 3,3,3-trifluoropropène, le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène et le 2,3,3,3-tétrafluoropropène.
- [0150] Selon un mode de réalisation particulier, le fluide réfrigérant comprend, voire est formée, du 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf).
- [0151] Les composés hydrofluorocarbonés saturés peuvent être plus particulièrement choisis parmi les composés fluorés d'alcane comprenant de 1 à 4 atomes de carbones, de préférence de méthane ou d'éthane, tels que le trifluorométhane, le difluorométhane, le 1,1-difluoroéthane, le 1,1,1-trifluoroéthane, le 1,1,2-trifluoroéthane, le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, le 1,1,2,2-tétrafluoroéthane et le 1,1,1,2,2,-pentafluoroéthane.
- [0152] Selon un mode de réalisation particulier, le fluide réfrigérant comprend, voire est formé, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a).
- [0153] Le fluide réfrigérant considéré selon l'invention peut encore comprendre un ou plusieurs composés de transfert de chaleur supplémentaires, par exemple choisis parmi les hydrocarbures, les hydrofluorocarbures, les éthers, les hydrofluoroéthers et les fluorooléfines.
- [0154] Selon une variante de réalisation particulièrement préférée, le fluide réfrigérant est formé à plus de 90 % massique, notamment à plus de 95 % massique et plus particulièrement à plus de 99 % massique, de composés hydrofluorocarbonés saturés et/ou insaturés, en particulier tels que définis précédemment.

- [0155] De préférence, le fluide réfrigérant est à base de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a), de 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf) ou d'un mélange de R134a et HFO-1234yf.
- [0156] En particulier, le fluide réfrigérant considéré selon l'invention peut consister en du R134a, du HFO-1234yf ou un mélange de R134a et de HFO-1234yf.
- [0157] Une composition lubrifiante selon l'invention est plus particulièrement destinée à être mise en œuvre, avec un réfrigérant à base de R134a et/ou HFO-1234yf, au niveau d'une installation comprenant un circuit de compression de vapeur.
- [0158] Typiquement, le circuit de compression de vapeur comprend au moins un évaporateur, un compresseur, un condenseur et un détendeur, ainsi que des lignes de transport de fluide entre ces éléments. L'évaporateur et le condenseur comprennent un échangeur de chaleur permettant un échange de chaleur entre le fluide de transfert de chaleur et un autre fluide ou corps.
- [0159] Le circuit de compression de vapeur fonctionne selon un cycle classique de compression de gaz. Le cycle comprend le changement d'état du fluide de transfert de chaleur d'une phase liquide (ou diphasique liquide/gazeuse) vers une phase gazeuse à une pression relativement faible, puis la compression du fluide en phase gazeuse jusqu'à une pression relativement élevée, le changement d'état (condensation) du fluide de transfert de chaleur de la phase gazeuse vers la phase liquide à une pression relativement élevée, et la réduction de la pression pour recommencer le cycle.
- [0160] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition lubrifiante selon l'invention est destinée à un dispositif de climatisation, et plus particulièrement à un dispositif de climatisation automobile.
- [0161] De préférence, elle est destinée à un compresseur de climatisation automobile, en particulier pour un compresseur à plateaux oscillants ou un compresseur électrique à spirales.
- [0162] Ainsi, selon encore un autre de ses aspects, l'invention concerne un compresseur d'un système de climatisation automobile mettant en œuvre une composition lubrifiante selon l'invention.
- [0163] Le compresseur peut être entraîné par un moteur électrique ou thermique ou par une turbine à gaz (par exemple, alimentée par les gaz d'échappement d'un véhicule), ou par engrenage.
- [0164] L'invention va maintenant être décrite au moyen de l'exemple suivant, donné à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

### **Exemples**

- [0165] Préparation de la composition
- [0166] Une composition lubrifiante conforme à l'invention a été préparée par simple

mélange, à température ambiante, des composants suivants, dans les proportions massiques indiquées dans le tableau 1 suivant.

[0167] [Tableaux1]

<b>Composant</b>	<b>Formule lubrifiante (% massique)</b>
PAG A	91,7
PAG B	8
Antioxydant	0,2
Anti-usure	0,1

[0168] Le PAG A mis en œuvre est un copolymère d'oxyde de propylène-oxyde d'éthylène, formé à plus de 97 % massique d'oxyde de propylène (KV100 = 7,98 mm<sup>2</sup>/s ; KV40 = 39,95 mm<sup>2</sup>/s, indice d'hydroxyle (ASTM E1899-08) = 61,4 mgKOH/g).

[0169] Les PAG B est un copolymère d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène (OP/OE 4/6 massique) (KV100 = 178 mm<sup>2</sup>/s, KV40 = 1050 mm<sup>2</sup>/s, indice d'hydroxyle = 59,6 mgKOH/g).

[0170] L'agent antioxydant est un composé phénolique.

[0171] L'agent anti-usure/extrême-pression est une amine phosphate.

[0172] Les caractéristiques de la composition ainsi préparée sont présentées dans le tableau 2 suivant.

[0173] [Tableaux2]

<b>Caractéristique</b>	<b>Norme de mesure</b>	
KV40 (mm <sup>2</sup> /s)	ISO 3104 (ASTM D445)	49,65
KV100 (mm <sup>2</sup> /s)	ISO 3104 (ASTM D445)	9,82
Indice d'acide (mgKOH/g)	ISO 6618	0,08

## Revendications

- [Revendication 1] Composition lubrifiante, destinée à un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, en particulier à un compresseur d'un système de climatisation automobile, comprenant :
- au moins un premier polyalkylène glycol, noté PAG A, présentant un indice d'hydroxyle strictement supérieur à 50 mgKOH/g et une viscosité cinématique mesurée à 100 °C selon la norme ASTM D445, allant de 5 à 10 mm<sup>2</sup>/s ; et
  - au moins un deuxième polyalkylène glycol, noté PAG B, de viscosité cinématique mesurée à 100 °C selon la norme ASTM D445, allant de 100 à 500 mm<sup>2</sup>/s,
- lesdits polyalkylènes glycols A et B étant présents dans un rapport massique PAG(s) A/PAG(s) B compris entre 60/40 et 99/1.
- [Revendication 2] Composition lubrifiante selon la revendication précédente, dans laquelle ledit PAG A présentent une viscosité cinématique, mesurée à 100 °C selon la norme ASTM D445, comprise entre 6 et 9 mm<sup>2</sup>/s.
- [Revendication 3] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit PAG A comprend au moins des unités oxypropylène, en particulier est formé d'au moins 50 % massique, de préférence d'au moins 75 % massique et plus préférentiellement d'au moins 95% massique, d'unités oxypropylène.
- [Revendication 4] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit PAG A est un copolymère d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène, en particulier présentant un ratio massique unités oxypropylène/unités oxyéthylène supérieur ou égal à 1 :1, de préférence compris entre 2 :1 et 10 :1.
- [Revendication 5] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit PAG A présente une seule de ses extrémités hydroxyles coiffée par un groupement alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbones et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que des atomes d'azote, ou avec un groupement fluoroalkyle contenant éventuellement des hétéroatomes tels que l'azote, de préférence par un groupement alkyle ayant entre 1 et 5 atomes de carbone, en particulier entre 1 et 4 atomes carbone.
- [Revendication 6] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou lesdits PAG A représentent de 60 à 99 % en masse, en particulier de 70 à 99 % en masse, de préférence de 80 à 98

- % en masse, plus préférentiellement de 85 à 95 % en masse, par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante.
- [Revendication 7] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit PAG B présente une viscosité cinématique mesurée à 100 °C, selon la norme ASTM D445 comprise entre 120 et 300 mm<sup>2</sup>/s, plus particulièrement entre 140 et 200 mm<sup>2</sup>/s, de préférence entre 150 et 190 mm<sup>2</sup>/s.
- [Revendication 8] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit PAG B est un copolymère d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène, en particulier formé d'au moins 50 % massique d'unités oxyéthylène, en particulier présentant un ratio molaire unités oxypropylène/unités oxyéthylène allant de 2 :8 à 1 :1.
- [Revendication 9] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou lesdits PAG B représentent de 1 % à 30 % en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, en particulier de 1 à 15 % en masse et plus préférentiellement de 3 à 10 % en masse.
- [Revendication 10] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle lesdits polyalkylènes glycols A et B représentent plus de 70 % massique, en particulier plus de 80 % massique, notamment plus de 90 % et en particulier plus de 95 % massique, de la masse totale de ladite composition.
- [Revendication 11] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition comprenant en outre au moins un additif anti-usure/extrême pression de type phosphate d'amine, en particulier en une teneur allant de 0,001 à 3 % massique, de préférence de 0,005 à 1 % massique et plus particulièrement de 0,05 à 0,5 % massique.
- [Revendication 12] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition comprenant en outre au moins un additif antioxydant phénolique, en particulier en une teneur comprise entre 0,01 et 5 % massique, par rapport à la masse totale de ladite composition, de préférence entre 0,05 et 3 % massique et plus particulièrement entre 0,1 et 1 % massique.
- [Revendication 13] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition comprenant, voire consistant en :
- de 75 à 99 % massique d'au moins un polyalkylène glycol A, en particulier tel que défini selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 ;

- de 1 à 15 % massique d'au moins un polyalkylène glycol B, en particulier tel que défini selon l'une quelconque des revendications 7 et 8 ;
- éventuellement de 0,001 à 1 % massique d'au moins un additif anti-usure/extrême pression de type phosphate d'amine ; et
- éventuellement de 0,05 à 3 % massique d'au moins un antioxydant phénolique

la somme des constituants étant égale à 100 %, et les pourcentages étant exprimés par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

- [Revendication 14] Utilisation d'une composition lubrifiante, telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, en particulier dans un compresseur d'un système de climatisation automobile, en association avec un fluide réfrigérant à base de composés hydrofluorocarbonés, en particulier avec un fluide réfrigérant à base de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et/ou 2,3,3,3-tétrafluoropropène.
- [Revendication 15] Compresseur d'un système de climatisation automobile mettant en œuvre une composition lubrifiante telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
- [Revendication 16] Composition de transfert de chaleur, pour un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, en particulier pour un système de climatisation automobile, comprenant :
- une composition lubrifiante telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ; et
  - un fluide réfrigérant à base de composés hydrofluorocarbonés, en particulier à base de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et/ou de 2,3,3,3-tétrafluoropropène.
- [Revendication 17] Utilisation d'une composition de transfert de chaleur telle que définie en revendication 16 dans un système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, en particulier pour un système de climatisation automobile.
- [Revendication 18] Système réfrigérant comprenant un circuit de compression de gaz, ledit système réfrigérant comprenant une composition de transfert de chaleur telle que définie en revendication 16, ledit système réfrigérant étant en particulier un système de climatisation automobile.

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2017/335232 A1 (KANEKO MASATO [JP])  
23 novembre 2017 (2017-11-23)

EP 0 421 765 A1 (TONEN CORP [JP])  
10 avril 1991 (1991-04-10)

WO 89/03866 A1 (ALLIED SIGNAL INC [US])  
5 mai 1989 (1989-05-05)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT