



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

(11) PI 1007257-8 B1

(22) Data do Depósito: 21/01/2010

(45) Data de Concessão: 19/06/2018



(54) Título: "COMPOSIÇÃO DE POLIOL ÉSTER, PROCESSO PARA PRODUZIR A REFERIDA COMPOSIÇÃO E FLUIDO DE TRABALHO"

(51) Int.Cl.: C10M 105/38; C10M 107/32; C10M 171/00

(30) Prioridade Unionista: 09/07/2009 US 61/224,257, 26/01/2009 US 61/147,182

(73) Titular(es): CHEMTURA CORPORATION

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

COMPOSIÇÃO DE POLIOL ÉSTER, PROCESSO PARA PRODUZIR A REFERIDA COMPOSIÇÃO E FLUIDO DE TRABALHO

Campo da invenção

[0001] Esta invenção se refere à produção de lubrificantes de poliol éster e ao uso dos ésteres poliol resultantes em fluidos de trabalho para sistemas de refrigeração e condicionamento de ar.

Fundamentos da invenção

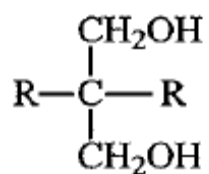
[0002] Poliol ésteres (POEs) são bem conhecidos na técnica como lubrificantes para sistemas de refrigeração do tipo deslocamento. POEs comerciais comumente usados são derivados da reação de um poliol (um álcool contendo 2 ou mais grupos OH) com um ou mais ácidos carboxílicos monofuncionais. Tais poliol ésteres são especialmente adequados para uso em sistemas utilizando refrigerantes de hidrofluorcarboneto (HFCs), como R-134a e moléculas relacionadas, porque sua natureza polar fornecer miscibilidade melhorada com o refrigerante em comparação a outros lubrificantes como óleos minerais, poli-alfa-olefinas ou aromáticos alquilados. Um exemplo de tal lubrificante de poliol éster é divulgado na Patente N° U.S. 6.221.272.

[0003] Dipentaeritritol (DiPE) é um ingrediente poliol importante na fabricação de poliol ésteres *premium* para uso como lubrificantes de refrigeração. No entanto, o fornecimento de DiPE é altamente dependente da demanda de monopentaeritritol (PE) uma vez que DiPE é um derivado fracional de fabricação de PE. Em certas vezes, a demanda de PE cai e o fornecimento de DiPE é muito limitado ou não-existente. Há, portanto, uma necessidade em identificar formas de produzir a composição e desempenho de poliol ésteres derivados de DiPE sem usar ingredientes caros e possivelmente indisponíveis.

[0004] De acordo com a presente invenção, uma composição de poliol éster foi desenvolvida como sendo produzida a partir de PE como o material de partida de poliol, mas que tem composição e propriedades

semelhantes às do poliol éster derivado de DiPE. Além disso, controlando a composição da mistura de ácido carboxílico usada para reagir com o PE, é possível produzir composições de éster em uma faixa de valores de viscosidade cinemática, mas todos tendo um alto índice de viscosidade.

[0005] A Patente N° U.S. 3.670.013 divulga um processo para fazer um produto poli(neopentilpoliol) parcialmente esterificado, que compreende introduzir material neopentil poliol, material de ácido monocarboxílico alifático e uma quantidade catalítica de material catalisador ácido em uma zona de reação, através da qual uma mistura da reação é formada, o referido material neopentil poliol consistindo essencialmente de pelo menos um neopentil poliol representado pela fórmula estrutural:



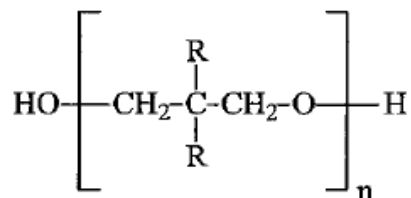
em que cada R é independentemente selecionado do grupo que consiste de CH₃, C₂H₅ e CH₂OH, o referido material de ácido monocarboxílico alifático consistindo essencialmente de pelo menos um ácido monocarboxílico de hidrocarboneto alifático, e o referido material catalisador ácido consistindo essencialmente de pelo menos um catalisador de esterificação ácido, em que a concentração inicial de tal material de ácido monocarboxílico alifático em tal mistura da reação é de tal modo a fornecer uma razão molar inicial de grupos carboxil a grupos hidroxil na mistura da reação de cerca de 0.25:1 à cerca de 0.5:1, e, embora tal mistura da reação seja estabelecida e mantida a 170 a 200°C, o vapor de ácido monocarboxílico alifático e vapor de água são retirados de tal zona de reação. Os ésteres parciais resultantes são considerados úteis como intermediários na síntese do poli(neopentil polióis) correspondentes, como dipentaeritritol, e na síntese do poli(neopentil polióis) completamente esterificado correspondente.

[0006] Além disso, a Patente N° U.S. 5.895.778 divulga uma composição resfriante/lubrificante sintética compreendendo uma mistura de éster de: cerca de 50 à cerca de 80 peso percentual de polipentaeritritol éster formado através de (i) reação de pentaeritritol com pelo menos um ácido monocarboxílico linear tendo de 7 a 12 átomos de carbono na presença de um excesso de grupos hidroxil em uma razão molar de grupos carboxil para grupos hidroxil na mistura de reação em uma faixa de cerca de 0.25:1 à cerca de 0.50:1 e um catalisador ácido para formar polipentaeritritol ésteres parciais e (ii) reação de polipentaeritritol ésteres com um excesso de pelo menos um ácido monocarboxílico linear tendo de 7 a 12 átomos de carbono, e cerca de 20 a 50 de peso percentual de um polioli éster formado pela reação de um polioli tendo de 5 a 8 átomos de carbono e pelo menos dois grupos hidroxil com pelo menos um ácido monocarboxílico linear tendo de 7 a 12 átomos de carbono, os ácidos lineares incluindo menos de cerca de 5% de peso percentual de ácidos ramificados com os pesos percentuais dos ésteres na mistura com base no peso total da composição.

Sumário da invenção

[0007] Em um aspecto, a invenção reside em uma composição de poli(neopentilpoliol) produzida:

(i) reagindo um neopentilpoliol tendo a fórmula:

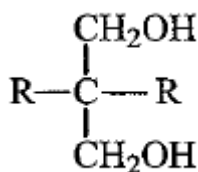


em que cada R é independentemente selecionado do grupo que consiste de CH₃, C₂H₅ e CH₂OH e n é um número de 1 a 4, com pelo menos um ácido monocarboxílico tendo de 2 a 15 átomos de carbono na presença de um catalisador ácido em uma razão molar inicial de grupos carboxil para grupos hidroxil maior do que 0.5:1 a 0.95:1 para formar uma composição de poli(neopentilpoliol) parcialmente esterificada; e

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

[0008] Convenientemente, a razão molar inicial de grupos carboxil para grupos hidroxil é de 0.7:1 a 0.85:1.

[0009] Convenientemente, o referido neopentilpoliol tem a fórmula:



em que cada R é independentemente selecionado do grupo que consiste de CH₃, C₂H₅ e CH₂OH. Em uma modalidade, tal neopentilpoliol compreende pentaeritritol.

[0010] Convenientemente, pelo menos um ácido monocarboxílico tem de 5 a 11 átomos de carbono, como 5 a 10 átomos de carbono. Geralmente, pelo menos um ácido monocarboxílico compreende um ou mais dentre n-ácido pentanóico, iso-ácido pentanóico, n-ácido hexanóico, n-ácido heptanóico, n-ácido octanóico, n-ácido nonanóico e ácido iso-nonanóico (3,5,5-ácido trimetilhexanóico). Preferencialmente, pelo menos um ácido monocarboxílico compreende uma mistura de ácido n-pentanóico e/ou ácido iso-pentanóico com ácido iso-nonanóico, e opcionalmente com ácido n-heptanóico

[0011] Convenientemente, o ácido monocarboxílico adicional empregado em (ii) é o mesmo que o ácido monocarboxílico empregado em (i).

[0012] Em um aspecto, a invenção reside em uma composição de poli(neopentilpoliol) éster produzida:

(i) reagindo pentaeritritol com uma mistura ácida compreendendo um ácido pentanóico, ácido iso-nonanóico e opcionalmente n-ácido heptanóico na presença de um catalisador ácido e em uma razão molar

inicial de grupos carboxil para grupos hidroxil maior do que 0.5:1 para 0.95:1 para formar uma composição poli(neopentilpoliol) parcialmente esterificada; e

(ii) reagindo a composição de poli(neopentilpoliol) parcialmente esterificada produzida em (i) com quantidade adicional da referida mistura ácida para formar uma composição final de poli(neopentilpoliol) éster.

[0013] Em uma primeira modalidade, tal mistura ácida compreende uma mistura de ácido n-pentanóico, ácido iso-nonanóico e opcionalmente ácido heptanóico compreendendo de cerca de 2 à cerca de 6 mols, preferencialmente de cerca de 2,5 à cerca de 3,5 mols, de ácido n-pentanóico e de cerca de 0 à cerca de 3,5 mols, preferencialmente de cerca de 2,5 à cerca de 3,0 mols, de ácido n-heptanóico por mol de ácido iso-nonanóico (3,5,5-ácido trimetilhexanóico) e a referida composição de poliol éster tem uma viscosidade cinemática a 40°C de cerca de 22 cSt à cerca de 45 cSt, como de cerca de 28 cSt à cerca de 36 cSt. Geralmente, tal composição de poliol éster tem um índice de viscosidade em excesso de 130.

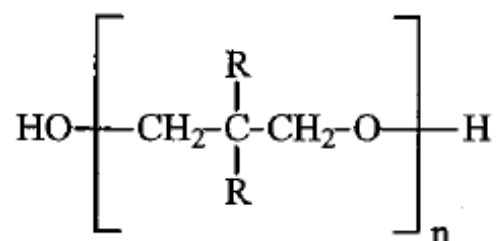
[0014] Em uma segunda modalidade, tal mistura ácida compreende uma mistura de ácido iso-pentanóico, ácido n-heptanóico e ácido iso-nonanóico compreendendo de cerca de 1,75 à cerca de 2,25 mols, preferencialmente de cerca de 1,9 à cerca de 2,1 mols, de ácido isopentanóico e 0,75 à cerca de 1,25 mols, preferencialmente de cerca de 0,9 à cerca de 1,1 mols, de ácido n-heptanóico por mol de ácido iso-nonanóico (3,5,5-ácido trimetilhexanóico) e tal composição de poliol éster tem uma viscosidade cinemática a 40°C de cerca de 46 cSt à cerca de 68 cSt, como 55 cSt à cerca de 57 cSt. Geralmente, tal composição de poliol éster tem um índice de viscosidade em excesso de 120.

[0015] Em uma terceira modalidade, tal mistura ácida compreende uma mistura de ácido iso-pentanóico, ácido iso-nonanóico e opcionalmente ácido n-heptanóico compreendendo de cerca de 1 à cerca

de 10 mols, preferencialmente de cerca de 3 à cerca de 4 mols, de ácido iso-nonanóico e 0 à cerca de 1 mols, preferencialmente de cerca de 0,01 à cerca de 0,05 mols, de ácido n-heptanóico por mol de ácido isopentanóico (2-ácido metilbutanóico) e tal composição de poli(ol éster) tem uma viscosidade cinemática a 40°C de cerca de 68 cSt à cerca de 170 cSt, como de 90 cSt à cerca de 110 cSt. Geralmente, tal composição de poli(ol éster) tem um índice de viscosidade em excesso de 95.

[0016] Ainda em outro aspecto, a invenção reside em um fluido de trabalho compreendendo (a) um refrigerante e (b) uma composição de poli(neopentilpoliol) éster produzida:

(i) reagindo um neopentilpoliol tendo a fórmula:



em que cada **R** é independentemente selecionado do grupo que consiste de 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 em uma razão molar inicial de grupos carboxil para grupos hidroxil maior do que 0.5:1 a 0.95:1 para formar uma composição de poli(neopentilpoliol) parcialmente esterificada; e

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

[0017] Convenientemente, o refrigerante é um hidrofluorcarboneto, fluorcarboneto ou uma mistura destes.

[0018] Ainda em outro aspecto, a invenção reside em uma composição de poli(ol éster) compreendendo uma mistura de ésteres de (a)

monopentaeritritol, (b) dipentaeritritol e (c) tri- e pentaeritritóis superiores com pelo menos um ácido monocarboxílico tendo de cerca de 5 à cerca de 10 átomos de carbono, em que a razão de peso dos ésteres é de cerca de 55 à cerca de 65% dos monopentaeritritol ésteres, 15 a 25% dos dipentaeritritol ésteres e 15 a 25% dos tri- pentaeritritol ésteres e superiores, como cerca de 60% dos monopentaeritritol ésteres, 20% dos dipentaeritritol ésteres e 20% dos tri- e pentaeritritol ésteres superiores, e a composição de poliol éster tem uma viscosidade cinemática a 40°C de cerca de 46 cSt à cerca e 68 cSt, como de 55 cSt à cerca de 57 cSt. Geralmente, tal composição de poliol éster tem um índice de viscosidade em excesso de 120. Convenientemente, pelo menos um ácido monocarboxílico tendo cerca de 5 à cerca de 10 átomos de carbono compreende uma mistura de ácido-isopentanóico, ácido n-heptanóico e ácido iso-nonanóico geralmente compreendendo de cerca de 1,75 à cerca de 2,25 mols, preferencialmente de cerca de 1,9 à cerca de 2,1 mols, de ácido iso-pentanóico e 0,75 à cerca de 1,25 mols, preferencialmente de cerca de 0,9 à cerca de 1,1 mols, de ácido n-heptanóico por mol de ácido iso-nonanóico (3,5,5-ácido trimetilhexanóico). Esta composição de poliol éster pode ser misturada com um refrigerante, como um hidrofluorcarboneto. Um fluorcarboneto ou uma mistura destes, para formar um fluido de trabalho para um sistema de refrigeração e/ou condicionamento de ar.

Breve descrição dos desenhos

[0019] A Figura 1 é um gráfico de torque como uma função de carga de medidor obtida quando o lubrificante do Exemplo 1 e o lubrificante do Exemplo Comparativo foram submetidos ao teste de transporte de carga de bloco e pino (Falex Pin and Vee).

[0020] As Figuras 2 (a), (b) e (c) são gráficos de fricção contra velocidade de arrastamento obtida quando a composição de éster do Exemplo 3 e um éster ISO 68 comercialmente disponível, Emkarate RL

68H, foram submetidos a um teste de lubricidade usando uma Mini-Máquina de Tração em uma carga de 30N e a temperaturas de 40°C, 80°C e 120°C respectivamente.

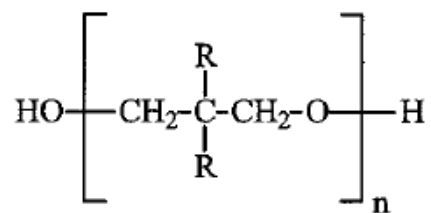
[0021] As Figuras 3 (a), (b) e (c) são gráficos de fricção contra razão de rolo de deslizamento obtida quando a composição de éster do Exemplo 3 e Emkarate RL 68H foram submetidos a um teste de lubricidade usando uma Mini Máquina de Tração em uma carga de 30N, uma velocidade media de 2 m/s e em temperaturas de 40°C, 80°C e 120°C, respectivamente.

Descrição detalhada das modalidades

[0022] É descrita no presente documento uma composição de poli(neopentilpoliol) éster que é produzida por um processo de multi-etapas em que há excesso molar limitado de grupos hidroxil em uma primeira etapa de esterificação catalisada por ácido e de formação de éter e ácido monocarboxílico adicional é adicionado a uma segunda etapa para concluir o processo de esterificação. Usando monopentaeritritol como o material de partida de poliol, é possível produzir uma composição final de poli(neopentilpoliol) éster que tem composição e propriedades semelhantes às de um poliol éster originado de meios convencionais a partir de uma mistura de pentaeritritol e dipentaeritritol. A composição de poli(neopentilpoliol) éster é, portanto, um lubrificante ou estoque base de lubrificante desejável para um fluido de trabalho de refrigeração.

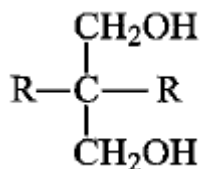
Neopentilpoliol

[0023] O neopentilpoliol empregado para produzir a presente composição de poliol éster tem a formula geral:



em que cada R é independentemente selecionado do grupo que

consiste de CH₃, C₂H₅ e CH₂OH; e n é um número de 1 a 4. Em uma modalidade preferencial, n é um e o neopentilpoliol tem a fórmula:



em que cada R é conforme definido acima.

[0024] Exemplos não-limitantes de neopentilpolióis adequados incluem monopentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol, trimetilolpropano, trimetiloetano, neopentil glicol e semelhantes. Em algumas modalidades, um neopentilpoliol único, especialmente monopentaeritritol, é usado para produzir o lubrificante de éster, enquanto em outras modalidades, dois ou mais de tais neopentilpolióis são empregados. Por exemplo, um grau comercialmente disponível de monopentaeritritol contém pequenas quantidades (até 10 wt%) de dipentaeritritol, tripentaeritritol, e possivelmente tetrapentaeritritol.

Ácido Monocarboxílico

[0025] Pelo menos um ácido monocarboxílico empregado para produzir a composição de poliol éster tem de cerca de 2 à cerca de 15 átomos de carbono, por exemplo, de cerca de 5 à 11 átomos de carbono, como de cerca de 5 à 10 átomos de carbono. Geralmente, o ácido obedece a formula geral:



em que R¹ é um grupo C₁ a C₁₄ alqui, aril, aralquil ou alcaril, como um grupo C₄ a C₁₀ alquil, por exemplo grupo C₄ a C₉ alquil. A cadeia alquil R¹ pode ser ramificada ou linear dependendo das exigências para viscosidade, índice de viscosidade e grau de miscibilidade do lubrificante resultante com o refrigerante. Na prática, é possível usar misturas de diferentes ácidos monobásicos para alcançar as propriedades ideais no lubrificante final.

[0026] Ácidos monocarboxílicos adequados para uso no presente

documento incluem ácido acético, ácido propriônico, ácido butanóico, ácido pentanóico, ácido hexanóico, ácido heptanóico, ácido octanóico, ácido nonanóico, ácido undecanóico, ácido dodecanóico, ácido tridecanóico, ácido tetradecanóico, ácido pentadecanóico, 3-ácido metilbutanóico, 2-ácido metilbutanóico, 2-ácido etilhexanóico, 2,4-ácido dimetilpentanóico, 3,3,5-ácido trimetilhexanóico e ácido benzóico.

[0027] Geralmente, pelo menos um ácido monocarboxílico compreende um ou mais dentre ácido n-pentanóico, ácido iso-pentanóico, ácido n-hexanóico, ácido n-heptanóico, ácido n-octanóico, ácido n-nonanóico e ácido iso-nonanóico (3,5,5-ácido trimetilhexanóico).

[0028] Em uma primeira modalidades, pelo menos um ácido monocarboxílico compreende uma mistura de ácido n-pentanóico e ácido iso-nonanóico, opcionalmente com ácido n-heptanóico, em que a mistura compreende de cerca de 2 à cerca de 6 mols, preferencialmente de cerca de 2,5 à cerca de 3,5 mols, e mais preferencialmente 2,84 mols de ácido n-pentanóico e de cerca de 0 à cerca de 3,5 mols, preferencialmente de cerca de 2,5 à cerca de 3,0 mols, e mais preferencialmente 2,67 mols de ácido n-heptanóico por mol de ácido iso-nonanóico.

[0029] Em uma segunda modalidade, pelo menos um ácido monocarboxílico compreende uma mistura de ácido iso-pentanóico, ácido n-heptanóico e ácido iso-nonanóico, em que a mistura compreende de cerca de 1,75 à cerca de 2,25 mols, preferencialmente de cerca de 1,9 à cerca de 2,1 mols, e mais preferencialmente cerca de 2 mols, de ácido iso-pentanóico e de cerca de 0,75 à cerca de 1,25 mols, preferencialmente de cerca de 0,9 à cerca de 1,1 mols, e mais preferencialmente cerca de 1 mol, de ácido n-heptanóico por mol de ácido iso-nonanóico (3,5,5-ácido trimetilhexanóico).

[0030] Em uma terceira modalidade, pelo menos um ácido monocarboxílico compreende uma mistura de ácido iso-pentanóico e ácido iso-nonanóico, opcionalmente com ácido heptanóico, em que a mistura

compreende de cerca de 1 à cerca de 10 mols, preferencialmente de cerca de 3 à cerca de 4 mols, e mais preferencialmente de cerca de 3,7 mols de ácido iso-nonanóico e 0 à cerca de 1 mols, preferencialmente de cerca de 0,01 à cerca de 0,05 mols, e mais preferencialmente de cerca de 0,013 mols de ácido n-heptanóico por mol de ácido iso-pentanóico.

[0031] Conforme usado no presente documento, o termo “ácido iso-pentanóico” se refere ao produto químico industrial que é disponível sob este nome e que é, na verdade, uma mistura de cerca de 34% de 2-ácido metilbutanóico e 66% de ácido n-pentanóico.

Produção da Composição de Poli(Neopentilpoliol) éster

[0032] A composição de poli(neopentilpoliol) éster empregada no presente fluido de trabalho é formada por um processo de multi-etapas.

[0033] Em uma primeira etapa, um neopentilpoliol, conforme definido acima, e um ácido monocarboxílico C_2 a C_{15} ou mistura de ácido são carregados para um recipiente de reação de modo que a razão molar dos grupos carboxil para grupos hidroxil seja superior a 0.5:1 a 0.95:1, e geralmente, de 0.7:1 a 0.85:1. Também é carregado para o recipiente de reação pelo menos um catalisador de esterificação ácido, que geralmente é um catalisador ácido forte, que é um ácido tendo um pKa inferior a 1. Exemplos de catalisadores de esterificação ácidos incluem ácidos minerais, preferencialmente, ácido sulfúrico, ácido hidrolórico, e semelhantes, sais de ácido, como, por exemplo, bissulfato de sódio, bissulfito de sódio, e semelhantes, ácidos sulfônico como, por exemplo, ácido benzenosulfônico, ácido toluenosulfônico, ácido sulfônico de poliestireno, ácido metilsulfônico, ácido etilsulfônico e semelhantes.

[0034] A mistura da reação é, em seguida, aquecida até uma temperatura entre cerca de 150°C e cerca de 250°C, geralmente entre cerca de 170°C e cerca de 200°C, enquanto vapor ácido e vapor de água são continuamente removidos do recipiente de reação, geralmente pela aplicação de uma fonte de vácuo. O ácido carboxílico, mas não a água,

removida durante esta etapa da reação é retornada para o reator e a reação é continuada até a quantidade desejada de água ser removida da mistura da reação. Isto pode ser determinado por experimentação ou pode ser estimado calculando a quantidade esperada de água da reação. Neste ponto, quando neopentilpoliol de partida for pentaeritritol, a mistura inclui ésteres parciais de pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol e polineopentilpolióis oligoméricos/poliméricos superiores. Opcionalmente, o catalisador ácido pode ser neutralizado com álcali no final da primeira etapa de reação.

[0035] Para concluir a esterificação dos ésteres parciais, um excesso de um ácido monocarboxílico C_2 a C_{15} ou ácido de mistura ácida ou mistura ácida e opcionalmente um catalisador de esterificação é adicionado à mistura da reação. O ácido adicional pode ser o mesmo ou um ácido monocarboxílico C_2 a C_{15} diferente para ou mistura ácida usada na etapa inicial e é geralmente adicionado em quantidade para fornecer um excesso de 10 a 25% de grupos carboxil, em relação aos grupos hidroxil. A mistura da reação é, em seguida, reaquecida a uma temperatura entre cerca de 200°C e cerca de 260°C, geralmente entre cerca de 230°C e cerca de 245°C, com água de reação sendo removida do recipiente de reação e ácido sendo retornado ao reator. O uso de vácuo facilitará a reação. Quando o valor de hidroxil for reduzido a um nível suficientemente baixo, geralmente inferior a 1,0 mg KOH/g, o volume do excesso de ácido é removido por destilação a vácuo. Qualquer acidez residual é neutralizada com um álcali e o poli(neopentilpoliol) éster resultante é recuperado e seco.

[0036] O éster resultante pode ser usado sem purificação adicional ou pode ser purificado usando técnicas convencionais como destilação, tratamento com sequestradores de ácido para remover traço de acidez, tratamento com sequestradores de umidade para remover umidade e/ou filtração para melhorar a clareza.

Composição e Propriedades da Composição do Poli(NeopentilPoliol)

Éster

[0037] A composição do poli(neopentilpoliol) éster dependerá do neopentilpoliol e ácido monocarboxílico específico empregado para produzir o éster. No entanto, onde o neopentilpoliol for pentaeritritol, o éster, geralmente, terá a composição e propriedades de um éster equivalente produzido a partir de misturas de monopentaeritritol e dipentaeritritol através de um processo convencional.

[0038] Desta forma, onde o neopentilpoliol for pentaeritritol e o ácido carboxílico for uma mistura de ácido n-pentanóico, ácido iso-nonanóico e opcionalmente ácido n-heptanóico de acordo com a referida primeira modalidade descrita acima, é possível produzir um poliol éster com uma viscosidade cinemática a 40°C de cerca de 22 cSt à cerca de 45 cSt, como de cerca de 28 cSt à cerca de 36 cSt, e um índice de viscosidade em excesso de 130.

[0039] Como alternativa, onde o neopentilpoliol for pentaeritritol e o ácido carboxílico for uma mistura de ácido iso-pentanóico, ácido n-heptanóico e ácido iso-nonanóico de acordo com a referida segunda modalidade descrita acima, é possível produzir um poliol éster com uma viscosidade cinemática a 40°C de cerca de 46 cSt à cerca de 68 cSt, como de cerca de 50 cSt à cerca de 60 cSt, e um índice de viscosidade em excesso de 120. Acredita-se que o poli(neopentilpoliol) éster desta modalidade tem uma nova composição em que a composição, como determinado por cromatografia de permeação em gel, compreende uma mistura de ésteres de (a) monopentaeritritol, (b) dipentaeritritol e (c) tri- e pentaeritritóis superiores, em que a razão de peso dos ésteres é de cerca de 55 à cerca de 65%, como 60%, dos monopentaeritritol ésteres, 15 a 25%, como 20%, dos dipentaeritritol ésteres e 15 a 25%, como 20%, dos tri- e pentaeritritol ésteres superiores.

[0040] Além disso, onde o neopentilpoliol for pentaeritritol e o ácido carboxílico for uma mistura de ácido iso-pentanóico, ácido iso-

nonanóico e opcionalmente n-heptanóico de acordo com a referida terceira modalidade descrita acima, é possível produzir um poliol éster com uma viscosidade cinemática a 40°C de cerca de 68 cSt à cerca de 170 cSt, como 90 cSt à cerca de 110 cSt, e um índice de viscosidade em excesso de 95. em excesso de 95.

[0041] Os valores para viscosidade cinemática a 40°C e 100°C relatados no presente documento são determinados pelo Método ASTM D 445 e os valores para índice de viscosidade relatados no presente documento são determinados de acordo com o Método ASTM D 2270.

Uso da Composição de Poli(Neopentilpoliol) Éster

[0042] Os presentes poliol ésteres são especificamente destinados a uso como lubrificantes em fluidos de trabalho para sistemas de refrigeração e condicionamento de ar, em que o éster é combinado com um fluido de transferência de calor, geralmente um composto orgânico contendo flúor, como hidrofluorcarboneto ou fluorcarboneto; uma mistura de dois ou mais hidrofluorcarbonetos ou fluorcarbonetos; ou qualquer dos anteriores em combinação com um hidrocarboneto. Exemplos não-limitantes de compostos de fluorcarboneto e hidrofluorcarboneto adequados incluem tetrafluoreto carbono (R-14), difluormetano (R-32), 1,1,1,2-tetrafluoretano (R-134a), 1,1,2,2-tetrafluoretano (R-134), pentafluoretano (R-125), 1,1,1-trifluoretano (R-143a) e tetrafluorpropeno (R-1234yf). Exemplos não-limitantes de misturas de hidrofluorcarbonetos, fluorcarbonetos e/ou hidrocarbonetos incluem R-404A (uma mistura de 1,1,1-trifluoretano, 1,1,1,2-tetrafluoretano e pentafluoretano), R-410A (uma mistura de 50 wt% de difluormetano e 50 wt% de pentafluoretano), R-410B (uma mistura de 45 wt% de difluormetano e 55 wt% de pentafluoretano), R-417A (uma mistura de 1,1,1,2-tetrafluoretano, pentafluoretano e n-butano), R-422D (uma mistura de 1,1,1,2-tetrafluoretano, pentafluoretano e isobutano), R-427A (uma mistura de difluormetano, pentafluoretano, 1,1,1-trifluoretano e 1,1,1,2-tetrafluoretano) e R-507 (uma mistura de

pentafluoretano e 1,1,1-trifluoretano).

[0043] Os presentes poliol ésteres também podem ser usados com refrigerantes não-HFC como refrigerantes de R-22 (clorodifluormetano), dimetiléter, hidrocarboneto, como iso-butano, dióxido de carbono e amônia. Uma lista abrangente de outros refrigerantes úteis pode ser encontrada no Pedido de Patente Publicado Europeu EP 1985681 A, que é incorporado por referência integralmente.

[0044] Um fluido de trabalho contendo o poliol éster descrito acima como o óleo base ainda pode conter óleos minerais e/ou óleos sintéticos como poli-aolefinas, alquilbenzenos, ésteres sem ser aqueles descritos acima, poliéteres, polivinil éteres, perfluorpoliéteres, ésteres de ácido fosfórico e/ou suas misturas. Além disso, é possível adicionar ao fluido de trabalho aditivos lubrificantes convencionais de fluido de trabalho, como antioxidants, aditivos de pressão extrema, aditivos anti-desgaste, aditivos redutores de fricção, agentes de espumação, agentes de espumação, agentes pró-espumação, desativadores de metais, sequestradores de ácido e semelhantes.

[0045] Exemplos dos antioxidantes que podem ser usados incluem antioxidants fenólicos como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol e 4,4'-metilenobis(2,6-di-tbutilfenol); antioxidantes amina como p,p'-dioctilfenilamina, monooctildifenilamina, 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 benzotiazola; e ditiofosfato de dialquil de zinco e ditiofosfato de diaril de zinco.

[0046] Exemplos dos aditivos de pressão extrema, aditivos anti-desgaste e aditivos redutores de fricção que podem ser usados incluem compostos de zinco como ditiofosfato de dialquil de zinco e ditiofosfato de diaril de zinco; compostos de enxofre como ésteres de ácido tiodipropiônico, ditiofosfato de diaril; compostos de enxofre como ésteres de

ácido tiodipropinóico, sulfeto de dialquila, sulfeto de dibenzila, polisulfeto de dialquila, alquilmercaptano, dibenzotiofeno e 2,2'-ditiobis(benzotiazola); aditivos anti-desgaste sem cinzas de enxofre/nitrogênio como dialquildimercaptotiadiazoles e metilenobis(N,N-dialquilditiocarbamatos); compostos de fósforo como fosfatos de triaril como fosfato de tricresil e fosfatos de trialquil; fosfatos de dialquil ou diaril; fosfatos de trialquil ou friaril; sais de amina de alquil e ésteres de ácido dialquifosfórico como o sal de dodecilamina de éster de ácido dimetilfosfórico; fosfatos de dialquil ou diaril; fosfitos de monoalquil ou monorail; compostos de flúor como perfluoralquil poliéteres, polímeros de trifluorcloroetileno e flúor de grafite; compostos de silício como um silicone modificado por ácido graxo; dissulfeto de molibdênio, grafite e semelhantes. Exemplos de modificadores de fricção orgânicos incluem aminas graxas de cadeia longa e ésteres de glicerol.

[0047] Exemplos dos agentes de espumação e pró-espumação que podem ser usados incluem óleos de silicone como dimetilpolisiloxano e organosilicatos como silicato de dietil. Exemplos dos desativadores de metal que podem ser usados incluem benzotriazol, toliltriazole, alizarina, quinizarina e mercaptobenzotiazole. Além disso, compostos epóxi como fenil glicidil éteres, alquil glicidil éteres, alquilglicidil ésteres, ésteres de ácido epoxiesteáricos e óleo vegetal epoxidado, compostos de organotina e compostos de boro podem ser adicionados como sequestradores de ácido ou estabilizadores.

[0048] Exemplos de sequestradores de umidade incluem tnalquilortoformatos como trimetilortoformato e trietilortoformato, quetais como 1,3-dioxaciclopentano e amino quetais como 2,2-dialquioxazolidinas.

[0049] Os fluidos de trabalho compreendendo os ésteres da invenção e um refrigerante podem ser usados em uma ampla variedade de aplicações de refrigeração e transferência de calor. Exemplos incluem todas as variações de condicionamento de ar de condicionadores de ar de

janela pequena, unidades de condicionamento de ar domésticas centralizadas até condicionadores de ar industriais leves e unidades industriais grandes para fábricas, edifícios comerciais, edifícios residenciais e depósitos. As aplicações de refrigeração incluem aparelhos domésticos pequenos como refrigeradores domésticos, frigoríficos, resfriadores de água e fabricantes de gelo para depósitos refrigerados de larga escala e pistas de patinação no gelo. Aplicações industriais também incluem refrigeração em cascata de mercearias e sistemas de frigorífico. As aplicações de transferência de energia térmica incluem bombas de calor para aquecimentos domésticos e aquecedores de água quente. Aplicações relacionadas a transporte incluem condicionamento de ar de automóveis e caminhões, semi-trailers refrigerados bem como contêineres de embarque marítimo e ferroviário refrigerados.

[0050] Tipos de compressores úteis para as aplicações acima podem ser classificados em duas categorias amplas; compressores de deslocamento positivo e dinâmicos. Compressores de deslocamento positivos aumentam a pressão de vapor refrigerante reduzindo o volume da câmara de compressão através de trabalho aplicado ao mecanismo do compressor. Compressores de deslocamento positivo incluem muitos estilos de compressores em uso atualmente, como recíproco, giratório

[0051] (pistão de rolamento, palheta giratória, parafuso único, em parafuso), e orbital (de rolagem ou trocoidal). Compressores dinâmicos aumentam a pressão de vapor refrigerante através de transferência contínua de energia cinética do membro giratório ao vapor, seguida de conversão desta energia em um aumento de pressão. Compressores centrífugos funcionam com base nestes princípios. Os detalhes do projeto e função destes compressores para aplicações de refrigeração podem ser encontrados em *2008 ASHRAE Handbook, HVAC systems and Equipment*, Capítulo 37; cujo conteúdo é incluído integralmente por referência.

[0052] A invenção agora será mais especificamente descrita com

referência aos seguintes Exemplos.

[0053] Nos Exemplos, o termo “valor de ácido” de uma composição poliol éster se refere à quantidade de ácido não reagido na composição e é reportado como a quantidade em mg de hidróxido de potássio exigida para neutralizar o ácido não reagido em 1 grama da composição. O valor é medido por ASTM D 974.

[0054] Nos Exemplos, valores de ponto de fluidez foram determinados de acordo com ASTM D 97 e valores de ponto de fulgor foram determinados de acordo com ASTM D 92.

Exemplo 1

[0055] Um reator foi equipado com um agitador mecânicos, termopar, termoregulador, armadilha Dean Stark, condensador, borrifador de nitrogênio e fonte de vácuo. Ao reator foi carregado pentaeritritol e uma mistura de ácido n-pentanóico, ácido n-heptanóico e 3,5,5-ácido trirnetilhexanóico na razão molar indicada na Tabela 1 e em uma quantidade de modo a fornecer uma razão molar de ácido:hidroxil de cerca de 0.70:1. À carga inicial foi adicionado um catalisador ácido forte conforme descrito por Leibfried na Patente N° U.S. 3.670.013.

[0056] A mistura foi aquecida a uma temperatura de cerca de 170°C e a água da reação foi removida e coletada na armadilha. Foi aplicado vácuo em temperatura para obter um reflexo removendo assim a água e retornando o ácido coletado para o reator. A temperatura foi mantida a 170°C sob vácuo, a quantidade desejada de água foi coletada. Esta quantidade de água coletada incluiu a quantidade teórica de água devido à esterificação junto com água devido à condensação (formação de éter) de pentaeritritol parcialmente esterificado. Neste ponto, a mistura da reação consistiu em sua maioria de ésteres parciais de pentaeritritol e dipentaeritritol, com pequenas quantidades de tripentaeritritol, tetrapentaeritritol.

[0057] Após resfriar o produto esterificado parcialmente à cerca

de 134°C, uma quantidade de ácido pentanóico, ácido heptanóico e 3,5,5-ácido trimetilhexanóico suficiente para reagir com quaisquer grupos hidroxil livres foi carregada, junto com uma quantidade de álcali suficiente para neutralizar o catalisador ácido forte usado na primeira etapa. Em seguida foi aplicado calor para aumentar a temperatura da mistura da reação até 240°C, e após isto a mistura foi mantida nesta temperatura por cerca de 8 horas e a água da reação foi coletada até o valor de hidroxil ser 6,4 mg KOH/g.

[0058] A mistura da reação foi em seguida mantida a 240°C por mais cerca de 3 horas, com vácuo sendo aplicado para remover excesso de ácido acima. Quando o valor de ácido foi inferior a 1,0 mg KOH/g, a mistura foi resfriada até 80°C e a acidez residual foi neutralizada com álcali. A viscosidade do produto de poliéster a 40°C foi 30 cSt e a 100°C foi 5,7 cSt. Outras propriedades físicas do produto são fornecidas na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 1

[0059] Um poliol éster foi produzido a partir da reação de uma combinação de pentaeritritol de grau técnico (90 wt% de pentaeritritol e 10wt% de dipentaeritritol) e dipentaeritritol com uma mistura de ácido n-pentanóico, ácido n-heptanóico e 3,5,5-ácido trimetilhexanóico usando um processo convencional. Um reator equipado com um agitador mecânico, termopar, termoregulador, armadilha Dean Stark, condensador, borrifador de nitrogênio e fonte de vácuo foi carregado com os polióis e a mistura ácida nas razões mostradas na Tabela I de modo que havia aproximadamente um excesso molar de 15% de grupos ácidos para grupos hidroxil. A mistura da reação foi aquecida até 240 °C e mantida nesta temperatura enquanto a água da reação foi removida através de armadilha Dean Stark e os ácidos foram retornados para a reação. O aquecimento a 240 °C continuou até os valor de hidroxil cair abaixo de 2,5 mg KOH/grama. A reação em seguida foi mantida a 240°C por cerca de

mais 3 horas, com vácuo sendo aplicado para remover excesso de ácido acima. Quando o valor de ácido estava inferior a 1,0 mg KOH/g, a mistura foi resfriada até 80°C e a acidez residual foi neutralizada com álcali. A viscosidade do produto de poliéster a 40°C foi 30,1 cSt e a 100°C foi 5,7 cSt. Outras propriedades físicas do produto são fornecidas na Tabela 1.

[0060] Os ésteres do Exemplo 1 e Exemplo Comparativo 1 foram comparados no Teste de Bloco Pin-on-Vee (ASTM D 3233 Método B), como descrito abaixo, e os resultados também são mostrados na Tabela 1.

[0061] Este Teste de Bloco Pin-on-Vee mede o desempenho de transporte de carga de pressão extrema de um lubrificante. Um jornal de aço fixado no local por um pino de cisalhamento de bronze é girado contra dois blocos em V estacionários para fornecer um contato de quatro linhas. As peças de teste e seus queixos de suporte são imersos no copo de amostra de óleo para óleos lubrificantes. O jornal é acionado a 250 rpm e a carga é aplicada aos blocos em V através de um braço de alavanca de ação quebra-nozes e medidor de mola. A carga é acionada e desce a rampa continuamente durante o teste por meio de um mecanismo de catraca. A carga desce pela rampa através do mecanismo de catraca até o pino de cisalhamento de bronze cisalhar ou o pino de teste quebrar. O torque é reportado em libras a partir do medidor fixado a um testador de lubrificante Falex.

Tabela 1		
	Exemplo 1	Exemplo Comparativo 1
Polióis (mol equivalente OH)		
mono-Pentaeritritol	100	
Pentaeritritol Técnico		82,6
Dipentaeritritol		17,4
Ácidos (mol equivalente H⁺)		
Ácido n-pentanóico	43,63	43,15
Ácido n-heptanóico	41,00	41,38

Ácido iso-nonanóico	15,37	15,47
Viscosidade cinemática a 40°C	30,4	30,1
Viscosidade cinemática a 100°C	5,74	5,7
Índice de Viscosidade	132	131
Valore de ácido (mg KOH/grama)	0,01	0,03
Densidade(lbs/galão)	8,235	8,29
Ponto de Fluidez, °C	-55	-51
Ponto de Fulgor, °C	270	282
Variação de miscibilidade R-410A (°C)		
5 % de volume	-43 +54	-40 +57
10 % de volume	-29 +46	-26 +48.5
30 % de volume	-23 +44	-22 +48
60 % de volume	<-60 >+60	<-40 >+70
ASTM D 3233 Falex Pin e Vee Block (Método B)	1000+	1000+

Exemplos Comparativos IA a 1C

[0062] O processo do Exemplo Comparativo 1 foi repetido, mas com a mistura de pentaeritritol e dipentaeritritol sendo substituído por mono-pentaeritritol sozinho no Exemplo Comparativo 1A e com pentaeritritol técnico sozinho (90 wt% de PE e 10 wt% de diPE) no Exemplo Comparativo 1B. No Exemplo Comparativo 1C, o processo do Exemplo Comparativo 1 foi repetido mas com a mistura de pentaeritritol e dipentaeritritol sendo substituída por mono-pentaeritritol sozinho e com uma mistura de ácido n-pentanóico, ácido n-heptanóico e 3,5,5-ácido trimetilhexanóico contendo cerca de 35 wt% de 3,5,5-ácido trimetilhexanóico em vez de cerca de 15 wt% empregado na Tabela 1. Os resultados são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2			
	Exemplo Comparativo 1A	Exemplo Comparativo 1B	Exemplo Comparativo 1C
Polióis (OH de mol equivalente)			
mono-Pentaeritritol	100		100
Pentaeritritol técnico		100	

Ácidos (H ⁺ de mol equivalente)			
Ácido n-pentanóico	43,15	43,15	31,8
Ácido n-heptanóico	41,38	41,38	32,8
Ácido iso-nonanóico	15,47	15,47	35,4
Viscosidade cinemática a 40°C	22,6	24,8	32,2
Viscosidade cinemática a 100°C	4,66	4,93	5,73
Índice de Viscosidade	125	125	125

[0063] A partir de 1 e 2, será visto que, usando o processo convencional do Exemplo Comparativo 1, dipentaeritritol é exigido para produzir um poliéster tendo uma viscosidade cinemática a 40 °C de 32 cSt e uma VI de > 130. Além disso, embora seja possível fazer um poliéster ISO 32 reagindo mono-PE com uma mistura ácida de n-C5, n-C7 e iso-C9 e mudando a composição ácida para mais iso-C9 (Exemplo Comparativo 1C), será visto que o produto resultante tem um VI de apenas 125.

Exemplo 2

[0064] O processo do Exemplo 1 foi repetido, mas com a mistura de ácido compreendendo ácido iso-pentanóico (como definido acima), ácido n-heptanóico e 3,5,5-ácido trimetilhexanóico na razão molar indicada na Tabela 3 novamente em uma quantidade para uma razão molar de ácido:hidroxil de cerca de 0.70:1. A viscosidade do produto de poliéster a 40°C foi 100.7 cSt e a 100°C foi 11.25 cSt. As propriedades físicas do produto são fornecida na Tabela 3. A análise composicional do produto por cromatografia de permeação em gel mostrou uma mistura de monopentaeritritol ésteres, dipentaeritritol ésteres e polipentaeritritol ésteres em uma razão de peso de cerca de 76:16:8.

Exemplo Comparativo 2

[0065] O processo do Exemplo Comparativo 1 foi repetido com a mistura de ácido compreendendo ácido iso-pentanóico (conforme definido na Tabela 3), ácido n-heptanóico e 3,5,5-ácido trimetilhexanóico na razão

molar indicada na tabela 3 novamente em uma quantidade de modo a fornecer aproximadamente um excesso molar de 15% de grupos ácidos para grupos hidroxil. A viscosidade do produto de poliéster a 40°C foi 93,7 cSt e a 100°C foi 11,0 cSt. As propriedades físicas do produto são fornecidas na Tabela 3.

[0066] Os ésteres do Exemplo 2 e Exemplo Comparativo 2 foram comparados no Teste de Bloco Pin-on-Vee (ASTM D 3233 Método B), conforme descrito acima, e os resultados são mostrados na Tabela 3.

[0067] As propriedades de prevenção de desgaste sob condições de lubrificação limite dos ésteres do Exemplo 2 e Exemplo Comparativo 2 foram comparadas usando o Teste de Desgaste de Esfera ASTM D 4172 4. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

[0068] A estabilidade térmica dos ésteres do Exemplo 2 e Exemplo Comparativo 2 foi avaliada usando o teste de tubo vedado ASHRAE 97. Neste teste, o lubrificante e refrigerante (0,7 mL cada) são colocados em um tubo de vidro de paredes espessas junto com cupons de aço, cobre e alumínio. O cupom de alumínio é colocado entre o aço e cobre. O tubo é vedado sob vácuo (após a quantidade apropriada de o refrigerante ter sido condensada no tubo em baixa temperatura) e os tubos são aquecidos a 175 °C por 14 dias. No final do teste os cupons são avaliados para qualquer marcação ou corrosão e o lubrificante é avaliado por cromatografia de gás para qualquer decomposição do éster em ácidos. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

[0069] A estabilidade hidráulica dos ésteres do Exemplo 2 e Exemplo Comparativo 2 foi avaliada através de envelhecimento térmico acelerado a 120 °C. Primeiro, o teor de umidade de uma alíquota de 100 gramas do lubrificante é ajustado para conter 800 $\pm$ 20 ppm de água e colocado em uma jarra de vidro de 4 oz. com tampa aparafusada de metal. Uma alíquota de 50 gramas é, em seguida, colocada em uma jarra de vidro de 2 oz. que, em seguida, é coberta com folha de estanho e

firmemente vedada com uma tampa aparafusada de metal. A amostra restante na jarra de 4 oz. é retida para análise posterior. A jarra de 2 oz. é, em seguida, colocada em um forno a 120 °C por 7 dias. A amostra é resfriada até temperatura ambiente. O valor de ácido de amostra envelhecida termicamente e em temperatura ambiente é medido por titulação com 0,1 N KOH em isopropanol para um ponto final de fenolftaleína. A diferença entre o valor de ácido da amostra envelhecida termicamente e em temperatura ambiente é tomada como o valor de ácido reportado para estabilidade hidráulica.

Tabela 3			
		Exemplo 2	Exemplo Comparativo 2
Composição de Matéria-prima			
Polióis (% de mol equivalente OH)			
mono-Pentaeritritol		100	
Pentaeritritol Técnico			90,2
Dipentaeritritol			9,8
Ácidos (H+ de mol equivalente)			
Ácido iso-pentanóico		21,2	21,2
Ácido n-heptanóico		0,3	0,3
Ácido iso-nonanóico		78,5	78,5
Propriedades Físicas Importantes	Método de Teste		
Viscosidade Cinemática (40°C)	ASTM D445	100,7	93,7
Viscosidade Cinemática (100°C)	ASTM D445	11,25	11,0
Índice de Viscosidade	ASTM D2270	98	98
Ponto de Fulgor, °C	ASTM D92	263	263
Ponto de Fluidez, °C	ASTM D97 (auto)	-39	-33
Valor de Ácido (mg KOH/gram)	ASTM D974 (mod)	0,01	0,03
Teor de água (wt%)	ASTM D1533	0,0025	0,0026
Densidade, 15.6°C (lbs/galão)	ASTM D4052	8,12	8,06
Desempenho			

Variação de miscibilidade em R-134A (°C)			
5 % de volume		-45 >+70	-48 >±70
10 % de volume		-35 >+70	-35 >±70
30 % de volume		-34 >+70	26 >+70
60 % de volume		-36 >+70	-46 >+70

Tabela 3 (Continuação)			
		Exemplo 2	Exemplo Comparativo 2
Teste de Carga de Bloco e Pino Falex Pin e Vee (Falex Pin and Vee Block Load test) (carga direta em lbs)	ASTM D 3233 (Método A)	650	650
Teste de Desgaste de Quatro Esferas (diâmetro de cicatriz de desgaste, mm)	ASTM D4172	0,93	0,96
Estabilidade térmica de tubo vedado em R-134a	ASHRAE 97	Cupons lustrosos, Nenhuma mudança no valor de ácido do lubrificante	Cupons lustrosos, Nenhuma mudança no valor de ácido do lubrificante
Estabilidade Hidrolítica		<0,5	<0,5

Exemplo 3

[0070] O processo do Exemplo 1 foi repetido, mas com a mistura ácida compreendendo 50% de mol de ácido iso-pentanóico (conforme definido acima), 25 % de mol de ácido n-heptanóico e 25% de mol de 3,5,5-ácido trimetilhexanóico novamente em uma quantidade para fornecer uma razão molar de ácido:hidroxil de cerca de 0.70:1. A viscosidade do produto de poliéster a 40°C foi 55 cSt e a 100°C foi 8,36 cSt. A análise composicional do produto por cromatografia de permeação em gel mostrou uma mistura de monopentaeritritol ésteres, dipentaeritritol ésteres e polipentaeritritol ésteres em uma razão de peso de cerca de 60:20:20.

Exemplo Comparativo 3

[0071] O Exemplo Comparativo 3 é um lubrificante de refrigeração de poliol éster ISO 68 *premium* tradicional comercialmente disponibilizado por CPI Engineering Services sob o nome comercial de Emkarate RL 68H. Emkarate RL68H é o produto de reação de uma razão molar de aproximadamente 1:1 de monopentaeritritol e dipentaeritritol com ácido valérico, ácido n-heptanóico e 3,5,5-ácido trimetilhexanóico.

[0072] A Tabela 4 compara as propriedades físicas do produto do Exemplo 3 com aquelas do Exemplo Comparativo 3.

Tabela 4			
Propriedades	Exemplo 3	Ex. Comparativo 3	Método
Grau de Viscosidade ISO	55	68	ASTM 2422-86
Viscosidade Cinemática @ 40 °C	55	685	ASTM D-445
Viscosidade Cinemática @ 100° C	8,36	9,8	ASTM D-445
Índice de Viscosidade	125	120	ASTM D-2270
Teor de Água, ppm	<50	<50	ASTM D-1533
Gravidade específica	1,00	0,9847	ASTM D-4052
Densidade @ 15,6 °C, lbs/gal	8,332	8,205	ASTM D-4052
Ponto de Fluidez, °C	-51	-39	ASTM D-97
Ponto de Fulgor, °C	257	260	ASTM D-92
Cor ASTM	<1,0	<0,5	ASTM D-1500
Número de Ácido (mg KOH/g)	<0,05	0,02	ASTM D-974-75
Miscibilidade com R-134a			
5% de volume	-37>+70	-45>+70	
10% de volume	-35>+70	-31>+70	
30% de volume	-39>+70	-23>+70	
60% de volume	-60>+70	-60>+70	
Miscibilidade com R-410a			
5% de volume	-24+43	-30+50	
10% de volume	-17+36	-12+38	

30% de volume	-26+44	Não miscível	
60% de volume	-60>+70	-44>+70	

[0073] Será observado a partir da Tabela 4 que o produto do Exemplo 3 exibe miscibilidade semelhante ou melhorada com o refrigerante R-134a do que o material do Exemplo Comparativo 3 e especificamente exibe melhora de miscibilidade com o refrigerante R-410A a concentração de 30% de volume.

[0074] A lubricidade do produto do Exemplo 3 foi comparada com aquela do Exemplo Comparativo 3 em temperaturas de 40°C, 80°C e 120°C usando uma Mini Máquina de Tração fornecida por PCS Instruments. Este teste de MTM mede as propriedades de lubricidade/fricção de lubrificantes por duas técnicas diferentes usando uma geometria de esfera-em-disco giratória.

[0075] Em um primeiro modo de operação, a lubricidade do lubrificante é medida sob condições de filme de fluido completo (lubrificação hidrodinâmica). A velocidade da esfera e do disco aumenta simultaneamente em uma razão de rolamento por deslizamento de 50% e o coeficiente de fricção é medido em função da velocidade de arrastamento em carga e temperatura constante (Stribeck Curve). Isto significa que a esfera está sempre se movendo a 50% da velocidade do disco giratório à medida que a velocidade do disco aumenta. Conforme a velocidade do disco e esfera aumenta há acúmulo de pressão na frente do contato de rolamento/deslizamento devido ao movimento do lubrificante em qualquer um dos lados do contato de metal-metal. Em algum ponto, a velocidade se torna rápida o suficiente para resultar no arrastamento lubrificante entre o contato da esfera e do disco. Neste ponto, o sistema está sob lubrificação hidrodinâmica; significando que a lubrificação é controlada pela integridade do filme entre a esfera e o disco. Um coeficiente de fricção inferior em velocidades de arrastamento altas indica um lubrificante com desempenho de lubricidade melhor.

[0076] Em um segundo modo de operação, a lubricidade é medida ao longo da variação total de regimes de lubrificação (limite, de filme misturado, elastrohidrodinâmica e hidrodinâmica). Neste teste, o coeficiente de fricção é medido em carga e temperatura constante em várias razões de rolamento/deslizamento (i.e., a esfera e o disco são girados em velocidades diferentes uma em relação a outra) (Curva de Tração).

[0077] Para ambos os modos de operação o teste é tipicamente conduzido em diversas temperaturas fixas diferentes; neste caso, 40, 80 e 120 °C e uma carga de 30 N. O coeficiente de fricção é uma medição direta da lubricidade do lubrificante; quanto menor o coeficiente de fricção, maior a lubricidade do lubrificante. É importante observar que para este teste só é significativo comparar lubrificantes de grau de viscosidade ISO equivalente.

[0078] Os resultados são mostrados nas Figuras 2 e 3 e demonstram que, apesar de sua viscosidade mais baixa, o produto do Exemplo 3 exibe propriedades de lubricidade e transporte de carga que excedem aquelas do material Emkarate RL 68H.

[0079] Embora a presente invenção tenha sido descrita e ilustrada por referência a modalidades específicas, aqueles versados na técnica apreciarão que a invenção se refere a variações não necessariamente ilustradas no presente documento. Por esta razão, deve ser feita referência às reivindicações em anexo somente para o propósito de determinar o verdadeiro escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de poliol éster, **caracterizada** pelo fato de que é produzida: (i) reagindo pentaeritritol com uma mistura de ácido iso-pentanóico, ácido n-heptanóico e ácido iso-nonanóico na presença de um catalisador de ácido e a uma razão molar inicial de grupos carboxil para grupos hidroxil de 0,5:1 a 0,95:1 para formar uma composição parcialmente esterificada; e (ii) reagir a composição parcialmente esterificada produzida em (i) com uma quantidade da referida mistura de ácidos monocarboxílicos suficiente para reagir quaisquer grupos hidroxil livres; e compreende uma mistura de ésteres de (a) monopentaeritritol, (b) dipentaeritritol e (c) tri- e pentaeritritóis superiores com pelo menos um ácido monocarboxílico, em que uma razão de peso dos ésteres é 55 a 65% dos ésteres de monopentaeritritol, 15 a 25% dos ésteres de dipentaeritritol e 15 a 25% dos tri- e pentaeritritóis superiores; em que a composição de poliol éster tem uma viscosidade cinemática a 40°C de 46 cSt a 68 cSt e um índice de viscosidade em excesso de 120, e em que referido pelo menos um ácido monocarboxílico compreende uma mistura de ácido iso-pentanóico, ácido n-heptanóico e ácido iso-nonanóico, compreendendo de 1,75 a 2,25 mols de ácido iso-pentanóico e 0,75 a 1,25 mols de ácido n-heptanóico por mol de ácido iso-nonanóico.

2. Composição de poliol éster, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a referida mistura compreende de 1,9 a 2,1 mols de ácido iso-pentanóico e de 0,9 a 1,1 mols de ácido n-heptanóico por mol de ácido iso-nonanóico.

3. Composição de poliol éster, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato de que a composição final de poliol éster tem uma viscosidade cinemática a 40°C de 50 cSt a 60 cSt.

4. Composição de poliol éster, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada** pelo fato de que compreende

60% de ésteres de monopentaeritritol, 20% de ésteres de dipentaeritritol e 20% de ésteres tri- e pentaeritritóis superiores.

5. Fluido de trabalho, **caracterizado** pelo fato de que compreende (a) um refrigerante e (b) a composição de poliol éster, conforme qualquer uma das reivindicações anteriores.

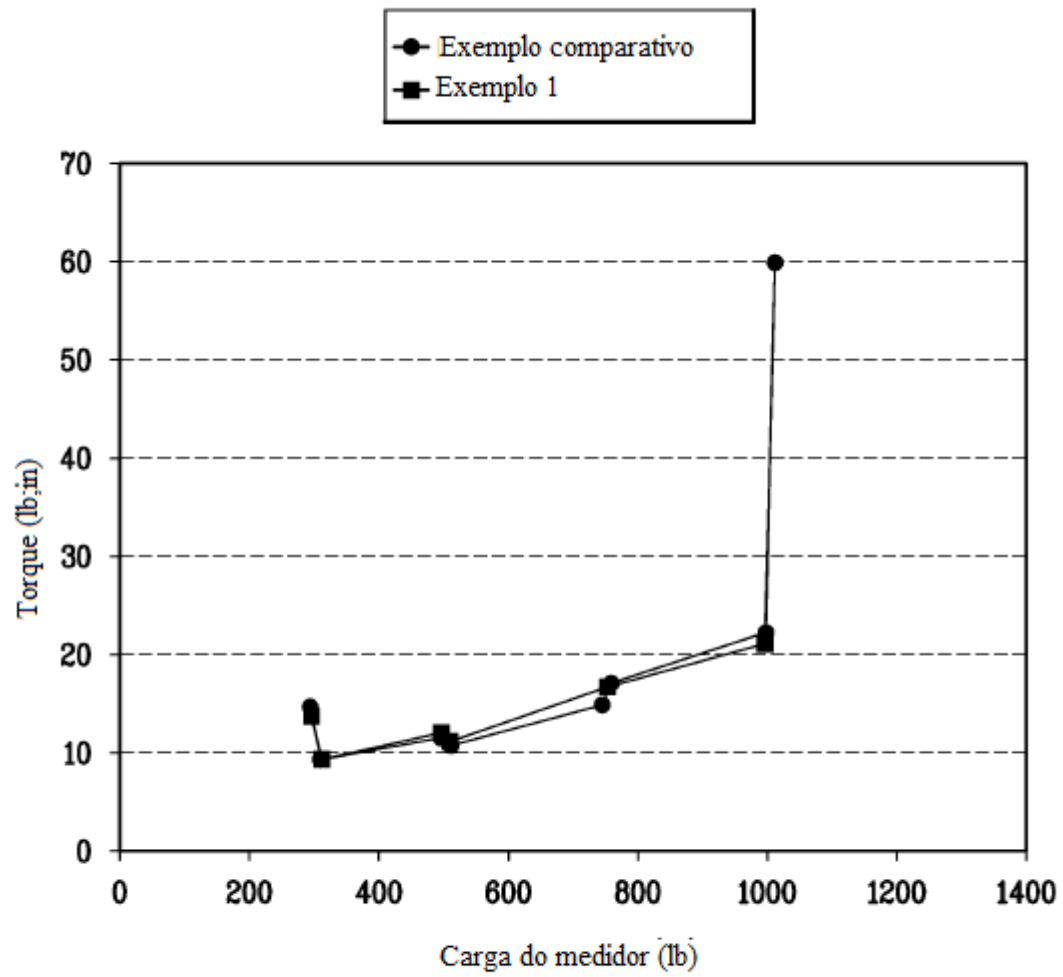
6. Fluido de trabalho, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que o refrigerante é um hidrofluorcarboneto, um fluorcarboneto ou uma mistura destes.

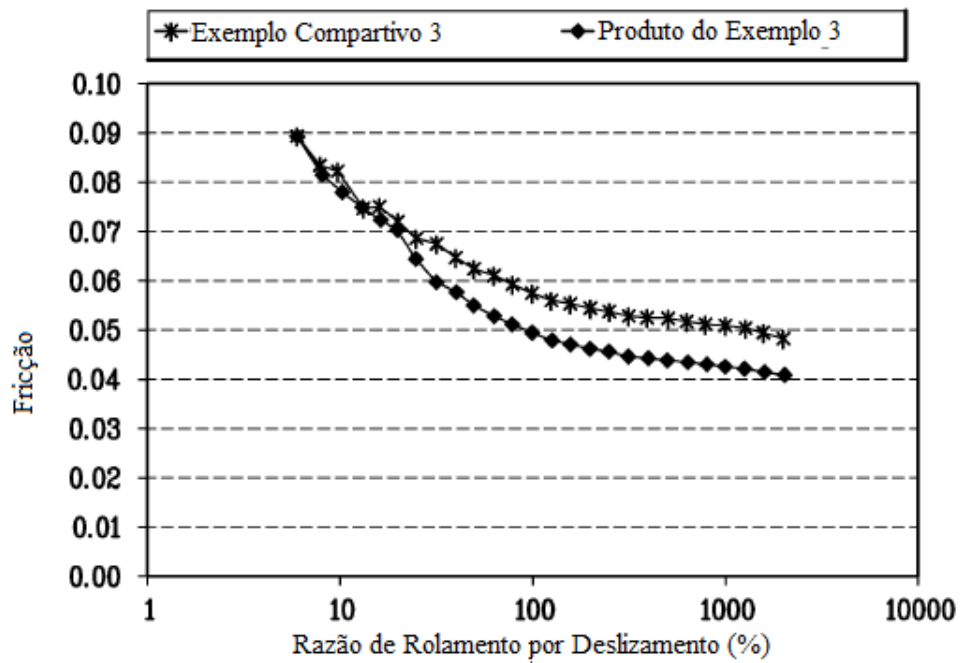
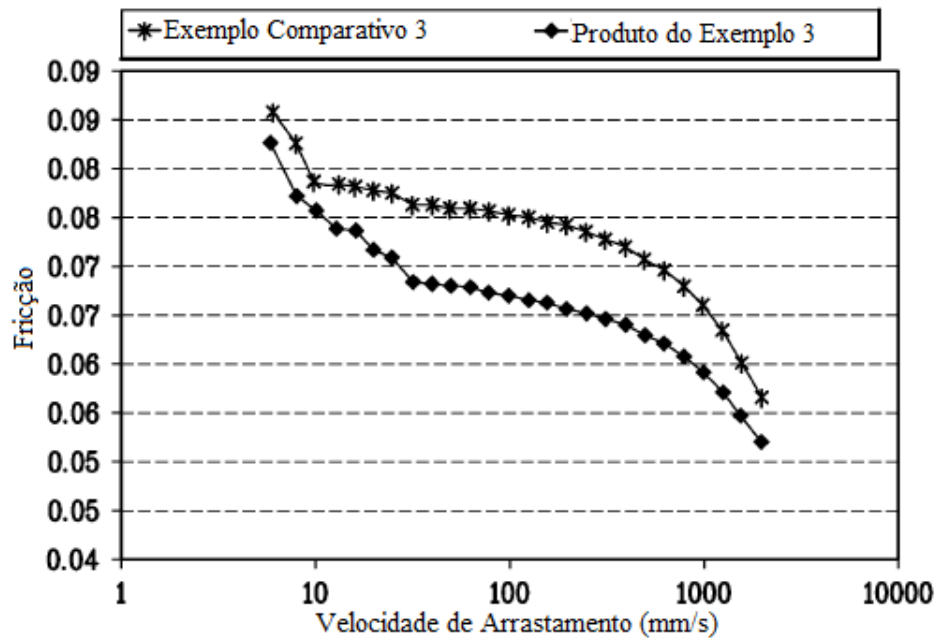
7. Processo para produzir uma composição de poliol éster, conforme qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

(i) reagir pentaeritritol com referido pelo menos um ácido monocarboxílico na presença de um catalisador de ácido e a uma razão molar inicial de grupos carboxil para grupos hidroxil maior do que 0,5:1 a 0,95:1 para formar uma composição parcialmente esterificada; e

(ii) reagir a composição parcialmente esterificada produzida em (i) com referido pelo menos um ácido monocarboxílico adicional para formar uma composição de éster final.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de a razão molar inicial de grupos carboxil para grupos hidroxil ser de 0,7:1 a 0,85:1.

*FIG. 1*



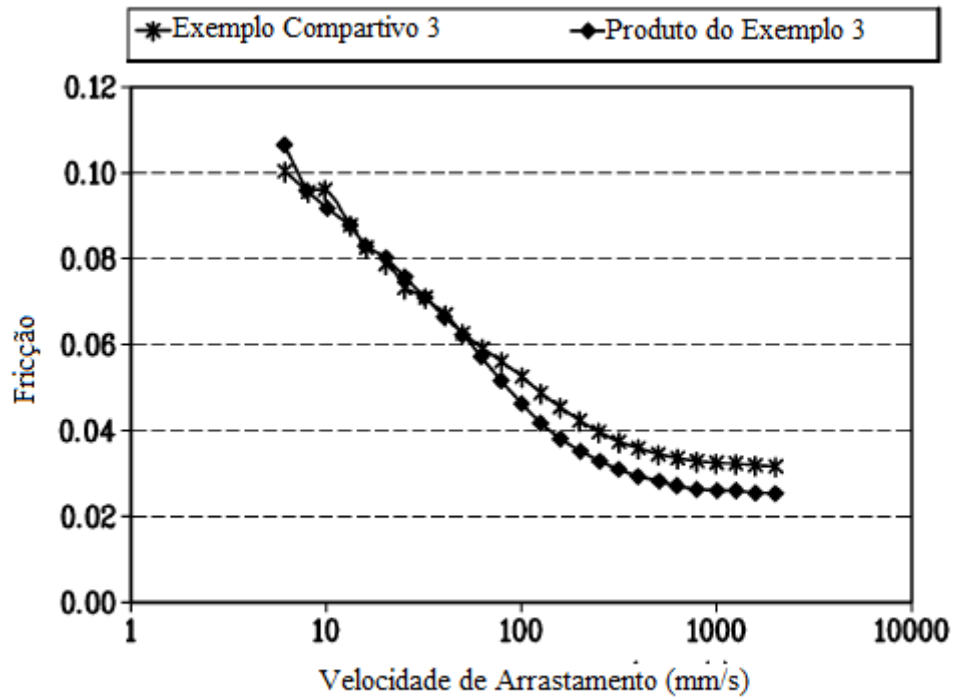


FIG. 2C

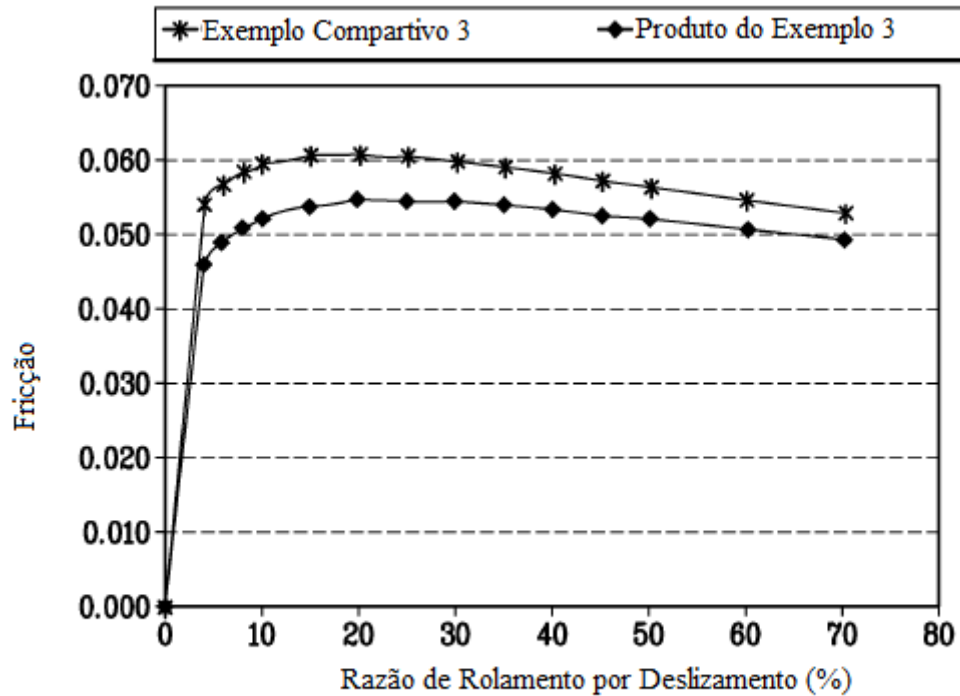


FIG. 3A

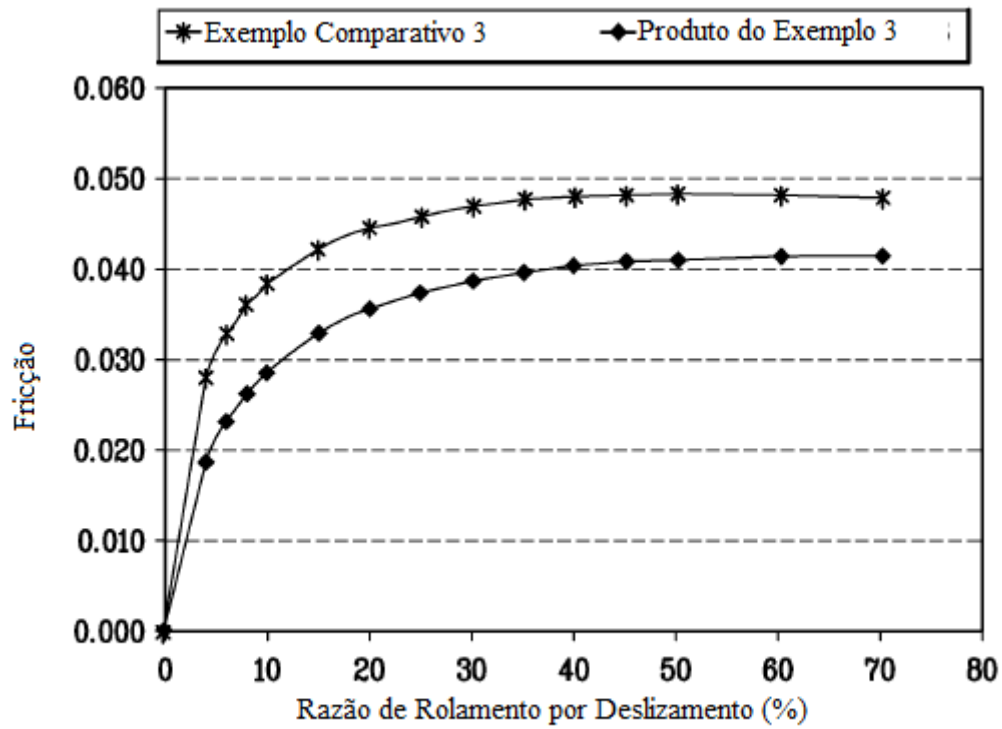


FIG. 3B

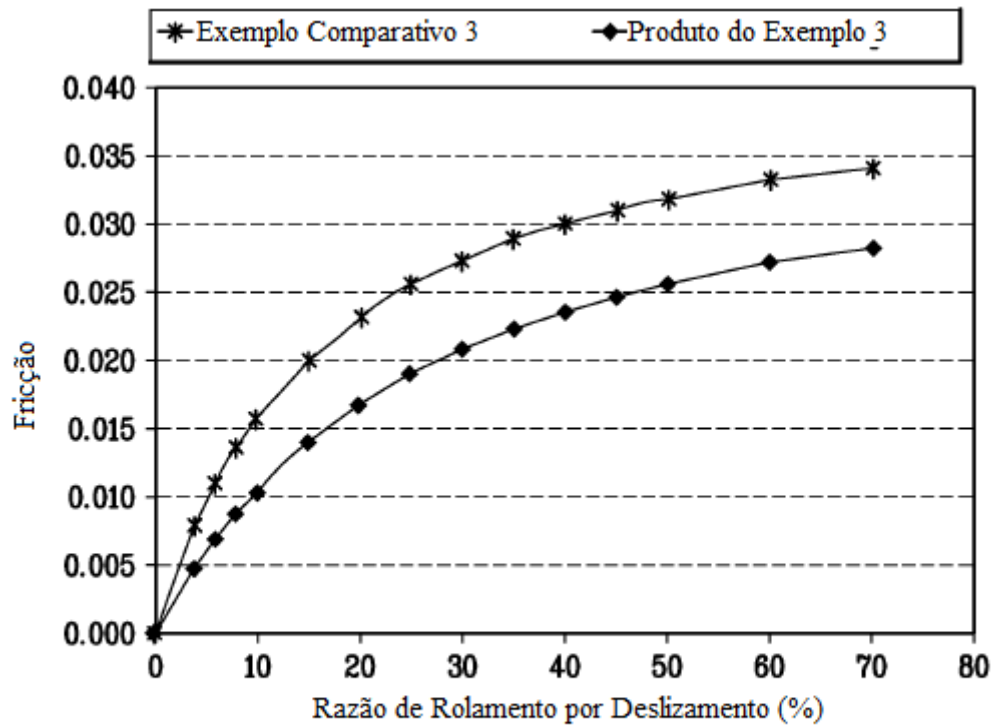


FIG. 3C