

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 004 532**

51 Int. Cl.:

C07C 69/63 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

C10M 131/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2016** **PCT/GB2016/053846**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017** **WO17098234**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2016** **E 16822717 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 3386941**

54 Título: **Composición que comprende ésteres fluorados como lubricantes para fluidos de transferencia de calor**

30 Prioridad:

07.12.2015 GB 201521524

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2025

73 Titular/es:

MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.00%)
Eje 106 (Sin Número), Zona Industrial
78395 San Luis Potosi S.L.P., MX

72 Inventor/es:

LOW, ROBERT ELLIOT;
SHARRATT, ANDREW PAUL y
HODGSON, EMMA JANE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 004 532 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición que comprende ésteres fluorados como lubricantes para fluidos de transferencia de calor

5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden compuestos multiéster.

La enumeración o análisis de una información o un documento publicado previamente en la presente memoria descriptiva no debe considerarse necesariamente un reconocimiento de que la información o el documento forma parte del estado de la técnica o es del conocimiento común general.

10 Los compuestos a base de fluorocarbono se utilizan actualmente en un gran número de aplicaciones comerciales e industriales, tales como propulsores, agentes de soplado y fluidos de transferencia de calor. El interés y el uso de compuestos a base de flúor, particularmente (hidro)fluoroolefinas, como fluidos de transferencia de calor ha aumentado a medida que se buscan nuevos refrigerantes.

15 El diclorodifluorometano (refrigerante R-12) posee una combinación adecuada de propiedades refrigerantes y fue durante muchos años el refrigerante más utilizado. Debido a la preocupación internacional de que los clorofluorocarbonos total y parcialmente halogenados, tales como el diclorodifluorometano y el clorodifluorometano, estaban dañando la capa protectora de ozono de la tierra, hubo acuerdo general en que su fabricación y uso deberían restringirse severamente y eventualmente eliminarse por completo. El uso de diclorodifluorometano se eliminó gradualmente en la década de 1990.

20 El clorodifluorometano (R-22) se introdujo como reemplazo del R-12 debido a su menor potencial de agotamiento de la capa de ozono. Tras las preocupaciones de que el R-22 es un potente gas de efecto invernadero, su uso también se está eliminando gradualmente. R-410A y R-407 (incluyendo R-407A, R-407B y R-407C) se han introducido como refrigerante de reemplazo para R-22. Sin embargo, R-22, R-410A y R-407 tienen un alto potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés, también conocido como potencial de calentamiento de efecto invernadero).

30 Se introdujo el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (refrigerante R-134a) como refrigerante de reemplazo para el R-12. Sin embargo, a pesar de tener un bajo potencial de agotamiento de la capa de ozono, R-134a tiene un GWP de 1430. Sería deseable encontrar reemplazos para el R-134a que tengan un GWP más bajo.

35 El R-152a (1,1-difluoroetano) se ha identificado como una alternativa al R-134a. Es algo más eficiente que el R-134a y tiene un potencial de calentamiento de efecto invernadero de 120. Sin embargo, la inflamabilidad del R-152a se considera demasiado alta, por ejemplo, para permitir su uso seguro en sistemas móviles de aire acondicionado. En particular, su límite inferior inflamable en el aire es demasiado bajo, sus velocidades de llama son demasiado altas y su energía de ignición es demasiado baja.

40 Las (hidro)fluoroolefinas, particularmente los tetrafluoropropenos, se han propuesto como posibles refrigerantes para su uso en diversos dispositivos de transferencia de calor.

45 Los fluidos de transferencia de calor con frecuencia se usan en combinación con lubricantes, tal como en los sistemas de calefacción y refrigeración. Dichos lubricantes se incluyen en las composiciones de transferencia de calor para garantizar un funcionamiento suave continuo del sistema de transferencia de calor.

50 Es necesario que los lubricantes usados en las composiciones de transferencia de calor sean compatibles con los refrigerantes de las composiciones. La compatibilidad del lubricante y el refrigerante se basa en una serie de factores, tales como el deseo de una miscibilidad al menos parcial en una parte del intervalo de temperatura de funcionamiento, una baja tendencia a degradarse o reaccionar en uso y viscosidades apropiadas para la aplicación.

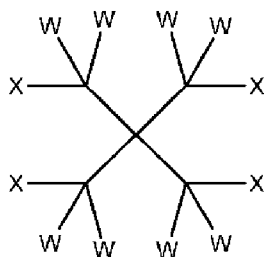
55 Existe, por lo tanto, la necesidad de lubricantes que puedan usarse junto con fluidos de transferencia de calor, tanto los que se utilizan actualmente como los que se proponen como composiciones de reemplazo. En concreto, se desean lubricantes que sean miscibles con una amplia gama de fluidos de transferencia de calor, posean una viscosidad apropiada, no reduzcan el rendimiento de los fluidos de transferencia de calor y tengan inflamabilidad baja; todo además de actuar satisfactoriamente como lubricante.

60 Los lubricantes con inflamabilidad baja son particularmente importantes para los fluidos de transferencia de calor que se utilizan en el aire acondicionado de los automóviles, ya que dichas composiciones corren peligro de entrar en contacto con las superficies metálicas calientes del motor.

El documento WO 2012/006206 se refiere a combinaciones de fluidos de transferencia de calor para su uso en aplicaciones de refrigeración, transferencia de calor, bomba de calor y aire acondicionado, en particular, combinaciones de aceites de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y ésteres de poliol.

65 La presente invención aborda las deficiencias anteriores y otras mediante proporcionando una composición que comprende una porción de transferencia de calor y una porción lubricante que comprende un compuesto de fórmula

(I):



Fórmula (I)

5

en donde

W se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, F, Cl, Br e I;

10

X se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, F, Cl, Br, I, CW_3 y OR sobre la base de que al menos una X es OR;R se selecciona independientemente del grupo que consiste en $C(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY$ y $CW_2C(CW_2OC(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY)_3$;

m es un número entero de 0 a 2;

n es un número entero de 2 a 8;

15

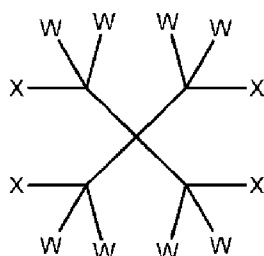
Y es $C(Z)_3$; y

Z se selecciona independientemente del grupo que consiste en un H, F, Cl, Br e I;

en donde la porción de transferencia de calor comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en (hidro)fluoroolefinas (HFO), hidrofluorocarbonos (HFC), clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), propano, propileno, n-butano e isobutano.

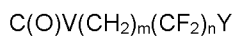
20

También se proporciona, pero no se reivindica, un método para preparar un compuesto de fórmula (I) que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (A) con un compuesto de fórmula (B):



Fórmula (A)

25



Fórmula (B)

en donde

30

W se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, F, Cl, Br e I;

X se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, F, Cl, Br, I, CW_3 y R, sobre la base de que al menos una X es OR;R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H y $CW_2C(CW_2OH)_3$;

35

m es un número entero de 0 a 2;

n es un número entero de 2 a 8;

V es OH, F, Cl, Br o I;

Y es $C(Z)_3$; y

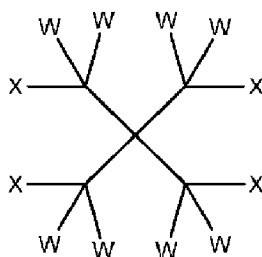
Z se selecciona independientemente del grupo que consiste en un H, F, Cl, Br e I.

40

Composiciones de la invención

En un aspecto, la invención proporciona una composición que comprende una porción de transferencia de calor y una porción de lubricante que comprende un compuesto de fórmula (I):

45



Fórmula (I)

en donde

W se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, F, Cl, Br e I;
 X se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, F, Cl, Br, I, CW₃ y OR sobre la base de que al menos una X es OR;
 R se selecciona independientemente del grupo que consiste en C(O)(CH₂)_m(CF₂)_nY y CW₂C(CW₂OC(O)(CH₂)_m(CF₂)_nY)₃;
 m es un número entero de 0 a 2;
 n es un número entero de 2 a 8;
 Y es C(Z)₃; y
 Z se selecciona independientemente del grupo que consiste en un H, F, Cl, Br e I
 en donde la porción de transferencia de calor comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en (hidro)fluoroolefinas (HFO), hidrofluorocarbonos (HFC), clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), propano, propileno, n-butano e isobutano.

Dichos compuestos muestran una excelente resistencia a la ignición, incluso cuando se exponen a superficies calientes.

En una realización, dos de los sustituyentes X son OR y los otros dos sustituyentes X son, preferentemente, H. Preferiblemente W es H. Ventajosamente, R es C(O)(CH₂)_m(CF₂)_nY. Preferentemente, m es un número entero de 0 a 1, por ejemplo, 0. Favorablemente, n es un número entero de 5 a 8, tal como 5 o 6. Preferentemente, cuando m es 0, n es un número entero de 5 o 6. Como alternativa, cuando m es 1, n es un número entero de 4 a 7. Preferentemente, Y es C(Z)₃, en donde, Z es ventajosamente H o F. Ventajosamente, Z es CF₃ o CF₂H.

En una realización adicional, dos de los sustituyentes X son OR y los otros dos sustituyentes X son, preferentemente, H. Preferiblemente W es H. Ventajosamente, R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en C(O)(CF₂)₅CF₃, C(O)(CF₂)₅CF₂H y C(O)(CF₂)₆CF₃.

En una realización alternativa, tres de los sustituyentes X son OR y el otro sustituyente X es CW₃, preferentemente W es H. Ventajosamente, R es C(O)(CH₂)_m(CF₂)_nY. Preferentemente, m es un número entero de 0 a 1, por ejemplo, 0. Favorablemente, n es un número entero de 5 a 8, tal como 5 o 6. Preferentemente, cuando m es 0, n es un número entero de 5 o 6. Como alternativa, cuando m es 1, n es un número entero de 4 a 7. Preferentemente, Y es C(Z)₃, en donde, Z es ventajosamente H o F. Ventajosamente, Z es CF₃ o CF₂H.

En una realización adicional, tres de los sustituyentes X son OR y el otro sustituyente X es CW₃, preferentemente W es H. Ventajosamente, R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en C(O)(CF₂)₅CF₃, C(O)(CF₂)₅CF₂H y C(O)(CF₂)₆CF₃.

En una realización, los cuatro sustituyentes X son OR y, preferentemente, W es H. Ventajosamente, R es C(O)(CH₂)_m(CF₂)_nY. Preferentemente, m es un número entero de 0 a 1, por ejemplo, 0. Favorablemente, n es un número entero de 5 a 8, tal como 5 o 6. Preferentemente, cuando m es 0, n es un número entero de 5 o 6. Como alternativa, cuando m es 1, n es un número entero de 4 a 7. Preferentemente, Y es C(Z)₃, en donde, Z es ventajosamente H o F. Ventajosamente, Z es CF₃ o CF₂H.

En una realización, los cuatro sustituyentes X son OR y, preferentemente, W es H. Ventajosamente, R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en C(O)(CF₂)₅CF₃, C(O)(CF₂)₅CF₂H y C(O)(CF₂)₆CF₃.

En una realización adicional más, los cuatro sustituyentes X son OR, preferentemente W es H, en donde tres de los sustituyentes R son C(O)(CH₂)_m(CF₂)_nY y el sustituyente R restante es CW₂C(CW₂OC(O)(CH₂)_m(CF₂)_nY)₃. Preferentemente, m es un número entero de 0 a 1, por ejemplo, 0. Favorablemente, n es un número entero de 5 a 8, tal como 5 o 6. Preferentemente, cuando m es 0, n es un número entero de 5 o 6. Como alternativa, cuando m es 1, n es un número entero de 4 a 7. Preferentemente, Y es C(Z)₃, en donde, Z es ventajosamente H o F. Ventajosamente, Z es CF₃ o CF₂H.

En una realización adicional, los cuatro sustituyentes X son OR, preferentemente W es H. Ventajosamente, tres de los sustituyentes R se seleccionan independientemente del grupo que consiste en $C(O)(CF_2)_5CF_3$, $C(O)(CF_2)_5CF_2H$ y $C(O)(CF_2)_6CF_3$ y el sustituyente R restante se selecciona independientemente del grupo que consiste en

5 $CH_2C(COC(O)(CF_2)_5CF_3)_3$, $CH_2C(COC(O)(CF_2)_5CF_2H)_3$ y $CH_2C(COC(O)(CF_2)_6CF_3)_3$.

En algunas realizaciones, los grupos R de la fórmula (I) pueden ser todos iguales. En otras realizaciones, los grupos R se seleccionarán independientemente entre los grupos detallados anteriormente.

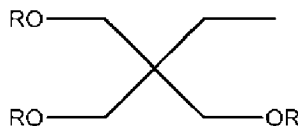
10 En una realización, el compuesto de fórmula (I) puede ser una estructura de acuerdo con la fórmula (II), en donde R es $C(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY$. Preferentemente, R puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en - $C(O)(CF_2)_5CF_3$, - $C(O)(CF_2)_5CF_2H$ y - $C(O)(CF_2)_6CF_3$.



15 *Fórmula (II)*

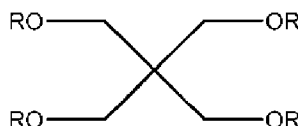
En otra realización, el compuesto de fórmula (I) puede tener una estructura de acuerdo con la fórmula (III), en donde R es $C(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY$. Preferentemente, R puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en - $C(O)(CF_2)_5CF_3$, - $C(O)(CF_2)_5CF_2H$ y - $C(O)(CF_2)_6CF_3$.

20



Fórmula (III)

25 En una realización adicional, el compuesto de fórmula (I) puede ser una estructura de acuerdo con la fórmula (IV), en donde R es $C(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY$. Preferentemente, R puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en - $C(O)(CF_2)_5CF_3$, - $C(O)(CF_2)_5CF_2H$ y - $C(O)(CF_2)_6CF_3$.



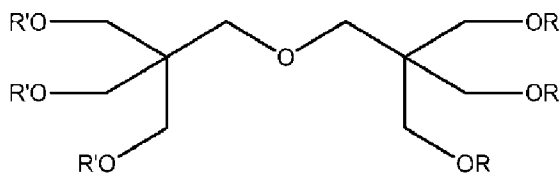
Fórmula (IV)

30

En una realización alternativa, el compuesto de fórmula (I) puede ser una estructura de acuerdo con la fórmula (IV), en donde tres sustituyentes R son $C(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY$ y el sustituyente R restante es $CW_2C(CW_2OC(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY)_3$. Preferentemente, W es H. Ventajosamente, m es 0. Opcionalmente, n es 5 o 6. Preferentemente, Y es CF_3 o CF_2H . Preferentemente, tres de los sustituyentes R se seleccionan independientemente del grupo que consiste en - $C(O)(CF_2)_5CF_3$, - $C(O)(CF_2)_5CF_2H$ y $C(O)(CF_2)_6CF_3$ y el sustituyente R restante se selecciona del grupo que consiste en - $CH_2C(CH_2OC(O)(CF_2)_5CF_3)_3$, - $CH_2C(CH_2OC(O)(CF_2)_5CF_2H)_3$ y - $CH_2C(CH_2OC(O)(CF_2)_6CF_3)_3$. Para ayudar visualmente, la sustitución de $CW_2C(CW_2OC(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY)_3$ que está entre paréntesis por CW_2OR' y haciendo W igual a H, daría lugar a que R se seleccionara independientemente entre $C(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY$ o $CH_2C(CH_2OR')_3$. Por consiguiente, en esta realización cuando tres sustituyentes R son $C(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY$, el sustituyente R restante es $CW_2C(CW_2OC(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY)_3$ y W es H, el compuesto de

40

fórmula (I) puede estar representado por una estructura de acuerdo con la fórmula (V).



Fórmula (V)

45

En otra realización, la porción lubricante comprende uno o más compuestos de fórmula (I). Preferentemente, el

compuesto de fórmula (I) está en una proporción de al menos el 10 % en peso a al menos el 50 % en peso del lubricante. Más preferentemente, el compuesto de fórmula (I) comprende al menos el 80 % en peso o el 90 % en peso del lubricante.

- 5 En una realización adicional, la composición puede comprender al menos dos compuestos diferentes de fórmula (I). Preferentemente, los al menos dos compuestos diferentes pueden estar presentes en la composición en una proporción de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, por ejemplo, 5-1:1-5.

- 10 Los compuestos de fórmula (I) son menos inflamables que los lubricantes a base de polialquilenglicol (PAG) y/o éster de poliol (POE). Preferentemente, los compuestos de fórmula (I) tienen una temperatura de ignición más baja de aproximadamente 500 °C o mayor, tal como 510 °C, 520 °C, 530 °C, 540 °C, 550 °C, 560 °C, 570 °C, 580 °C, 590 °C, preferiblemente aproximadamente 600 °C o mayor, por ejemplo, 610 °C, 620 °C, 630 °C o 640 °C.

- 15 Ventajosamente, los compuestos de fórmula (I) tienen un alto grado de miscibilidad con fluidos de transferencia de calor, particularmente fluidos de transferencia de calor a base de flúor.

- 20 Preferentemente, los compuestos de fórmula (I) tendrán un punto de fusión de aproximadamente -20 °C a aproximadamente -70 °C, tal como de aproximadamente -25 °C a aproximadamente -60 °C, preferentemente de aproximadamente -30 °C a aproximadamente -50 °C.

- 25 Preferentemente, los compuestos de fórmula (I) tendrán una viscosidad apropiada para su uso con fluidos de transferencia de calor, como en aparatos de refrigeración o aire acondicionado. De manera conveniente, los compuestos de fórmula (I) tendrán una viscosidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 220 cSt, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 cSt, de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 cSt o de aproximadamente 20 a aproximadamente 125 cSt. Preferentemente, los compuestos de fórmula (I) tendrán una viscosidad de aproximadamente 32 a aproximadamente 100 cSt. Hay que tener en cuenta que la unidad del SI para medir la viscosidad cinemática es el metro cuadrado por segundo, donde 1 cSt corresponde a 10^{-6} m²/s.

- 30 Los compuestos de fórmula (I) se pueden usar además como agentes de transferencia de calor.

- 35 En otra realización, las composiciones de lubricantes/componentes de transferencia de calor muestran inflamabilidad baja, tal como cuando se pulverizan sobre superficies calientes o se pulverizan a través de una llama. Ventajosamente, la porción de transferencia de calor puede comprender uno o más compuestos seleccionados del grupo de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234ze), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234yf), 3,3,3-trifluoropropeno (R-1243zf), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), trifluoroetano (R1123), 1,1-difluoroetano (R-1132a), 1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno (R1336mzz), 1,1-difluoroetano (R-152a), difluorometano (R-32), fluoroetano (R-161), pentafluoroetano (R-125), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (R-134), propano, propileno, dióxido de carbono, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R-245fa), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (R-236fa), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (R-227ea), 1,1,1-trifluoroetano (R-143a), n-butano, isobutano y 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (R-365mfc), tales como R-1234ze, R-1234yf, R-1243zf, R-134a, R-152a y R-32.

- 40 Para disipar cualquier duda, debe entenderse que cuando un compuesto puede existir como uno de dos isómeros configuracionales, p. ej., isómeros *cis* y *trans* alrededor de un doble enlace, el uso del término sin una designación de isómero (por ejemplo, R-1234ze) se refiere a cualquiera de los isómeros.

- 45 De manera conveniente, la porción de transferencia de calor comprende tetrafluoropropenos. Preferentemente, la porción de transferencia de calor comprende R-1234ze, aún más preferentemente, la porción de transferencia de calor comprende R-1234ze(E). Ventajosamente, la composición de transferencia de calor comprende R-1234yf.

- 50 Ventajosamente, las composiciones de la invención son menos inflamables que una composición que comprende la misma porción de transferencia de calor combinada con un polialquilenglicol (PAG) y/o un lubricante a base de éster de poliol (POE).

- 55 De manera conveniente, las composiciones de la invención son menos inflamables que la porción de transferencia de calor sola.

- 60 Preferentemente, la composición de la invención tiene una temperatura mínima de ignición de aproximadamente 500 °C o más, tal como 510 °C, 520 °C, 530 °C, 540 °C, 550 °C, 560 °C, 570 °C, 580 °C, 590 °C, preferiblemente aproximadamente 600 °C o mayor, por ejemplo, 610 °C, 620 °C, 630 °C o 640 °C.

En una realización, la composición de la invención puede ser no inflamable.

- 65 La inflamabilidad se puede determinar de acuerdo con la norma 34 de ASHRAE que incorpora la norma E-681 de ASTM con la metodología de ensayo según el Anexo 34p de 2004, cuyo contenido íntegro se incorpora en el presente documento por referencia.

De manera conveniente, el Potencial de Calentamiento Global (GWP) de las composiciones de la invención puede ser inferior a aproximadamente 3500, 3000, 2500 o 2000. Por ejemplo, el GWP puede ser inferior a 2500, 2400, 2300, 2200, 2100, 2000, 1900, 1800, 1700, 1600 o 1500. El GWP de las composiciones de la invención es preferentemente inferior a 1400, 1300, 1200, 1100, 1000, 900, 800, 700, 600 o 500.

5 Preferentemente, las composiciones de la invención tienen un agotamiento de la capa de ozono de cero o casi cero.

En una realización, las composiciones de la invención tienen propiedades de transferencia de calor mejoradas con respecto al fluido de transferencia de calor solo.

10 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que los compuestos de fórmula (I) pueden actuar además como agentes de transferencia de calor y, por lo tanto, pueden aumentar las propiedades de transferencia de calor de las composiciones de la invención.

15 Ventajosamente, la composición comprende además un estabilizante.

Preferentemente, el estabilizante se selecciona del grupo que consiste en compuestos a base de dieno, fosfatos, compuestos fenólicos y epóxidos y mezclas de los mismos.

20 De manera conveniente, la composición comprende además un retardante de llama adicional.

Preferentemente, el retardante de llama se selecciona del grupo que consiste en tri-(2-cloroetil)-fosfato, (cloropropil)fosfato, tri-(2,3-dibromopropil)-fosfato, tris-(1,3-dicloropropil)-fosfato, fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, policloruro de vinilo, un yodocarbono fluorado, un bromocarbono fluorado, trifluoro yodometano, perfluoroalquilaminas, bromo-fluoroalquilaminas y mezclas de los mismos.

25 La invención también proporciona un dispositivo de transferencia de calor que contiene una composición de la invención y/o el uso de una composición de la invención en un dispositivo de transferencia de calor.

30 En una realización, el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración.

De manera conveniente, el dispositivo de transferencia de calor se selecciona del grupo que consiste en sistemas de aire acondicionado para automóviles, sistemas de aire acondicionado residenciales, sistemas de aire acondicionado comerciales, sistemas refrigeradores residenciales, sistemas congeladores residenciales, sistemas refrigeradores comerciales, sistemas congeladores comerciales, sistemas de aire acondicionado enfriadores, sistemas de refrigeración enfriadores y sistemas de bombas de calor comerciales o residenciales.

40 Preferentemente, el dispositivo de transferencia de calor contiene un compresor.

También se proporciona un método para enfriar un artículo, que comprende condensar una composición de la invención y posteriormente evaporar la composición en la proximidad del artículo que se ha de enfriar.

45 También se proporciona un método para calentar un artículo, que comprende condensar una composición de la invención en las proximidades del artículo que se ha de calentar y después evaporar la composición.

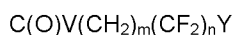
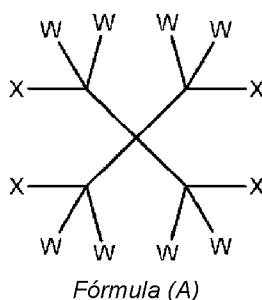
Se proporciona también un dispositivo mecánico de generación de energía que contiene una composición de la invención. Preferentemente, el dispositivo mecánico generador de energía está adaptado para usar un ciclo Rankine o una modificación del mismo para generar trabajo a partir del calor.

50 También se proporciona un método de reacondicionamiento de un dispositivo de transferencia de calor que comprende la etapa de retirar un fluido de transferencia de calor existente e introducir una composición de la invención. Preferentemente, el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración. Ventajosamente, el dispositivo de transferencia de calor es un sistema de aire acondicionado.

55 También se proporciona un método para reducir la inflamabilidad de una composición mediante la adición de uno o más compuestos diferentes de fórmula (I).

Métodos de preparación de compuestos de fórmula (I) y composiciones de la invención

60 También se proporciona un método para preparar un compuesto de fórmula (I) que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (A) con un compuesto de fórmula (B):



Fórmula (B)

5

en donde

W se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, F, Cl, Br e I;

10

X se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, F, Cl, Br, I, CW_3 y R, sobre la base de que al menos una X es OR;

R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H y $\text{CW}_2\text{C(CW}_2\text{OH)}_3$;

m es un número entero de 0 a 2;

n es un número entero de 2 a 8;

V es OH, F, Cl, Br o I;

15

Y es C(Z)_3 ; y

Z se selecciona independientemente del grupo que consiste en un H, F, Cl, Br e I.

En una realización, en el compuesto de acuerdo con la fórmula (A), dos de los sustituyentes X son OR y los otros dos sustituyentes X son H. Preferentemente, W es H. Ventajosamente, R es H.

20

En otra realización, en el compuesto de acuerdo con la fórmula (A), tres de los sustituyentes X son OR y el otro sustituyente X es CW_3 . Preferentemente, W es H. Ventajosamente, R es H.

En una realización adicional, en el compuesto de acuerdo con la fórmula (A), los cuatro sustituyentes X son OR. Preferentemente, W es H. Ventajosamente, R es H.

25

En otra realización, en el compuesto de acuerdo con la fórmula (A), tres de los sustituyentes X son OR y el sustituyente X restante es $\text{CW}_2\text{C(CW}_2\text{OH)}_3$. Preferentemente, W es H. Ventajosamente, R es H.

30

En una realización, el compuesto de acuerdo con la fórmula (A) puede seleccionarse de la lista que consiste en pentaeritritol, trimetilolpropano, di-pentaeritritol y neopentilenglicol.

En una realización, en el compuesto de acuerdo con la fórmula (B), m es un número entero de 0 o 1, por ejemplo, 0. Favorablemente, n es un número entero de 5 a 8, tal como 5 o 6. Preferentemente, cuando m es 0, n es un número entero de 5 o 6. Como alternativa, cuando m es 1, n es un número entero de 4 a 7. Preferentemente, Y es C(Z)_3 , en donde, Z es ventajosamente H o F. Ventajosamente, Z es CF_3 o CF_2H . Preferentemente, V es Cl o Br.

35

En una realización adicional, el compuesto de acuerdo con la fórmula (B) puede seleccionarse de la lista que consiste en $\text{CO}_2\text{H(CF}_2\text{)}_5\text{CF}_3$, $\text{CO}_2\text{H(CF}_2\text{)}_5\text{CF}_2\text{H}$ y $\text{CO}_2\text{H(CF}_2\text{)}_6\text{CF}_3$.

40

En otra realización, el compuesto de acuerdo con la fórmula (B) puede seleccionarse de la lista que consiste en $\text{ClC(O)(CF}_2\text{)}_5\text{CF}_3$, $\text{ClC(O)(CF}_2\text{)}_5\text{CF}_2\text{H}$ y $\text{ClC(O)(CF}_2\text{)}_6\text{CF}_3$.

En una realización, el método puede proceder mediante la reacción de al menos dos compuestos diferentes de fórmula (A) con al menos dos compuestos diferentes de fórmula (B).

45

Preferentemente, la relación molar del compuesto de fórmula (A) al compuesto de fórmula (B) es al menos 1:2.

En algunas realizaciones, el método se lleva a cabo en una reacción de una sola etapa.

50

Las composiciones de la invención se pueden preparar mediante el método de mezclar uno o más compuestos de fórmula (I) con un fluido de transferencia de calor.

Las composiciones de la invención pueden prepararse mezclando uno o más compuestos de fórmula (I), preparados mediante un método de la invención, con un fluido de transferencia de calor.

55

El fluido de transferencia de calor comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo de (hidro)fluoroolefinas

(HFO), hidrofluorocarbonos (HFC), clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), propano, propileno, n-butano e isobutano.

Ventajosamente, el fluido de transferencia de calor comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo de R-1234ze, R-1234yf, R-1243zf, R-134a, R-152a, R-32, R-161, R-125, R-134, propano, propileno, dióxido de carbono, R-245fa, R-236fa, R-227ea, R-143a, n-butano, isobutano y R-365mfc.

De manera conveniente, en donde el fluido de transferencia de calor comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo de R-1234ze, R-1234yf, R-1243zf, R-134a, R-152a y R-32.

Preferentemente, el fluido de transferencia de calor comprende R-1234ze.

Preferentemente, el fluido de transferencia de calor comprende R-1234yf.

Los compuestos de Fórmula (I) pueden proporcionarse mediante el método siguiente. A una mezcla de 6,7 g de trimetilolpropano y 62,1 g de ácido perfluorooctanoico, calentada hasta el punto de fusión, se añadió gota a gota 1 ml de ácido sulfúrico, después de lo cual se mantuvo el calentamiento durante 2 horas. La mezcla resultante se lavó con agua, solución de carbonato sódico y se secó de nuevo con productos, se secó sobre CaCl_2 y se destiló en una bomba de vacío de aceite.

Un método alternativo de fabricación de compuestos de Fórmula (I) es el siguiente. Se mezclaron 1,97 mmol de un cloruro de acilo y 0,66 mmol de un poliol en un matraz de fondo redondo y se calentaron entre 70 y 150 °C durante 12 horas. La solución se dejó enfriar y el exceso de cloruro ácido se eliminó por destilación. A continuación, el compuesto resultante se purificó opcionalmente mediante cromatografía en gel de sílice.

Otro método alternativo para fabricar compuestos de Fórmula (I) es el siguiente. Un matraz de fondo redondo de 3 bocas, equipado con un embudo de goteo y un condensador, se secó con llama y se colocó bajo una atmósfera de N_2 . El alcohol se añadió al matraz de fondo redondo a temperatura ambiente. El cloruro ácido fluorado o parcialmente fluorado se dispensó en una guantera y se transfirió al alcohol a través del embudo de goteo a 0 °C. A continuación, la mezcla de reacción se calentó lentamente a reflujo y se dejó hasta que no se desprendió más cloruro de hidrógeno. A continuación, la mezcla se destiló al vacío.

Con este método se preparó una serie de poliésteres fluorados, véase la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Estructura
1	
2	
3	

(continuación)

Ejemplo	Estructura
4	

Ensayos de colector caliente

- 5 Se realizó una evaluación de la facilidad de ignición del fluido del ejemplo 4 en contacto con una superficie metálica caliente, utilizando el aparato de ensayo y el método de ensayo descritos en la norma ISO ISO-20823:2003. En este ensayo, se permitió que cayeran verticalmente gotitas del fluido hacia abajo sobre una superficie caliente cilíndrica calentada internamente, inclinada en un ángulo poco profundo con respecto a la horizontal, y que además estaba equipada con un canalón horizontal para atrapar líquido en un lado del cuerpo cilíndrico. (La superficie se describe en lo sucesivo en el presente documento como "colector").

La temperatura del colector se aumentó gradualmente hasta que se observó la ignición. Durante cada ensayo también se registraron observaciones sobre el carácter y el vigor de la ignición. Se sometieron a ensayo cinco fluidos de la invención, dos lubricantes de tipo PAG (Nippon Denso ND12 y Daphne FD46XG, Ejemplos Comparativos 1 y 2, respectivamente) y un lubricante de POE (Emkarate RL68H, Ejemplo Comparativo 3).

Tabla 2

Ejemplo	Temperatura máxima sin ignición (°C)	Temperatura mínima con ignición (°C)	Observaciones
Ejemplo de referencia 4	635	640	Retraso de 30 segundos antes de la ignición
Ejemplo comparativo 1	438	443	Ignición inmediata; se recogió líquido ardiente
Ejemplo comparativo 2	462	467	Ignición inmediata; se recogió líquido ardiente
Ejemplo comparativo 3	628	633	Ignición inmediata; el gas sobre la bandeja también se inflamó por gotitas

20 Como puede verse a partir de los resultados anteriores, se encontró que las especies fluoradas presentaban una temperatura de combustión elevada en comparación con los materiales lubricantes de polialquilenglicol (PAG) y éster de poliol (POE) disponibles en el mercado.

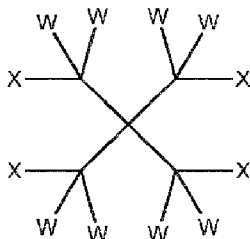
25 Preferencias y opciones para un aspecto, característica o parámetro determinado de la invención deben, a menos que el contexto indique otra cosa, considerarse como divulgadas en combinación con todas y cada una de las preferencias y opciones para todos los demás aspectos, características y parámetros de la invención.

Cuando una molécula, por ejemplo, HFO-1234ze, puede adoptar la forma de isómeros E y Z, la divulgación general de esa molécula pretende referirse igualmente a ambos isómeros E y Z.

30 La invención se define por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una porción de transferencia de calor y una porción de lubricante que comprende un compuesto de fórmula (I):



Fórmula (I)

en donde

W se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en H, F, Cl, Br e I;

X se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, F, Cl, Br, I, CW_3 y OR sobre la base de que al menos una X es OR;

R se selecciona independientemente del grupo que consiste en $C(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY$ y $CW_2C(CW_2OC(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY)_3$;

m es un número entero de 0 a 2;

n es un número entero de 2 a 8;

Y es $C(Z)_3$; y

Z se selecciona independientemente del grupo que consiste en un H, F, Cl, Br e I;

en donde la porción de transferencia de calor comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en (hidro)fluoroolefinas (HFO), hidrofluorocarbonos (HFC), clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), propano, propileno, n-butano e isobutano.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde al menos dos de los sustituyentes X son OR, opcionalmente, en donde al menos 2 sustituyentes X son H.

3. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos tres de los sustituyentes X son OR.

4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R es $C(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY$.

5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde un sustituyente R es $CW_2C(CW_2OC(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY)_3$, opcionalmente en donde tres sustituyentes R son $C(O)(CH_2)_m(CF_2)_nY$.

6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cuando m es 0, n es un número entero de 5 a 8; opcionalmente, en donde cuando m es 0, n es un número entero de 5 o 6; o en donde Y es CF_3 ; o en donde Y es CF_2H y m es 5.

7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde cuando m es 1, n es un número entero de 4 a 7.

8. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde Y se selecciona independientemente del grupo que consiste en CF_3 y CF_2H .

9. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde W es H.

10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la porción de lubricante comprende un compuesto de acuerdo con la fórmula 1, en una proporción de al menos el 10, 20, 30, 40, 50 % en peso del peso total del lubricante.

11. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende al menos dos compuestos diferentes de fórmula (I).

12. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la porción de transferencia de calor comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo de R-1234ze, R-1234yf, R-1243zf,

R1123, R-1132a, R1336mzz, R-134a, R-152a, R-32, R-161, R-125, R-134, R-245fa, R-236fa, R-227ea, R-143a y R365mfc.

- 5 13. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es menos inflamables que una composición que comprende la misma porción de transferencia de calor combinada con un polialquilenglicol (PAG) y/o un lubricante a base de éster de poliol (POE); o
que es menos inflamable que el fluido de transferencia de calor.
- 10 14. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una temperatura de ignición de aproximadamente 500 °C o superior, preferiblemente de aproximadamente 600 °C o superior; o
que no es inflamable.
- 15 15. Un dispositivo de transferencia de calor que contiene una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, preferentemente, el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración; que se selecciona opcionalmente del grupo que consiste en sistemas de aire acondicionado para automóviles, sistemas de aire acondicionado residenciales, sistemas de aire acondicionado comerciales, sistemas refrigeradores residenciales, sistemas congeladores residenciales, sistemas refrigeradores comerciales, sistemas congeladores comerciales, sistemas de aire acondicionado enfriadores, sistemas de refrigeración enfriadores y sistemas de bombas de calor comerciales o residenciales.