



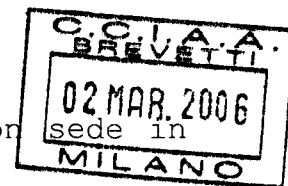
MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102006901391227
Data Deposito	02/03/2006
Data Pubblicazione	02/09/2007

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	K		

Titolo

FLUIDI DI SCAMBIO TERMICO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con

Milano, Via Turati, 12.

* * * * *

MI 2004A 000381

La presente invenzione riguarda fluidi a base di idrofluoroeteri e/o idrofluoropolietieri per scambio di calore aventi una migliorata stabilità in presenza di metalli e/o acidi di Lewis.

Più in particolare l'invenzione si riferisce a fluidi costituiti da idrofluoroeteri e/o idrofluoropolietieri in miscela con composti parzialmente fluorurati, detti fluidi aventi una migliorata stabilità in presenza di metalli e/o acidi di Lewis, in particolare a temperature superiori ai 200°C. Inoltre la presente invenzione si riferisce all'uso di dette miscele come fluidi di scambio termico sia alle alte che alle basse temperature, in particolare in circuiti di scambio termico primari e secondari, diretto o indiretto.

E' noto utilizzare perfluoropolietieri o fluorocarburi (FC) come fluidi per scambio di calore (heat transfer) grazie alla loro elevatissima inerzia chimica, allo loro non infiammabilità e al loro ampio campo di liquido che permette di impiegare lo stesso fluido in un intervallo di temperature molto ampio, ad esempio da -120°C a +250°C.

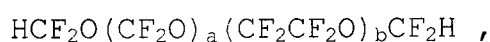
Tuttavia, come è noto, i perfluoropolietieri e i fluorocarburi, pur avendo un ODP (Ozone Depletion Potential)

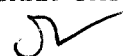


uguale a zero, presentano un elevato Global Warming Potential (GWP). Al fine di ridurre l'impatto ambientale, in particolare il GWP, negli ultimi anni sono stati sviluppati fluidi fluorocarburi parzialmente idrogenati HFC (idrofluorocarburi) a basso GWP. Tuttavia questi HFC, pur avendo un GWP basso, hanno un campo di temperature di applicazione limitato in quanto hanno bassi punti di ebollizione che richiedono alte pressioni per il loro utilizzo in forma liquida. Nel caso di idrofluorocarburi HFC aventi punti di ebollizione maggiori, il loro impiego a bassa temperatura è sconsigliato a causa delle loro elevate viscosità a bassa temperatura.

Altri fluidi noti nell'arte aventi atomi di idrogeno nella molecola sono gli idrofluoro(poli)eteri: la presenza dell'idrogeno nella molecola riduce il tempo di vita di questi prodotti nella stratosfera rispetto agli omologhi prodotti perfluorurati e di conseguenza riduce il GWP. Esempi di questi fluidi sono gli idrofluoroeteri HFE commercializzati da 3M, quali ad esempio $C_4F_9O-CH_3$ (HFE™ 7100), $C_4F_9O-C_2H_5$ (HFE™ 7200), $C_2F_5CF(OCH_3)CF(CF_3)_2$ (HFE™ 7300) e $C_3F_7CF(OC_2H_5)CF(CF_3)_2$ (HFE™ 7500), i quali presentano GWP (riferito a CO_2 e ad un orizzonte temporale di 100 anni) compresi tra 50 e 300.

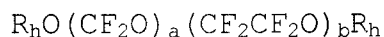
Altri esempi di tali fluidi sono gli idrofluoropolietieri commercializzati dalla Solvay Solexis come H-Galden® ZT aventi formula generale:





i quali presentano GWP compresi tra 1.800 e 2.000, ad esempio H-Galden® ZT 85, ZT 130, ZT 150, ZT 180 (si veda quanto riportato nell'articolo "Hydrofluoropolyethers" pubblicato su Journal Fluorine Chemistry, 95(1999), pagg. 41-50, di Marchionni et al.).

Un'ulteriore classe di idrofluoropolieteri caratterizzati da un GWP molto basso, generalmente inferiore a 300, sono quelli di formula generale



con $R_h = -CH_3, -C_2H_5$.

Gli idrofluoropolieteri, oltre ad avere un basso GWP, presentano proprietà di scambio termico confrontabili con quelle dei perfluorurati e degli idrofluorocarburanti e hanno una variazione di viscosità con la temperatura molto bassa, il che li rende particolarmente adatti all'impiego in applicazioni dove è richiesto lo scambio termico sia ad alta che a bassa temperatura.

Normalmente gli idrofluoro(poli)eteri sono impiegati in un intervallo di temperature compreso tra la loro temperatura di pour point e la temperatura di ebollizione del liquido, oppure oltre tale temperatura se si opera sotto pressione. Tuttavia, come noto, gli idrofluoro(poli)eteri, pur avendo le caratteristiche di un buon fluido di scambio termico, in particolare un elevato calore specifico, modesta variazione di viscosità con la temperatura, bassa tossicità e bassa infiam-

mabilità, buone proprietà dielettriche, elevata inerzia chimica, presentano lo svantaggio che in presenza di metalli e/o di acidi di Lewis si decompongono generando sottoprodotti acidi, infiammabili e tossici.

In particolare, gli idrofluoropolietteri e gli idrofluoroeteri presentano una minore stabilità rispetto ai corrispondenti perfluoro(poli)eteri a pari temperatura in presenza di metalli e/o di acidi di Lewis: ciò si traduce in una temperatura limite di impiego inferiore rispetto a quelle dei perfluoropolietteri. Ad esempio gli idrofluoroeteri aventi il gruppo $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, commercialmente noti come HFE, presentano una temperatura limite di impiego prossima alle loro temperature di ebollizione, e comunque inferiore a $150^\circ C$. Pertanto l'utilizzo di idrofluoroeteri come fluidi di scambio termico a temperature maggiori di $150^\circ C$ non è possibile. Infatti tali prodotti, in particolare l'HFE™ 7200 ($C_4F_9OC_2H_5$) e l'HFE™ 7500 ($C_7F_{15}OC_2H_5$), a tali temperature degradano formando i sottoprodotti tossici rispettivamente C_3F_7COF , $C_3F_7C(O)C_3F_7$ e il fluoroalcano di formula C_2H_5F che risulta essere tossico e infiammabile. Si veda l'articolo pubblicato nel Journal Fluorine Chemistry, 2004, vol. 125, "The comparison of thermal stability of some hydrofluoro compounds", di Marchionni et al., pagine 1081-1086.

Gli idrofluoropolietteri aventi il gruppo $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OCF_2H$ presentano una temperatura limite di impiego prossima

a 200°C. Pertanto l'utilizzo di idrofluoropolietteri come fluidi di scambio termico a temperature maggiori di 200°C non è consigliato.

Gli acidi di Lewis attivi nella degradazione degli idrofluoro(poli)eteri sono ad esempio gli alogenuri metallici, in particolare per esempio TiX_3 , AlX_3 , CrX_3 , MnX_3 , ecc., in cui X è un alogeno scelto tra fluoro, cloro e bromo. Molti di questi metalli sono tipici costituenti di acciai, anche speciali, che generalmente costituiscono i circuiti degli scambiatori di calore. Le superfici metalliche a contatto con fluidi idrofluoro(poli)eterei possono formare nel tempo fluoruri metallici sulla superficie, specialmente nel caso di idrofluoropolieteri, quando la temperatura è prossima alla temperatura di ebollizione del fluido in uso continuativo, oppure, nel caso di idrofluoropolietteri, quando la temperatura è superiore a circa 180°C in uso continuativo.

I fluoruri metallici che si vengono a formare sono attivi nella degradazione del fluido, generando nel tempo, attraverso reazioni di cracking catalitico, sottoprodotti acidi, anche gassosi, che provocano perdita in peso di fluido e variazioni delle caratteristiche iniziali del fluido che comportano perdita di prestazioni. Inoltre, in presenza di umidità anche in tracce, i sottoprodotti di degradazione contenenti gruppi terminali $-COF$ generano i corrispondenti acidi carbossilici e HF, i quali creano sia problemi di corrosione



del metallo sia problemi di igiene ambientale a causa della loro tossicità.

In alcune applicazioni il fluido di scambio può subire notevoli escursioni termiche quando sottoposto ad alte e poi basse temperature all'interno dello stesso circuito.

Ad esempio, nel thermal shock test viene utilizzato un unico fluido di lavoro per il bagno a -65°C e per quello a 200°C . Si veda ad esempio il brevetto US 4.995.726.

Un altro esempio di applicazione è quello di processi a bassa temperatura, quali disidratazione, reazioni chimiche, reazioni biologiche che avvengono in un intervallo di temperature $-80/0^{\circ}\text{C}$ in un reattore che successivamente viene sottoposto a sterilizzazione ad alta temperatura ad almeno 130°C , dove il fluido di scambio termico deve lavorare in un intervallo di temperature tra -80°C e almeno 130°C e mantenere inalterate le sue prestazioni in detto intervallo. Si veda ad esempio WO 01/27216.

In generale, i processi in cui sono presenti cicli termici e in cui è necessario scambiare calore richiedono fluidi di scambio termico che mantengano inalterate le loro caratteristiche chimico-fisiche e prestazioni in tutto l'intervallo di temperature del processo.

Ad esempio, in processi fotochimici a basse temperature, inferiori a -20°C fino a -100°C , la sorgente di radiazioni, che generalmente ha una temperatura di parete compresa tra



300°C e 800°C, viene normalmente raffreddata da un fluido di scambio termico secondario, il quale successivamente viene portato a temperatura di processo, inferiore a -20°C, mediante uno scambiatore di calore primario. Esempi di applicazioni di processi di questo tipo sono la sintesi fotochimica dei perfluoropolietere perossidici.

Era quindi sentita l'esigenza di avere a disposizione fluidi per scambio termico (heat transfer) che presentassero la seguente combinazione di proprietà:

- basso GWP;
- stabilità in presenza di metalli e/o acidi di Lewis;
- buone proprietà di scambio termico in un ampio intervallo di temperature, sia alle alte che alle basse temperature;
- stabilità chimico-fisica quando sottoposti a notevoli escursioni termiche, ad esempio da -120°C a +250°C, mantenendo inalterate nel tempo le prestazioni iniziali.

E' stato ora sorprendentemente trovato che fluidi costituiti da idrofluoropolietere e/o idrofluoroeteri in miscela con particolari composti risolvono il problema tecnico sopra riportato.

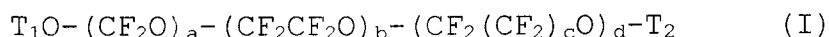
Costituisce un oggetto della presente invenzione l'uso come fluido di scambio termico in presenza di metalli e/o acidi di Lewis di miscele comprendenti:

- (A) idrofluoroeteri e/o idrofluoropolieteri, liquidi nelle condizioni ambientali (25°C, 1 atm);
- (B) un composto a struttura fluoropolieterea comprendente una o più unità ripetitive scelte tra (CFXO), (CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂CF₂O), (CR₅R₆CF₂CF₂O), (CF(CF₃)CF₂O), (CF₂CF(CF₃)O), dove X = F, CF₃; R₅ e R₆, uguali o diversi tra loro, sono scelti fra H, Cl, perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di carbonio; e avente gruppi terminali scelti tra le classi piridinica, amminica, arilica; detta catena fluoropolieterea (backbone) avente un peso molecolare medio numerico compreso tra 400 e 10.000, preferibilmente da 800 a 5.000.

I composti (A) hanno un peso molecolare medio numerico compreso tra 120 e 5.000, preferibilmente tra 180 e 2.000, più preferibilmente tra 300 e 1.500.

Gli idrofluoropolieteri della classe (A) comprendono unità ossifluoroalchileniche scelte fra -(CF₂O)-; -(CF₂CF₂O)-, -(CF₂(CF₂)_cO)-, in cui c = 2, 3; dette unità essendo statisticamente distribuite nella catena polimerica.

Preferibilmente gli idrofluoropolieteri della classe (A) hanno la seguente formula di struttura (I):



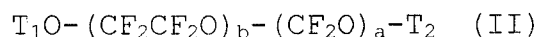
in cui:

c è 2 oppure 3; i coefficienti a, b, d sono numeri interi, compreso lo zero, e sono tali che il peso molecolare medio nu-



merico è compreso tra 120 e 5.000, preferibilmente tra 180 e 2.000; T_1 , T_2 uguali o diversi tra loro, sono scelti fra $-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$.

Dei composti di formula (I) particolarmente preferiti sono quelli in cui $d = 0$ aventi struttura (II):



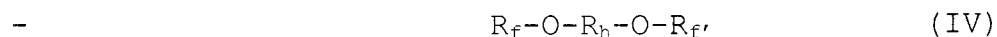
in cui:

T_1 , $\text{T}_2 = -\text{CF}_2\text{H}$ oppure T_1 , $\text{T}_2 = -\text{CH}_3$; a , b sono come definiti nella formula (I).

Gli idrofluoroeteri della classe (A) sono scelti tra le seguenti classi:



in cui R_1 , R_2 , uguali o diversi tra loro, comprendono insieme almeno 3 atomi di carbonio e il numero totale di atomi di idrogeno è uguale al massimo al numero degli atomi di fluoro. Esempi specifici sono $\text{C}_3\text{F}_7-\text{OCH}_3$, $\text{C}_4\text{F}_9-\text{OCH}_3$, $\text{C}_4\text{F}_9-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_7\text{F}_{15}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_4\text{F}_9-\text{OCF}_2\text{H}$, $\text{C}_4\text{F}_9-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{O}-\text{CH}_3$;

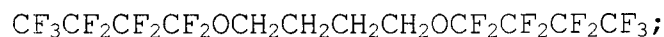
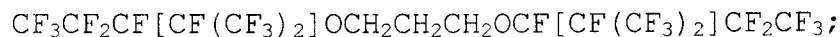
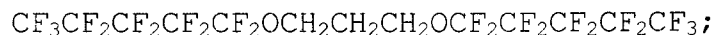
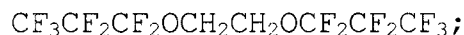
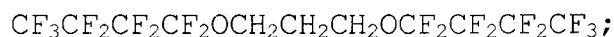
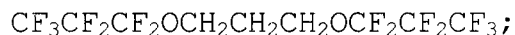
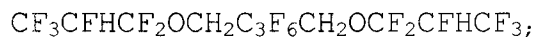
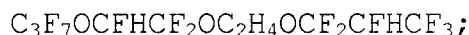
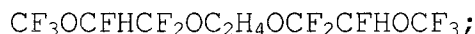
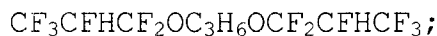
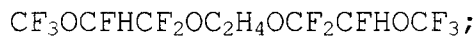
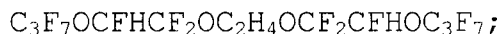
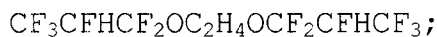


dove:

R_f , $\text{R}_{f'}$ sono indipendentemente un gruppo perfluoroalifatico, fluoroalifatico dove R_f , $\text{R}_{f'}$ contiene almeno un atomo di idrogeno;

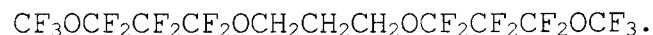
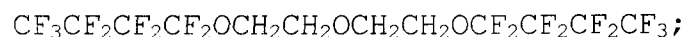
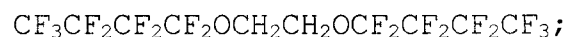
R_h è indipendentemente un gruppo alchilenico lineare, ramificato o ciclico avente da 2 a 8 atomi di carbonio e

almeno 4 atomi di idrogeno. Esempi specifici sono:



$\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_4\text{F}_9$ (miscele di isomeri inseparabili di n- C_4F_9 e i- C_4F_9);

$\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_4\text{H}_8\text{OC}_4\text{F}_9$ (miscele di isomeri inseparabili di n- C_4F_9 e i- C_4F_9);



Si possono citare gli isomeri a struttura $(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3\text{CFH})\text{CFOC}_2\text{H}_4\text{OCF}(\text{CFHCF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$ e loro miscele.

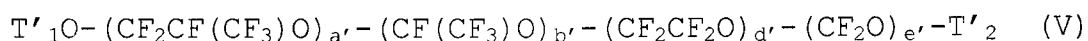
Gli idrofluoropolietteri della classe (A) di formula (I) sono noti ad esempio da EP 695.775, qui incorporato integral-

mente per riferimento. I composti di formula (I) contenenti terminali $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ si possono preparare ad esempio mediante reazione dei corrispondenti perfluoropolietteri aventi terminali $-\text{COF}$ con un fluoruro di metallo alcalino (M) per dare i corrispondenti alcolati aventi terminali $-\text{CF}_2\text{OM}$, i quali vengono fatti reagire con metil- o etil-solfito, come descritto nella domanda di brevetto EP 1.275.678, qui incorporata integralmente per riferimento.

Gli idrofluoroeteri di formula (III) della classe (A) sono noti ad esempio da USP 5.713.211, qui incorporato integralmente per riferimento.

Gli idrofluoroeteri di formula (IV) della classe (A) sono noti ad esempio dalle domande US 2005/126.756 e US 2005/127.322, qui incorporate integralmente per riferimento.

Il componente (A) può essere utilizzato in miscela con uno o più perfluoropolietteri aventi un peso molecolare medio numerico compreso tra 300 e 1.550 e viscosità a 20°C minore di 20 cSt. I perfluoropolietteri utilizzabili in miscela con i componenti della classe (A) sono preferibilmente scelti tra i perfluoropolietteri liquidi aventi terminali perfluorurati di formula (V):



in cui:

T'_1 , T'_2 , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra $-\text{CF}_2\text{X}_1$ ($\text{X}_1 = -\text{F}$, $-\text{CF}_3$), $-\text{C}_3\text{F}_7$; a' , b' , d' sono numeri interi, compreso

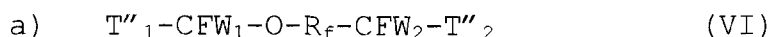


lo zero, tali per cui il peso molecolare medio numerico del composto (V) sia compreso tra 300 e 1.550 e aventi viscosità a 20°C inferiore a 20 cSt. Questi composti sono noti e commercializzati come Galden® HT.

Detti perfluoropolietteri possono essere usati in miscela con gli idrofluoro(poli)eteri (A) in quantità comprese tra il 10% e il 90% in peso rispetto alla composizione totale, preferibilmente tra il 10% e il 60%, più preferibilmente tra il 15% e il 40%.

I terminali del composto (B), come detto, sono scelti tra le classi piridinica, amminica, arilica, e questi gruppi possono essere opzionalmente gruppi sostituiti come descritto qui di seguito in dettaglio.

I composti (B) sono preferibilmente scelti tra le classi a), b), c) di derivati fluoropolieterei qui di seguito definite:

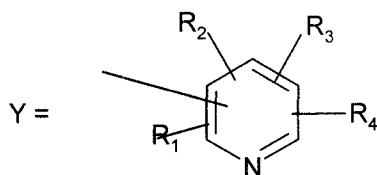


in cui:

T''_1 , T''_2 , uguali o diversi tra loro, hanno i seguenti significati:

- F, CF_3 , C_2F_5 , $(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Cl}$;
- $\text{CH}_2\text{-B-Y}$, $\text{CH}(\text{CF}_3)\text{O-Y}$, in cui:

B = O, S;



in cui R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , uguali o diversi tra loro, sono H, F, perfluoroalchile C_1-C_8 lineare o ramificato, NO_2 , CN, preferibilmente H e/o perfluoroalchile C_1-C_8 lineare o ramificato;

con la condizione che almeno uno dei due terminali T''_1 , T''_2 sia CH_2-B-Y oppure $CH(CF_3)O-Y$ come sopra definiti;

W_1 , W_2 , uguali o diversi tra loro, sono $-F$, $-CF_3$;

R_f è una catena (per)fluoropolioossialchilenica costituita da una o più unità ripetitive, disposte statisticamente nella catena, aventi le seguenti strutture:

$(CFXO)$, (CF_2CF_2O) , $(CF_2CF_2CF_2O)$, $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$,

$(CR_5R_6CF_2CF_2O)$, $(CF(CF_3)CF_2O)$, $(CF_2CF(CF_3)O)$, dove $X = F$,

CF_3 ; R_5 e R_6 , uguali o diversi tra loro, sono scelti fra H, Cl, perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di carbonio; il peso molecolare medio numerico di R_f essendo da 400 a 10.000, preferibilmente da 800 a 5.000.

(b) $NR_1R_2-CH_2-CF_2O-R_f-CF_2-CH_2NR_1R_2$ (VII)

in cui:

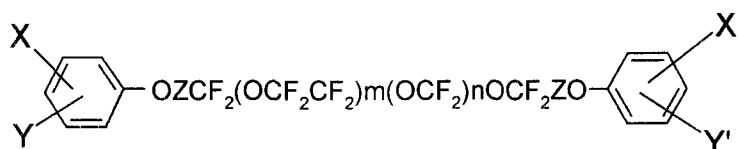
R_1 , R_2 , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra H, una



catena alchilica C_1-C_{12} , alchil cicloalifatica C_3-C_{12} , preferibilmente C_5-C_{10} , o arilica contenente fino a 12 atomi di carbonio, con la condizione che R_1 , R_2 non siano entrambi H;

R_F è una catena perfluoropoliossialchilenica definita come la catena R_f della classe (a).

(c)



(VIII)

in cui:

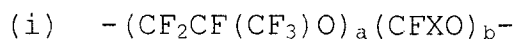
X, Y, X', Y', uguali o diversi, sono, indipendentemente l'uno dall'altro, scelti tra H, NO_2 , alchile C_1-C_4 , alcossile C_1-C_4 , preferibilmente metossile;

Z = $-CH_2-$; $>C=O$ (carbonile);

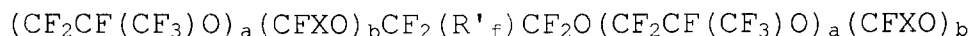
m e n sono numeri interi tali per cui m è compreso tra 0 e 80, estremi inclusi; n è compreso tra 0 e 20, estremi inclusi; preferibilmente essendo $m + n > 1$;

essendo il peso molecolare medio numerico compreso tra 500 a 10.000, preferibilmente da 1.000 a 4.000.

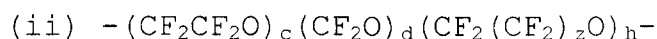
La catena (per)fluoropolieterea R_f del composto di classe (a) di formula (VI) è preferibilmente scelta tra le strutture seguenti:

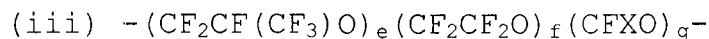
oppure



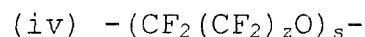
dove R'_f è un gruppo perfluoroalchilenico da 1 a 4 atomi di C; X è F o CF_3 ; a e b sono numeri interi, compreso lo zero, tali che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato, con la condizione che almeno uno degli indici a oppure b sia diverso da zero;



dove c, d ed h sono numeri interi, compreso lo zero, tali che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato, con la condizione che almeno uno degli indici c, d, h sia diverso da zero; z è 2 oppure 3;



dove X è F o CF_3 ; e, f, g sono numeri interi, compreso lo zero, tali che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato, con la condizione che almeno uno degli indici e, f, g sia diverso da zero;



dove s è un numero intero tale da dare il peso molecolare sopra indicato, z ha il significato già definito;



(v) $-(\text{CR}_5\text{R}_6\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{j'}-$

oppure

$-(\text{CR}_5\text{R}_6\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{p'}-\text{R}'_f-\text{O}-(\text{CR}_5\text{R}_6\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q'}-$

dove R_5 e R_6 sono uguali o diversi tra loro e scelti fra H, Cl o perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di C; R'_f è un gruppo fluoroalchilenico da 1 a 4 atomi di C; j' , p' e q' sono numeri interi tali da avere un peso molecolare come quello sopra indicato;

(vi) $-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_j$

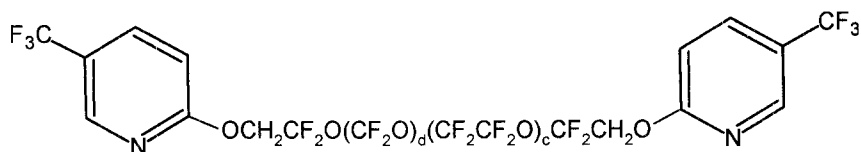
oppure

$-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_k-\text{R}'_f-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{j''}-$

dove R'_f è un gruppo fluoroalchilenico da 1 a 4 atomi di C; j , k , j'' essendo numeri interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato.

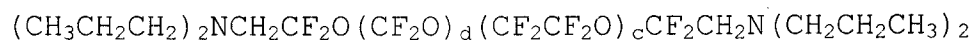
Preferibilmente le strutture perfluoropolieteree R_f nei composti della classe (a) di formula (VI) sono scelte tra le strutture (i) e (ii). I composti di formula (VI) preferiti sono quelli in cui le catene (per)fluoropolieteree sono legate tramite una funzione eterea all'atomo di carbonio in posizione alfa rispetto all'atomo di azoto dell'anello piridinico Y.

Particolarmente preferito nella classe (a) è il composto di formula (VIii)



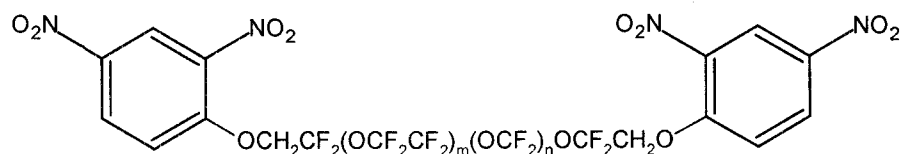
I composti della classe (a) possono essere usati anche in miscela tra loro. Detti composti di classe (a) sono noti e si possono preparare secondo quanto descritto, ad esempio, in US 2004/235.685, qui incorporato integralmente per riferimento.

Nella classe (b) preferiti sono i composti in cui i gruppi terminali sono gruppi amminici terziari in cui R_1 , R_2 sono gruppi alifatici C_1 - C_6 . Ancor più preferito è il composto di formula (VIIii)



I composti della classe (b) possono essere usati anche in miscela tra loro. Detti composti di classe (b) sono noti come lubrificanti per dischi magnetici e si possono preparare ad esempio secondo quanto descritto in USP 6.083.600, qui incorporato integralmente per riferimento.

I composti della classe (c) possono essere usati anche in miscela tra loro. I composti della classe (c) preferiti sono i composti di formula (VIIIc)



in cui m è compreso tra 0 e 80, estremi inclusi; n è compreso tra 0 e 20, estremi inclusi, preferibilmente essendo m/n da 0,5 a 4 e $m + n$ è tale da dare il peso molecolare sopra indicato, essendo n diverso da zero.

I composti della classe (c) sono noti e si possono preparare ad esempio secondo quanto descritto in US 2003/196.727, EP 1.354.932, qui incorporati integralmente per riferimento.

E' anche possibile utilizzare miscele di composti delle classi (a), (b), (c).

I componenti (B) preferiti sono quelli delle classi (a), (b) poiché presentano un campo di applicazione di temperature maggiore, in particolare alla basse temperature.

Nel caso in cui come componente (B) si utilizzino i composti della classe (c) è preferibile utilizzare, come componente (A), idrofluoropolietteri aventi entrambi i terminali $-CH_3$ oppure $-C_2H_5$.

Le composizioni della presente invenzione sono risultate dei fluidi di scambio termico idonei ad essere utilizzati per applicazioni in cui il fluido di scambio è sottoposto a notevoli escursioni termiche passando da alte a basse temperature

all'interno dello stesso circuito, come ad esempio nel thermal shock test, processi a bassa temperatura che richiedono una fase di sterilizzazione, processi di liofilizzazione, vapor phase soldering. Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato che le composizioni dell'invenzione risultano stabili chimicamente e fisicamente in un ampio intervallo di temperatura compreso tra -100°C e $+250^{\circ}\text{C}$ senza mostrare né degradazione né separazione dei componenti.

In particolare i composti delle classi (a), (b) sono inaspettatamente risultati completamente solubili negli idrofluoro(poli)eteri (A) anche al diminuire della temperatura di impiego, in particolare alle basse temperature, anche inferiori a -50°C .

Tale solubilità risulta inaspettata in quanto miscele di due componenti chimicamente diversi tra loro generalmente diminuiscono la loro affinità, e quindi solubilità, al diminuire della temperatura. Ciò è particolarmente evidente a temperature inferiori allo zero.

I composti della classe (c) sono risultati solubili fino a 0°C negli idrofluoropolietieri aventi terminali $-\text{CF}_2\text{H}$ e fino a -15°C negli idrofluoropolietieri aventi terminali $-\text{CH}_3$ e $-\text{C}_2\text{H}_5$.

Pertanto la scelta del componente (B) dipende dall'intervallo di temperature di lavoro in cui il fluido deve operare.



Le composizioni della presente invenzione risultano particolarmente vantaggiose in quanto, anche in presenza di acidi di Lewis, le loro prestazioni rimangono sostanzialmente inalterate per lungo tempo, anche quando sottoposte ad escursioni termiche frequenti, ad esempio tra -100°C e $+250^{\circ}\text{C}$.

La solubilità dei composti della presente invenzione negli idrofluoro(poli)eteri comporta anche il vantaggio che le miscele della presente invenzione possono essere stoccate per lunghi periodi di tempo (elevate shelf-life), anche in ambienti freddi senza separazione di fase, per cui risultano pronte all'uso in qualsiasi momento.

Inoltre ciò garantisce prestazioni di scambio termico costanti nel tempo anche quando tali fluidi sono sottoposti a forti escursioni termiche, ad esempio in quelle applicazioni in cui l'intervallo di temperature è compreso tra -140°C e $+250^{\circ}\text{C}$, preferibilmente tra -120°C e $+200^{\circ}\text{C}$.

Preferibilmente il componente (B) è presente in miscela con (A) fino al 30%, più preferibilmente in quantità comprese tra 0,01-10%, ancor più preferibilmente 0,05-5% in peso rispetto alla composizione totale.

Costituiscono un ulteriore oggetto della presente invenzione i fluidi di scambio termico stabili in un ampio intervallo di temperature, preferibilmente compreso tra -140°C e 250°C , in presenza di metalli e/o acidi di Lewis, costituiti da miscele comprendenti i componenti (A) e (B) come sopra de-



finiti, in cui il componente (B) è scelto tra i composti delle classi (a) e (b).

E' stato ulteriormente trovato che le composizioni della presente invenzione sono utilizzabili anche come fluidi di solvenza, in applicazioni di solvenza per rimuovere contaminanti e/o acqua, per la pulizia di componenti meccanici e/o elettronici, anche in presenza di ozono, in composizioni comprendenti ozono per cleaning oppure processing nelle applicazioni di etching semiconduttori o circuiti integrati che includono silicio e substrati Ga/As. Per queste applicazioni si veda la domanda di brevetto EP 1.268.734.

Seguono alcuni esempi illustrativi ma non limitativi della presente invenzione.

ESEMPI:

Caratterizzazione

Stabilità

E' stata valutata mediante il test di resistenza agli acidi di Lewis utilizzando AlF_3 in polvere come acido di Lewis, generalmente impiegato per test accelerati di degradazione dei fluidi fluoropolieterei. Detto acido di Lewis viene anidrificato per riscaldamento prima di essere impiegato. La temperatura di test è quella prossima alla temperatura di ebollizione dell'idrofluoro(poli)etere o delle sue miscele con perfluoropolieterei.



Determinazione terminali funzionali

Viene effettuata mediante analisi ^{19}F -NMR utilizzando uno spettrometro NMR Varian Mercury 400 che lavora a 376 MHz di frequenza. Per terminali di tipo funzionale si intendono acidi carbossilici, acil fluoruri, fluoroformiati e chetoni.

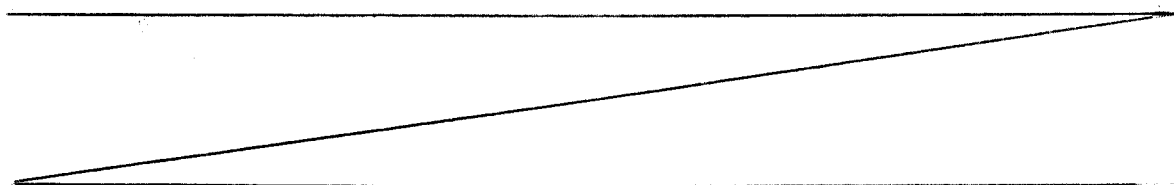
Il limite di sensibilità per questi derivati funzionali è pari a 5 meq/Kg (ma sono rilevabili fino a 2 meq/Kg mantenendo un errore accettabile).

Determinazione dell'acidità

Viene determinata mediante analisi potenziometrica ed effettuata con titolatore Mettler Toledo DL 55 corredato di elettrodo tipo DG 115-SC, utilizzando la miscela solvente acqua-acetone 15/30 e trietilammina 0,02 M come titolante.

E' stato poi verificato che la misura di acidità (terminali acidi carbossilici e HF) mediante analisi potenziometrica non viene alterata o influenzata dalla presenza dei composti B) anche in concentrazione pari al 3%. Inoltre anche il limite di sensibilità non risulta influenzato ed è pari a 1 meq/Kg.

L'acidità è un indice di degradazione del composto fluoropolietereo dovuta alla presenza di metalli e/o acidi di Lewis.



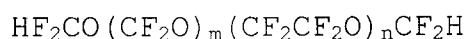


TEST CON ACIDI DI LEWIS

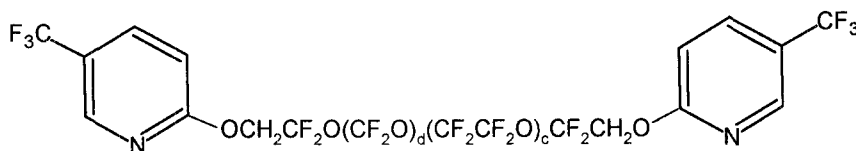
Esempio 1

Miscela H-Galden® ZT 180/ composto (VIii)

50,0 grammi di un idrofluoropolietere di formula



avente un peso molecolare medio numerico determinato tramite analisi ^{19}F -NMR pari a 640, $m = 1,88$; $n = 3,44$ e un punto di ebollizione di 178°C , commercialmente noto come H-Galden® ZT 180, vengono posti in un pallone di vetro munito di agitatore magnetico, di termocoppia per la misura della temperatura e di refrigerante a bolle raffreddato ad acqua e addizionati con 1,5 g di un composto avente un peso molecolare medio numerico di 2.300 e di formula (VIii)



in cui $d = 9,46$; $c = 10,41$;

e con 0,25 g di alluminio trifluoruro precedentemente anidrificato per trattamento in temperatura.

Il pallone viene immerso in un bagno riscaldante, portato sotto agitazione alla temperatura di 170°C e mantenuto per 4 ore a questa temperatura. La temperatura del fluido misurata all'interno del pallone rimane costante per tutta la durata della prova e pari a 168°C .

A fine prova la miscela risultante viene pesata e risul-



ta pari a 51,05 g, corrispondente a 49,3 g di fluido HFPE residuo (1,4% di perdita in peso).

La miscela viene centrifugata per separare l'alluminio trifluoruro solido e il fluido surnatante sottoposto ad analisi ^{19}F -NMR.

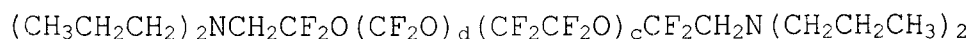
Risulta un peso molecolare medio numerico inalterato rispetto a quello iniziale e non si osservano gruppi terminali di tipo acido, che sono un indice della decomposizione della catena perfluoropoliterea.

La titolazione potenziometrica non evidenzia la presenza di acidità.

Esempio 2

Miscela H-Galden® ZT 180/ composto (VIIii)

Si utilizza la stessa procedura e gli stessi reagenti dell'esempio 1 con l'eccezione che vengono utilizzati 1,5 g del composto di formula (VIIii)



in cui $d = 10,04$; $c = 10,54$;

avente un peso molecolare medio numerico di 2.230, in sostituzione del composto di formula (VIii).

A fine prova la miscela risultante viene pesata e risulta pari a 51,05 g, corrispondente a 49,3 g di fluido idrofluoropolietere (HFPE) residuo (1,4% di perdita in peso).

La miscela viene centrifugata per separare l'alluminio trifluoruro solido e il fluido surnatante sottoposto ad ana-



lisi ^{19}F -NMR.

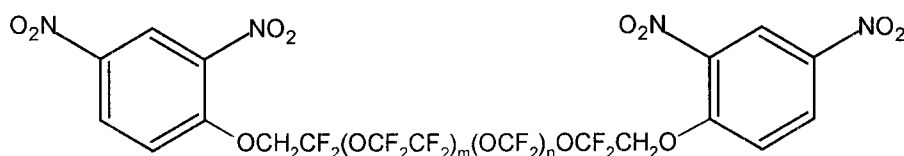
Risulta un peso molecolare medio numerico inalterato rispetto a quello iniziale e non si osservano gruppi terminali di tipo acido.

La titolazione potenziometrica non evidenzia la presenza di acidità.

Esempio 3

Miscela H-Galden® ZT 180/ composto (VIIIc)

Si utilizza la stessa procedura e gli stessi reagenti dell'esempio 1, ma in presenza di 1,5 g di un composto di formula (VIIIc)



in cui $m = 9,92$; $n = 10,44$;

avente un peso molecolare medio numerico di 2.350, in sostituzione del composto di formula (VIIi).

A fine prova la miscela viene pesata e risulta pari a 51,15 g, corrispondente a 49,4 g di fluido HFPE residuo (1,2% di perdita in peso).

La miscela viene centrifugata per separare l'alluminio trifluoruro solido e il fluido surnatante sottoposto ad analisi NMR.

Risulta un peso molecolare medio numerico inalterato rispetto a quello iniziale e non si osservano gruppi terminali



di tipo acido.

La titolazione potenziometrica non evidenzia la presenza di acidità.

Esempio 4 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 1, ma in assenza del componente (B) e di alluminio trifluoruro.

A fine prova si pesano 49,2 g di HFPE residuo, corrispondenti ad una perdita in peso dell'1,6%.

All'analisi NMR non si osserva variazione di peso molecolare medio e neppure presenza di terminali acidi.

La titolazione potenziometrica non evidenzia la presenza di acidità.

Si osserva che i valori di perdita in peso dell'idrofluoropolietere (A) addizionato con il componente (B) degli esempi 1, 2 e 3 (prove effettuate in presenza di acidi di Lewis) risultano sostanzialmente confrontabili con la perdita in peso per evaporazione dello stesso idrofluoropolietere non addizionato e in assenza di acidi di Lewis dell'esempio 4.

Ciò dimostra che le perdite in peso degli esempi 1, 2 e 3 sono dovute solamente alla perdita per evaporazione delle frazioni più leggere di idrofluoropolietere.

Esempio 4a (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 1 in presenza di acido di Lewis ma in assenza del componente (B).

Dopo due ore di trattamento la temperatura del fluido



misurata all'interno del pallone scende a 167°C.

A fine prova (4 ore) la miscela risultante viene pesata e risulta pari a 47,65 g, corrispondente a 47,4 g di fluido HFPE residuo (5,2% di perdita in peso).

La miscela viene centrifugata per separare l'alluminio trifluoruro solido e il fluido surnatante sottoposto ad analisi NMR.

Risulta un peso molecolare medio numerico pari a 620 e si osserva la presenza di gruppi terminali acidi di tipo acilfluoruro ($-\text{OCF}_2\text{COF}$) e di tipo fluoroformiato ($-\text{OCOF}$), per un totale di 240 meq di terminali acidi per Kg di fluido.

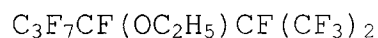
L'analisi potenziometrica mostra la presenza di 226 meq/Kg di terminali acidi carbossilici ($-\text{OCF}_2\text{COOH}$) e 846 meq/Kg di HF.

La formazione dei terminali acidi e gli elevati valori di acidità misurati insieme alla perdita in peso dimostrano l'avvenuta degradazione del prodotto per effetto della presenza dell'acido di Lewis, quando non è presente il componente (B).

Esempio 5

Miscela HFE™-7500/composto (VIii)

50,0 grammi di un idrofluoroetere di formula



avente un peso molecolare di 414 e un punto di ebollizione di 128°C, GWP = 90, commercialmente noto come HFE™-7500, vengono



posti in un pallone di vetro munito di agitatore magnetico, di termocoppia per la misura della temperatura e di refrigerante a bolle e addizionati con 1,5 g del composto di formula (VIii) dell'esempio 1 e con 2,5 g di alluminio trifluoruro precedentemente anidrificato per trattamento in temperatura.

Il pallone viene immerso in un bagno riscaldante mantenuto alla temperatura di 135°C per 18 ore. La temperatura del fluido a riflusso nel pallone rimane costante a 128°C per tutta la durata della prova; tale temperatura corrisponde al punto di ebollizione dell'HFETM-7500 a pressione ambiente.

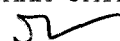
A fine prova la miscela risultante viene pesata e risulta pari a 51,5 g, corrispondente a 47,5 g di fluido HFE residuo (5,0% di perdita in peso).

La miscela viene centrifugata per separare l'alluminio trifluoruro solido e il fluido surnatante sottoposto ad analisi ¹⁹F-NMR. Il prodotto risulta inalterato dal punto di vista strutturale.

Esempio 6 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 5 ma in assenza del componente (B) e dell'alluminio trifluoruro. A fine prova si misura una perdita in peso del 5,2%. All'analisi ¹⁹F-NMR non si osserva variazione di peso molecolare medio e neppure presenza di terminali acidi.

Si osserva che il valore di perdita in peso dell'esempio 5 (prova effettuata in presenza di acido di Lewis) risulta



sostanzialmente confrontabile con quello dell'esempio 6: quindi la perdita in peso dell'esempio 5 è dovuta solamente alla perdita per evaporazione.

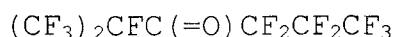
Esempio 6a (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 5 ma in assenza del componente (B).

Durante il corso della prova si osserva una progressiva diminuzione della temperatura del fluido misurata all'interno del pallone, da 128° a 122°C dopo 18 ore.

A fine prova la miscela risultante viene pesata e risulta pari a 46,5 g, corrispondente a 44,0 g di fluido residuo (12% di perdita in peso).

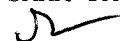
La miscela viene centrifugata per separare l'alluminio trifluoruro solido e il fluido surnatante sottoposto ad analisi ^{19}F -NMR. Si osserva la presenza del chetone di struttura:



in quantità pari al 5,7% in moli.

La formazione del chetone insieme alla perdita in peso misurata dimostrano l'avvenuta degradazione del prodotto per effetto della presenza dell'acido di Lewis, quando non è presente il componente (B).

Inoltre sono state trovate tracce di etilene e SiF_4 originate dalla decomposizione rispettivamente del fluoroetano $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ e dalla reazione dell' HF con il vetro dell'apparec-



chiatura. Il fluoroetano è, insieme al chetone, il prodotto di decomposizione dell'HFE™-7500 nelle condizioni del test.

Esempio 7

Miscela H-Galden® ZT 180/Galden® HT 170 60/40 in miscela con il componente (VIii)

50,0 grammi di una miscela 60/40 di HFPE commerciale H-Galden® ZT 180 e PFPE commerciale Galden® HT 170, avente un peso molecolare di 760, una viscosità di 1,8 cSt e un punto di ebollizione di 170°C, vengono posti in un pallone di vetro munito di agitatore magnetico, di termocoppia per la misura della temperatura e di refrigerante a bolle raffreddato ad acqua, e addizionati con 1,5 g del composto di formula (VIii) dell'esempio 1 e con 0,25 g di alluminio trifluoruro precedentemente anidrificato per trattamento in temperatura.

Il pallone viene immerso in un bagno riscaldante, portato sotto agitazione alla temperatura di 170°C e mantenuto per 4 ore a questa temperatura. La temperatura del fluido misurata all'interno del pallone rimane costante per tutta la durata della prova e pari a 168°C.

La perdita in peso risulta pari a circa 1,4%. Questo valore, confrontabile con quello dell'esempio 1, dimostra che il perfluoropolietere non altera il comportamento dell'idrofluoropolietere.

La miscela viene centrifugata per separare l'alluminio trifluoruro solido e il fluido surnatante sottoposto ad ana-



lisi ^{19}F -NMR. Non si osserva la formazione di gruppi terminali di tipo acido. La titolazione potenziometrica non evidenzia la presenza di acidità.

Esempio 8

Miscela H-Galden® ZT 180/Galden® HT 170 40/60 in miscela con il componente (VIii)

50,0 grammi di una miscela 40/60 di HFPE commerciale H-Galden® ZT 180 e PFPE commerciale Galden® HT 170 vengono posti in un pallone di vetro munito di agitatore magnetico, di termocoppia per la misura della temperatura e di refrigerante a bolle raffreddato ad acqua, e addizionati con 1,5 g del composto di formula (VIii) dell'esempio 1 e con 0,25 g di alluminio trifluoruro precedentemente anidrificato per trattamento in temperatura.

Il pallone viene immerso in un bagno riscaldante, portato sotto agitazione alla temperatura di 170°C e mantenuto per 4 ore a questa temperatura. La temperatura del fluido misurata all'interno del pallone rimane costante per tutta la durata della prova ed è pari a 167°C .

La perdita in peso risulta pari a circa 1,4%. Questo valore, confrontabile con quello dell'esempio 1, dimostra che il perfluoropolietere non altera il comportamento dell'idrofluoropolietere.

La miscela viene centrifugata per separare l'alluminio trifluoruro solido e il fluido surnatante sottoposto ad ana-



lisi ^{19}F -NMR. Non si osserva la formazione di gruppi terminali di tipo acido. La titolazione potenziometrica non evidenzia la presenza di acidità.

PROVE DI SOLUBILITA'

Esempio 9

Solubilità del componente (B) della classe (a)

Sono state preparate due soluzioni al 10% in peso del composto (B) dell'esempio 1 rispettivamente in H-Galden® ZT 180 e HFE™-7500. Il composto risulta perfettamente solubile nei due fluidi a 20°C, a 0°C, a -15°C, a -50°C in quanto la composizione risulta perfettamente limpida.

Le due soluzioni sono state raffreddate a -78°C per mezzo di un bagno di ghiaccio secco in acetone. In queste condizioni il composto (VIii) è completamente solubile nei due casi.

Inoltre le composizioni sono risultate limpide senza mostrare alcuna separazione di fase anche dopo conservazione a temperature di 4°C e 20°C per almeno 4 mesi (shelf-life).

Esempio 10

Solubilità del componente (B) della classe (b)

Sono state preparate due soluzioni al 10% in peso del composto (B) dell'esempio 2 rispettivamente in H-Galden® ZT 180 e HFE™-7500. Il composto di formula (VIIii) risulta perfettamente solubile nei due fluidi a 20°C, a 0°C, a -15°C, a -50°C in quanto la composizione risulta perfettamente limpi-



da.

Le due soluzioni sono state raffreddate a -78°C per mezzo di un bagno di ghiaccio secco in acetone. In queste condizioni il composto è completamente solubile nei due casi.

Inoltre le composizioni sono risultate limpide senza mostrare alcuna separazione di fase anche dopo conservazione a temperature di 4°C e 20°C per almeno 4 mesi (shelf-life).

Esempio 11

Solubilità del componente (B) della classe (c)

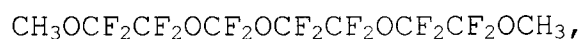
Sono state preparate due soluzioni allo 0,5% in peso del composto dell'esempio 3 rispettivamente in H-Galden® ZT 180 e HFE™-7500. Il composto (VIIIc) risulta perfettamente solubile in HFE™-7500 a temperature uguali e superiori a 15°C , e in H-Galden® ZT 180 uguali e superiori a 0°C in quanto la composizione risulta perfettamente limpida.

Inoltre le composizioni sono risultate limpide senza mostrare alcuna separazione di fase anche dopo conservazione a temperature di 4°C e 20°C per almeno 4 mesi (shelf-life).

Esempio 12

Solubilità del componente (B) di classe (a) in idrofluoropolietere avente terminali $-\text{CH}_3$

E' stata preparata una soluzione al 10% in peso del composto dell'esempio 1 in un idrofluoropolietere (HFPE) con la seguente struttura:



avente peso molecolare pari a 460 e punto di ebollizione pari a 179°C, e un GWP stimato di circa 250 (secondo quanto descritto nell'articolo di Wallington et al. in J. Phys. Chem. A. 2004, vol. 108, pagg. 1964-1972.

Il composto risulta perfettamente solubile a 20°C, a 0°C, a -15°C, a -50°C in quanto la composizione risulta perfettamente limpida.

La soluzione è stata raffreddata a -78°C per mezzo di un bagno di ghiaccio secco in acetone. In queste condizioni il composto (VIii) è ancora completamente solubile.

Inoltre le composizioni sono risultate limpide senza mostrare alcuna separazione di fase anche dopo conservazione a temperature di 4°C e 20°C per almeno 4 mesi (shelf-life).

Esempio 13

Solubilità del componente (B) della classe (c) in idrofluoropolietere avente terminali -CH₃

E' stata preparata una soluzione allo 0,5% in peso del composto (B) dell'esempio 3 nell'HFPE utilizzato nell'esempio 12.

Il composto (VIIIc) risulta perfettamente solubile a 20°C, a 0°C, a -15°C in quanto la composizione risulta perfettamente limpida.

Inoltre le composizioni sono risultate limpide senza mostrare alcuna separazione di fase anche dopo conservazione a temperature di 4°C e 20°C per almeno 4 mesi (shelf-life).



E' stata poi ripetuta la prova sostituendo l'idrofluoropolietere con un perfluoropolietere avente un punto di ebollizione comparabile, Galden® HT 170.

A temperatura di circa 20°C la composizione contenente il Galden® risulta leggermente opalescente; a 0°C la stessa composizione mostra una separazione evidente dei due componenti.

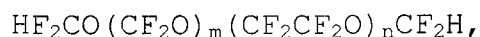
Ciò conferma la non prevedibilità del comportamento della solubilità dei composti della classe (B) in fluoro(poli)eteri a struttura simile alle basse temperature (inferiori alla temperatura ambiente).

TEST IN PRESENZA DI METALLI

Esempio 14

Miscela idrofluoropolietere/composto (VIii)

50,0 grammi di un idrofluoropolietere con la seguente struttura:



avente peso molecolare medio numerico determinato tramite analisi ^{19}F -NMR pari a 1.240, $m = 3,49$, $n = 7,68$, vengono posti in un pallone di vetro munito di palline di vetro con funzione di ebollitori, di termocoppia per la misura della temperatura e di refrigerante a bolle raffreddato ad acqua, e addizionati con 0,3 g del composto (B) dell'esempio 1 e con una lastrina metallica di acciaio 100Cr6 (diametro 2,5 cm; spessore 0,2 cm), preventivamente lucidata a specchio e lava-



ta con opportuni solventi, secondo la procedura standard, per eliminare i residui di lavorazione.

Il pallone viene riscaldato utilizzando una cuffia riscaldante fino a moderato riflusso del fluido, risultando, in queste condizioni, una temperatura interna del fluido pari a 250°C, alla quale viene mantenuto per 30 ore.

A fine prova si recuperano 49 g di miscela corrispondente a 48,7 g di idrofluoropolietere residuo (2,6% di perdita in peso rispetto alla quantità iniziale).

La lastrina metallica recuperata a fine prova mantiene la lucentezza originaria; anche a livello microscopico non mostra variazioni rispetto allo stato originale.

Il fluido sottoposto ad analisi ^{19}F -NMR mostra un peso molecolare medio numerico inalterato rispetto a quello iniziale e non si osservano gruppi terminali di tipo acido.

La titolazione potenziometrica non evidenzia la presenza di acidità.

Esempio 15 (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 14 ma in assenza del composto (B) dell'esempio 1 e della lastrina metallica. A fine prova si misura una perdita in peso del 2,8%.

All'analisi ^{19}F -NMR non si osserva variazione di peso molecolare medio e neppure presenza di terminali acidi. La titolazione potenziometrica non evidenzia la presenza di acidità (inferiore al limite analitico).

Si osserva che il valore di perdita in peso dell'esempio 14 (prova effettuata in presenza di lastrina metallica) risulta sostanzialmente confrontabile con quello dell'esempio 15: quindi la perdita in peso dell'esempio 14 è dovuta solamente alla perdita per evaporazione.

Esempio 15a (confronto)

E' stato ripetuto l'esempio 14 ma in assenza del composto (B) dell'esempio 1.

A fine prova (30 ore) si recuperano 46,3 g di fluido HFPE residuo (7,4% di perdita in peso). La lastrina metallica recuperata a fine prova ha completamente perso l'originale lucentezza e mostra anche a livello microscopico variazioni morfologiche rispetto allo stato originale.

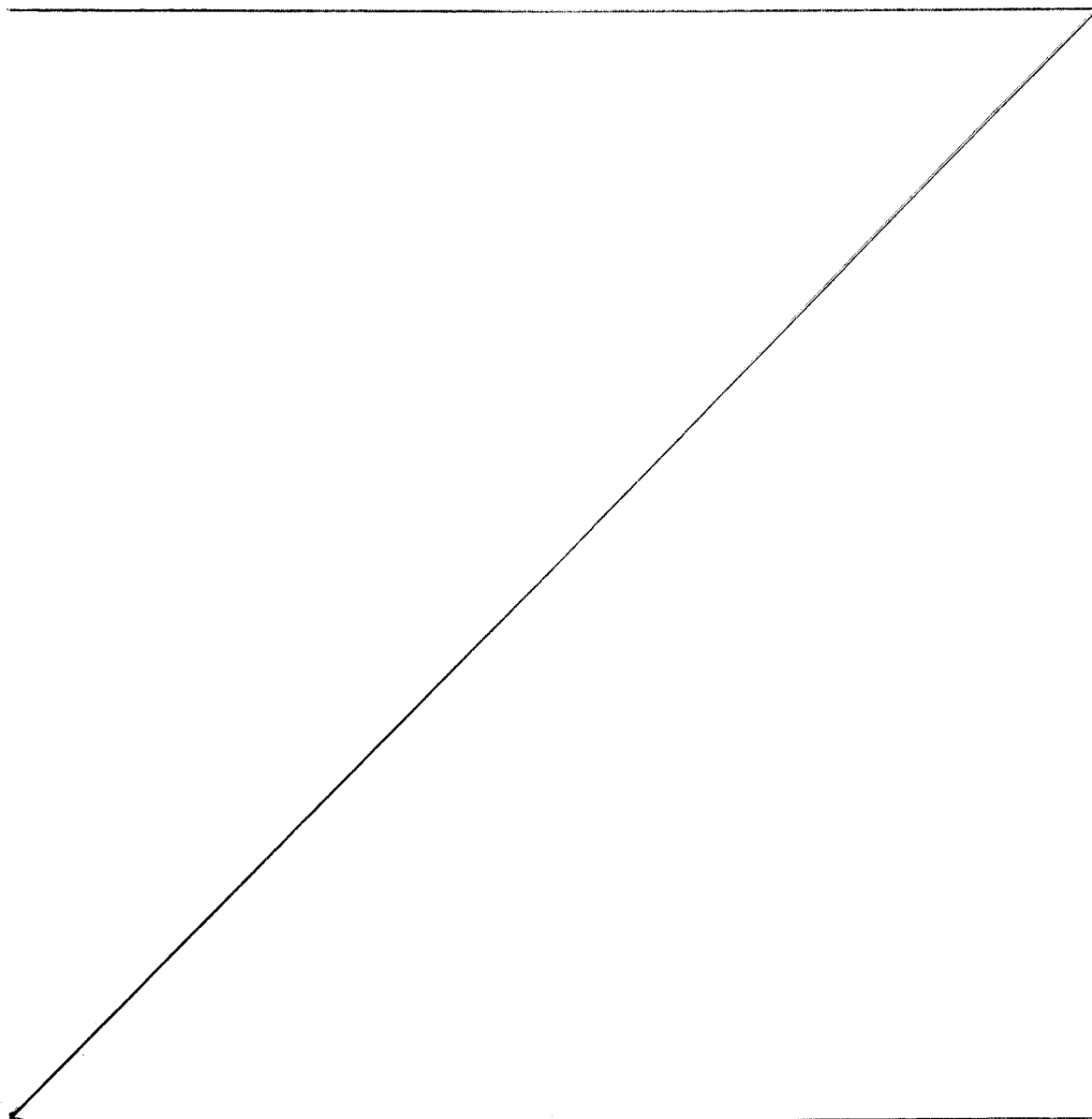
Il fluido sottoposto ad analisi ^{19}F -NMR mostra un peso molecolare medio numerico pari a 1.220 e si osserva la presenza di gruppi terminali di tipo acido carbossilico. La titolazione potenziometrica evidenzia la presenza di 4,3 meq/Kg di terminali acidi carbossilici ($-\text{OCF}_2\text{COOH}$) e 3,0 meq/Kg di HF.

La formazione dei terminali acidi e gli elevati valori di acidità misurati insieme alla perdita in peso e all'aspetto della superficie metallica a fine test dimostrano l'avvenuta degradazione del prodotto per effetto della presenza di acidi di Lewis generati sulla superficie metallica, quando non è presente il componente (B).

Esempio 16

E' stato ripetuto l'esempio 1 effettuando il test di resistenza agli acidi di Lewis anche in presenza di 4 g di acciaio 100Cr6 in forma di trucioli, in aggiunta alluminio trifluoruro.

A fine prova la perdita in peso risulta sostanzialmente identica a quella dell'esempio 1. Analogamente la titolazione potenziometrica non evidenzia la presenza di acidità.

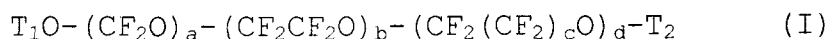


**RIVENDICAZIONI**

1. Uso come fluidi di scambio termico in presenza di metalli e/o acidi di Lewis di miscele comprendenti:
 - (A) idrofluoroeteri e/o idrofluoropolietteri, liquidi nelle condizioni ambientali (25°C, 1 atm);
 - (B) un composto a struttura fluoropolieterea comprendente una o più unità ripetitive scelte tra (CFXO) , $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CR}_5\text{R}_6\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})$, dove $\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3$; R_5 e R_6 , uguali o diversi tra loro, sono scelti fra H, Cl, perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di carbonio; e avente gruppi terminali scelti tra le classi piridinica, amminica, arilica; detta catena fluoropolieterea (backbone) avente un peso molecolare medio numerico compreso tra 400 e 10.000, preferibilmente da 800 a 5.000.
2. Uso secondo la rivendicazione 1, in cui i composti (A) hanno un peso molecolare medio numerico compreso tra 120 e 5.000, preferibilmente tra 130 e 2.000, più preferibilmente tra 300 e 1.500.
3. Uso secondo le rivendicazioni 1-2, in cui gli idrofluoropolietteri della classe (A) comprendono unità ossifluoroalchileniche scelte fra $-(\text{CF}_2\text{O})-$, $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})-$, $-(\text{CF}_2(\text{CF}_2)_c\text{O})-$, in cui $c = 2, 3$; dette unità essendo statisticamente distribuite nella catena polimerica.



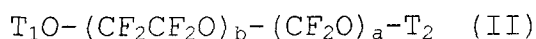
4. Uso secondo le rivendicazioni 1-3, in cui gli idrofluoropolietteri della classe (A) hanno la seguente formula di struttura (I):



in cui:

c è un numero intero uguale a 2 oppure 3; a, b, d sono numeri interi, compreso lo zero, tali che il peso molecolare medio numerico del composto è compreso nell'intervallo sopra definito; T_1 , T_2 , uguali o diversi tra loro, sono scelti fra $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$.

5. Uso secondo le rivendicazioni 1-4, in cui il componente (A) è un composto di formula (I), in cui $d = 0$, avente struttura (II):



in cui:

T_1 , $T_2 = -CF_2H$ oppure in cui T_1 , $T_2 = -CH_3$; a, b sono come definiti nella formula (I).

6. Uso secondo le rivendicazioni 1-5, in cui gli idrofluoroeteri della classe (A) sono scelti tra le seguenti classi:



in cui R_1 , R_2 , uguali o diversi tra loro, comprendono insieme almeno 3 atomi di carbonio e il numero totale di atomi di idrogeno è uguale al massimo al



numero degli atomi di fluoro, preferibilmente scelti

tra $C_3F_7-OCH_3$, $C_4F_9-OCH_3$, $C_4F_9-O-C_2H_5$, $C_7F_{15}-O-C_2H_5$,

$C_4F_9-OCF_2H$,

$C_4F_9-OCF_2CF_2H$, $C_6F_{13}-O-CH_3$;

- $R_f-O-R_h-O-R_{f'}$ (IV)

dove:

R_f , $R_{f'}$ sono indipendentemente un gruppo perfluoroalifatico oppure fluoroalifatico dove R_f , $R_{f'}$ contiene almeno un atomo di idrogeno;

R_h è indipendentemente un gruppo alchilenico lineare, ramificato o ciclico avente da 2 a 8 atomi di carbonio e almeno 4 atomi di idrogeno.

7. Uso secondo la rivendicazione 6, in cui i composti sono scelti tra:

$CF_3CFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHCF_3$;

$C_3F_7OCFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHOC_3F_7$;

$CF_3OCFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHOCF_3$;

$CF_3CFHCF_2OC_3H_6OCF_2CFHCF_3$;

$CF_3OCFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHOCF_3$;

$C_3F_7OCFHCF_2OC_2H_4OCF_2CFHCF_3$;

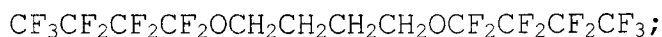
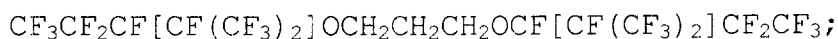
$CF_3CFHCF_2OCH_2C_3F_6CH_2OCF_2CFHCF_3$;

$CF_3CF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_3$;

$CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_3$;

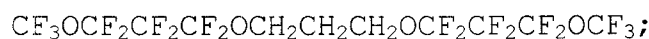
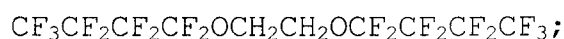
$CF_3CF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2CF_3$;

$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$;



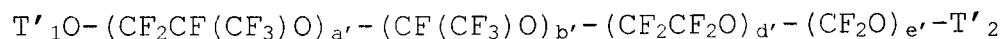
$\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_4\text{F}_9$ (miscele di isomeri inseparabili di $n\text{-C}_4\text{F}_9$ e $i\text{-C}_4\text{F}_9$);

$\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_4\text{H}_8\text{OC}_4\text{F}_9$ (miscele di isomeri inseparabili di $n\text{-C}_4\text{F}_9$ e $i\text{-C}_4\text{F}_9$);



isomeri a struttura $(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3\text{CFH})\text{CFOC}_2\text{H}_4\text{OCF}(\text{CFHCF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$ o loro miscele.

8. Uso secondo le rivendicazioni 1-7, in cui il componente (A) è in miscela con uno o più perfluoropolietteri aventi un peso molecolare medio numerico compreso tra 300 e 1.550 e viscosità a 20°C minore di 20 cSt.
9. Uso secondo la rivendicazione 8, in cui i perfluoropolietteri utilizzabili in miscela con i componenti della classe (A) sono scelti tra i perfluoropolietteri liquidi, aventi viscosità a 20°C inferiore a 20 cSt, di formula (V):



in cui:

T'_1 , T'_2 , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra $-\text{CF}_2\text{X}_1$ ($\text{X}_1 = -\text{F}$, $-\text{CF}_3$), $-\text{C}_3\text{F}_7$; a' , b' , d' , e' sono numeri interi, compreso lo zero, tali che il peso molecolare me-

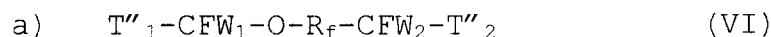


dio numerico del composto (V) sia compreso tra 200 e 1.550;

e sono presenti in miscela con i componenti (A) in quantità comprese tra il 10% e il 90% in peso rispetto alla composizione totale, preferibilmente tra il 10% e il 60%, più preferibilmente tra il 15% e il 40%.

10. Uso secondo le rivendicazioni 1-9, in cui i gruppi terminali piridinici, amminici, arilici del componente (B) sono sostituiti.

11. Uso secondo le rivendicazioni 1-10, in cui i composti (B) sono scelti tra le seguenti classi a), b), c):

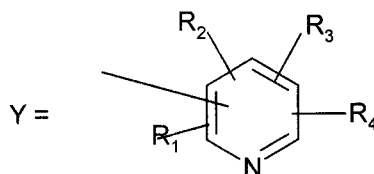


in cui

T''_1 , T''_2 , uguali o diversi tra loro, hanno i seguenti significati:

- F, CF_3 , C_2F_5 , $(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Cl}$;
- $\text{CH}_2\text{-B-Y}$, $\text{CH}(\text{CF}_3)\text{O-Y}$, in cui :

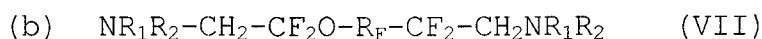
B = O, S;



in cui R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , uguali o diversi tra loro, sono H, F, perfluoroalchile $\text{C}_1\text{-C}_8$ lineare o ramificato, NO_2 , CN, preferibilmente H e/o



perfluoroalchile C_1-C_8 lineare o ramificato;
con la condizione che almeno uno dei due terminali
 T''_1, T''_2 sia CH_2-B-Y oppure $CH(CF_3)O-Y$;
 W_1, W_2 , uguali o diversi tra loro, sono $-F, -CF_3$;
 R_f è una catena (per)fluoropoliossialchilenica com-
prendente una o più unità ripetitive, disposte sta-
tisticamente nella catena, aventi le seguenti
strutture: $(CFXO), (CF_2CF_2O), (CF_2CF_2CF_2O),$
 $(CF_2CF_2CF_2CF_2O), (CR_5R_6CF_2CF_2O), (CF(CF_3)CF_2O),$
 $(CF_2CF(CF_3)O)$, dove $X = F, CF_3$; R_5 e R_6 , uguali o
diversi tra loro, sono scelti fra H, Cl , perfluoro-
alchile da 1 a 4 atomi di carbonio; il peso mole-
colare medio numerico di R_f essendo da 400 a
10.000, preferibilmente da 800 a 5.000;

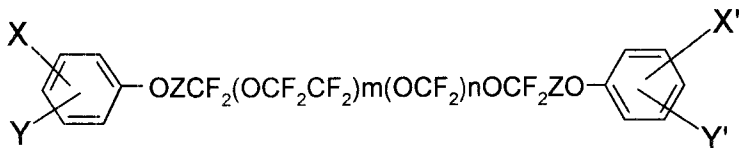


in cui:

R_1, R_2 , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra
 H , una catena alchilica da 1 a 12 atomi di carbonio,
cicloalifatica da 3 a 12 atomi di carbonio, preferi-
bilmente da 5 a 10, o arilica contenente fino a 12
atomi di carbonio, con la condizione che R_1, R_2 non
siano entrambi H ;

R_f è una catena perfluoropoliossialchilenica defini-
ta come R_f della classe (a);

(c)



(VIII)

in cui:

X, Y, X', Y', uguali o diversi, sono indipendentemente l'uno dall'altro scelti tra H, NO₂, alchile C₁-C₄, alcossile C₁-C₄, preferibilmente metossile;

Z = -CH₂-; >C=O (carbonile);

m e n sono numeri interi tali per cui m è compreso tra 0 e 80, estremi inclusi; n è compreso tra 0 e 20, estremi inclusi; preferibilmente essendo m + n > 1;

essendo il peso molecolare medio numerico compreso tra 500 e 10.000, preferibilmente da 1.000 a 4.000.

12. Uso secondo la rivendicazione 11, in cui la catena (per)fluoropolieterea R_f del composto di classe (a) di formula generale (VI) è scelta tra le strutture seguenti:

(i) -(CF₂CF(CF₃)O)_a(CFXO)_b-

oppure

-(CF₂CF(CF₃)O)_a(CFXO)_bCF₂(R'_f)CF₂O(CF₂CF(CF₃)O)_a(CFXO)_b-

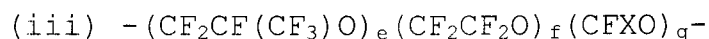
dove R'_f è un gruppo perfluoroalchilenico da 1 a 4 atomi di C; X è F o CF₃; a e b sono numeri interi,



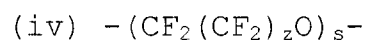
compresi lo zero, tali che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato, con la condizione che almeno un indice a oppure b è diverso da zero;



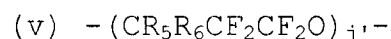
dove c, d ed h sono numeri interi, compreso lo zero, tali che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato, con la condizione che almeno uno degli indici c, d, h sia diverso da zero; z è un numero intero uguale a 2 oppure 3;



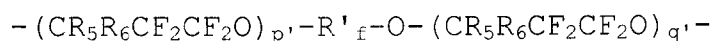
dove X è F o CF₃; e, f, g sono numeri interi, compreso lo zero, tali che il peso molecolare medio numerico è compreso nell'intervallo sopra indicato, con la condizione che almeno uno degli indici e, f, g sia diverso da zero;



dove s è un numero intero tale da dare il peso molecolare sopra indicato, z ha il significato già definito;



oppure



dove R₅ e R₆ sono uguali o diversi tra loro e scel-



ti fra H, Cl o perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di C; R'_f è un gruppo fluoroalchilenico da 1 a 4 atomi di C; j' , p' e q' sono numeri interi tali da avere un peso molecolare come quello sopra indicato;

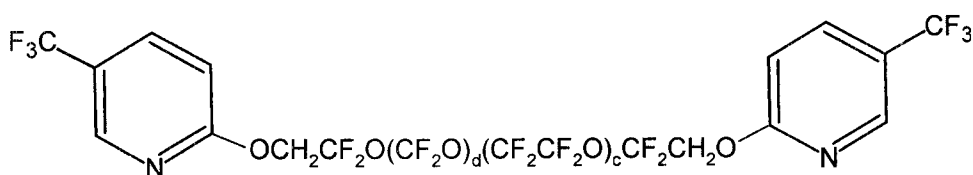
(vi) $-(CF(CF_3)CF_2O)_j$

oppure

$-(CF(CF_3)CF_2O)_k-R'_f-O-(CF(CF_3)CF_2O)_j-$

dove R'_f è un gruppo fluoroalchilenico da 1 a 4 atomi di C; j , k , j'' essendo numeri interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato.

13. Uso secondo la rivendicazione 12, in cui le strutture perfluoropolieteree R_f dei composti di classe (a) di formula generale (VI) sono scelte tra le strutture (i) e (ii).
14. Uso secondo le rivendicazioni 12-13, in cui i composti di formula (VI) della classe (a) hanno le catene (per)fluoropolieteree legate tramite una funzione eterea all'atomo di carbonio in posizione alfa rispetto all'atomo di azoto dell'anello piridinico Y.
15. Uso secondo le rivendicazioni 11-14, in cui il composto di classe (a) ha formula (VIii)

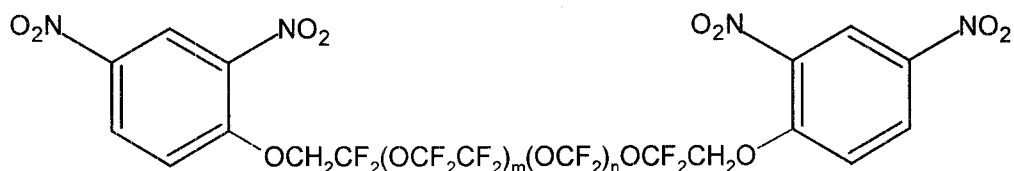




16. Uso secondo la rivendicazione 11, in cui vengono utilizzati i composti della classe (b) aventi come gruppi terminali i gruppi amminici terziari in cui R_1 , R_2 sono gruppi alifatici C_1-C_6 , preferibilmente il composto di formula (VIIii)



17. Uso secondo la rivendicazione 11, in cui vengono utilizzati i composti della classe (c), preferibilmente quelli di formula (VIIIc)



in cui m è un numero intero compreso tra 0 e 80, estremi inclusi; n è un intero compreso tra 0 e 20, estremi inclusi, preferibilmente essendo m/n da 0,5 a 4 e $m + n$ è tale da dare il peso molecolare sopra indicato, essendo n diverso da zero.

18. Uso secondo le rivendicazioni 1-16, in cui il componente (B) è scelto tra le classi (a), (b).
19. Uso secondo le rivendicazioni 1-17, in cui come componente (B) sono utilizzati i composti della classe (c) e come componente (A) sono utilizzati gli idrofluoropolimeri aventi entrambi i terminali $-\text{CH}_3$ oppure $-\text{C}_2\text{H}_5$.
20. Uso secondo le rivendicazioni 1-19, in cui il componente (B) è presente in miscela con (A) fino al 30% in peso,

preferibilmente in quantità comprese tra 0,01-10%, più preferibilmente 0,05-5% in peso rispetto alla composizione totale.

21. Fluidi di scambio termico secondo le rivendicazioni 1-20, in cui (B) è scelto tra i composti delle classi (a) e (b).

Milano,

- 2 MAR. 2006

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

Daniele Sama

