(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 998 199**

(51) Int. CI.:

C08G 65/00 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)
C10M 107/38 (2006.01)
C08G 63/66 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2019 PCT/GB2019/053650**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020 WO20128504**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2019 E 19839118 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2024 EP 3898766**

(54) Título: **Composiciones de poliéteres halogenados**

(30) Prioridad:

21.12.2018 GB 201820989
16.07.2019 GB 201910153

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2025

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SHARRATT, ANDREW

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Composiciones de poliéteres halogenados

La presente invención se refiere a composiciones, a usos de las mismas y a métodos para preparar las mismas. Los compuestos de la invención son poliéteres halogenados. Las composiciones de la invención comprenden una porción de transferencia de calor y una porción lubricante, en donde la porción lubricante comprende un poliéter halogenado. Las composiciones de la invención pueden usarse en refrigerantes y mezclas de refrigerantes. Los compuestos de la invención pueden producirse por polimerización de epóxidos fluorados.

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

Los compuestos a base de fluorocarbono se usan actualmente en un gran número de aplicaciones comerciales e industriales, tales como propulsores, agentes de soplado y fluidos de transferencia de calor. El interés en, 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.

El diclorodifluorometano (refrigerante R-12) posee una combinación adecuada de propiedades refrigerantes y fue, durante muchos años, el refrigerante más usado. 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.

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).

Se introdujo 1,1,1,2-tetrafluoroetano (refrigerante R-134a) como refrigerante de reemplazo para 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 R-134a que tengan un GWP más bajo.

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.

El R-410A es una mezcla no inflamable de R-32 (difluorometano) y R-125 (pentafluoroetano) en proporciones del 50 %/50 % en peso. Se usa ampliamente como refrigerante de aire acondicionado, pero tiene un GWP de 2107. Es deseable encontrar reemplazos para el R-410A que tengan un GWP más bajo.

Se ha propuesto el R-32 como un reemplazo de menor GWP para el R-410A, pero es inflamable. Además, el R-32 puede exhibir regiones de inmiscibilidad líquido-líquido en combinación con lubricantes de refrigeración de poliolésteres (POE). El R-32 también puede exhibir una mayor solubilidad en lubricantes de POE que el R-410A, lo que reduce la viscosidad efectiva de la fase lubricante. Esto puede llevar a los diseñadores de sistemas a recomendar un lubricante de grado de viscosidad más alto para su uso con R-32 que con R-410A, lo que puede reducir la eficiencia del compresor. Por lo tanto, sería deseable encontrar una combinación de R-32 con lubricante que redujera la inflamabilidad, mejorara la miscibilidad mutua y/o diera una solubilidad aceptable del refrigerante en el lubricante y viceversa.

El dióxido de carbono (R-744) se está usando cada vez más como refrigerante para aplicaciones de aire acondicionado y refrigeración estacionarias y móviles. Se usa comúnmente con lubricantes de polialquilenglicol (PAG). Los lubricantes de PAG convencionales exhiben extensas regiones de inmiscibilidad líquida con R-744, lo que puede provocar problemas de transferencia de calor en el evaporador de sistemas que usan este tipo de composición de transferencia de calor. Sería ventajoso identificar un lubricante que tuviera una miscibilidad mejorada con R-744 y cuya combinación con R-744 fuera una composición de transferencia de calor mejorada.

Los lubricantes de PAG también exhiben higroscopicidad, que en sistemas que usan R-744 puede conducir a la formación de ácido carbónico y, por lo tanto, a la corrosión del sistema. Sería ventajoso encontrar una composición de transferencia de calor que comprenda R-744 con higroscopicidad reducida.

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

Los fluidos de transferencia de calor con frecuencia se usan junto 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.

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.

Sin embargo, en gran parte de la técnica anterior sobre la polimerización y los polímeros de óxido de trifluoropropileno resulta evidente que los métodos usados y los productos producidos por estos métodos no serían adecuados para su uso en composiciones lubricantes y de transferencia de calor con refrigerantes y mezclas de refrigerantes que incluyan (hidro)fluoroolefinas.

Los polímeros producidos por estos métodos a menudo producen polímeros sólidos o muy viscosos con pesos moleculares que exceden de 50000.

El documento WO 2017/098238 describe composiciones que comprenden una porción de transferencia de calor y una porción lubricante, en donde la porción lubricante comprende un poliéter halogenado. El método para polimerizar los epóxidos fluorados descrito en el documento WO 2017/098238 puede no ser ideal para su explotación a escala industrial.

Ken Sakakibara *et al.*, Chemical Communications, vol. 42, n.º 31, enero de 2006, páginas 3334-3336, describen la polimerización de epóxidos muy fluorados en condiciones suaves de forma regioregular, lo que proporciona un fácil acceso a polímeros isotácticos mediante el uso de epóxidos ópticamente puros.

El documento US5100569 describe una composición para su uso en refrigeración y aire acondicionado que comprende: (a) al menos un refrigerante seleccionado del grupo que consiste en hidrofluorocarbono, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono y clorofluorocarbono; y (b) una cantidad suficiente para proporcionar la lubricación de al menos un polioxialquilenglicol.

Floyd D Trischler *et al.*, Journal of Polymer Science, parte A-1, vol. 5, enero de 1967, páginas 2343-2349, describe poliéteres preparados a partir de 3,3,3-trifluoro-1,2-epoxipropano mediante el uso de iniciadores tanto catiónicos como aniónicos. El cloruro de aluminio y el trifluoruro de boro fueron los dos iniciadores catiónicos investigados. El polímero obtenido con el uso de cloruro de aluminio no contenía grupos terminales funcionales distintos del hidroxilo, mientras que el polímero preparado con trifluoruro de boro contenía alguna insaturación terminal. Se investigaron el hidróxido de potasio y la sal monosódica de hexafluoropentanodiol como iniciadores aniónicos. El polímero obtenido mediante el uso de hidróxido de potasio también contenía insaturación terminal, mientras que el polímero preparado con la sal monosódica de hexafluoropentanodiol estaba terminado con grupos hidroxilo primarios que podrían usarse en poliuretanos.

El documento JPH0726279 describe un aceite lubricante para refrigerador compuesto principalmente de al menos un compuesto de poliéter, que exhibe una excelente solubilidad en un refrigerante hidrofluorocarbonado o hidroclorofluorocarbonado no clorado en una temperatura alta a una temperatura baja y excelente en lubricidad. Por lo tanto, es adecuado para un aire acondicionado, un refrigerador, un deshumidificador, etc.

Existe, por lo tanto, la necesidad de lubricantes que se puedan usar junto con fluidos de transferencia de calor para el uso en sistemas refrigerantes. Para cumplir con estos requisitos, es deseable un lubricante que tenga un M_w ≤5500 y un índice de polidispersidad ≤1,45.

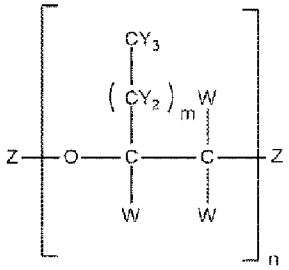
Existe, por lo tanto, la necesidad de lubricantes que se puedan usar junto con fluidos de transferencia de calor, tanto los que se usan actualmente como los que se proponen como composiciones de reemplazo. En particular, se desean lubricantes que sean miscibles con una amplia gama de fluidos de transferencia 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.

Además, existe la necesidad de un método que pueda producir dichos polímeros sin la necesidad de un iniciador y/o disolvente peligrosos, y/o reducir el tiempo de reacción de días a horas, y/o permitir un buen control de las propiedades de los polímeros producidos.

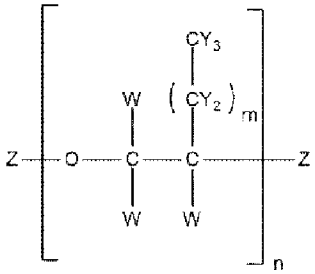
Los lubricantes con baja inflamabilidad son particularmente importantes para los fluidos de transferencia de calor que se usan en aplicaciones de aire acondicionado, tal como un aire acondicionado móvil, ya que dichas composiciones corren peligro de entrar en contacto con las superficies metálicas calientes del motor. Asimismo, en aplicaciones de

aire acondicionado residencial estacionario, a menudo ocurre que la unidad de aire acondicionado está ubicada cerca del horno de calefacción del edificio y, por lo tanto, si se usa un refrigerante inflamable en esta aplicación, existe el riesgo de que la composición de transferencia de calor filtrada golpee las superficies calientes del horno.

La invención en cuestión aborda las deficiencias anteriores y otras deficiencias mediante la provisión de una composición que comprende un compuesto de acuerdo con la fórmula (Ia) o la fórmula (Ib):



fórmula (Ia)



fórmula (Ib)

en donde

cada W se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, F, Cl, Br, I y $(CY_2)_mCY_3$;
cada Y se selecciona independientemente del grupo que consiste en F, Cl, Br e I;
cada Z se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, OH, $(CW_2)_pCW_3$, CY_3, OCW_3, $O(CW_2)_pCW_3$, $(CW_2)_pOH$, polialquilenglicol y polioléster; n es un número entero de 2 a 49;
m es un número entero de 0 a 3;
p es un número entero de 0 a 9;
el peso molecular promedio (Mw) es ≤5500; y
el índice de polidispersidad es ≤1,45.

Por ejemplo, en donde

cada W se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, F, Cl, Br e I;
cada Y se selecciona independientemente del grupo que consiste en F, Cl, Br e I;
cada Z se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, OH, $(CW_2)_pCW_3$, CY_3, OCW_3, $O(CW_2)_pCW_3$, polialquilenglicol y polioléster;
n es un número entero de 2 a 49;
m es un número entero de 0 a 3;
p es un número entero de 0 a 9;
el peso molecular promedio (Mw) es ≤5500; y
el índice de polidispersidad es ≤1,45.

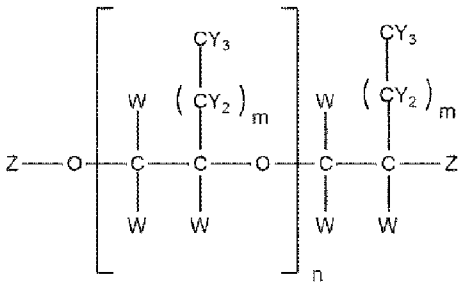
Por ejemplo, al menos un $(CY_2)_mCY_3$ puede ser CF_3 (es decir: m = 0 y cada Y es F).

Por ejemplo, $(CY_2)_mCY_3$ puede ser CF_3 y al menos un W también puede ser $(CY_2)_mCY_3$. En particular, cada grupo $(CY_2)_mCY_3$ puede ser CF_3.

Los ejemplos de compuestos de fórmula Ia e Ib incluyen compuestos en los que $(CY_2)_mCY_3$ es CF_3, un W es CF_3 y cada grupo W diferente es H. Los ejemplos adicionales incluyen compuestos en los que $(CY_2)_mCY_3$ es CF_3, uno o dos grupos W son F y uno o dos grupos W son H (por ejemplo, dos grupos W son H y un grupo W es F).

Cuando cada unidad de repetición en los compuestos de la invención contiene dos grupos $(CY_2)_mCY_3$, tales como dos grupos CF_3, estos pueden estar conectados al mismo átomo de carbono o átomos de carbono adyacentes en la cadena o cadena principal.

Como alternativa, el compuesto de fórmula (Ib) puede representarse por la siguiente fórmula (Ic):



fórmula (Ic)

El compuesto de fórmula (Ia), (Ib) e (Ic) puede tener un M_W de ≤4000, preferentemente ≤3000, incluso más preferentemente ≤2500.

El compuesto de fórmula (Ia), (Ib) e (Ic) puede tener un índice de polidispersidad de aproximadamente 1,45, preferentemente aproximadamente 1,35, más preferentemente aproximadamente 1,30, incluso más preferentemente aproximadamente 1,25.

Y es preferentemente F o Cl, más preferentemente Y es F.

W es preferiblemente H, F o Cl. Más preferiblemente, W es H.

Ventajosamente, m es un número entero de 0 a 3, preferentemente 0.

n es preferentemente un número entero de 2 a 49, por ejemplo, de 5 a 25, preferentemente n es un número entero de 6 a 20, por ejemplo, 6, 7, ,8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20.

Se entenderá que las referencias a la fórmula (I) se refieren a la fórmula (Ia), la fórmula (Ib) y/o la fórmula (Ic).

En algunos compuestos de fórmula (I), al menos uno, y en algunos casos ambos, de los derivados Z no es H ni OH.

En algunos compuestos de fórmula (I), al menos un derivado de Z puede comprender un polialquilenglicol. Como alternativa, ambos derivados de Z pueden comprender un polialquilenglicol (PAG). En ambos casos, el polialquilenglicol puede seleccionarse del grupo que consiste en óxido de poli(etileno), óxido de poli(propileno) y mezclas de los mismos. En dichas realizaciones, los grupos PAG pueden conjugarse con el compuesto de fórmula (I) a través de la formación de un enlace éster entre un grupo de protección terminal de hidroxilo de fórmula (I) (es decir, Z=OH o $Z=(CW_2)_pOH$) con un PAG con protección terminal de ácido carboxílico.

En algunos compuestos de fórmula (I), al menos un derivado de Z puede comprender un PAG fluorado (F-PAG). El F-PAG puede seleccionarse del grupo que consiste en PAG protegidos terminalmente con F_3C y PAG protegidos terminalmente con hidroxilo.

Los grupos terminales hidroxilo de los F-PAG pueden proporcionar un alcance adicional para la derivatización y pueden, por ejemplo, convertirse en grupos éter o éster. Estos grupos pueden ser alifáticos, aromáticos, lineales, ramificados, que contienen flúor o funcionalizados de otras maneras para permitir ajustes adicionales a las propiedades de los productos.

Los inventores han encontrado que cuando al menos un derivado de Z comprende un F-PAG, las propiedades lubricantes del compuesto de fórmula (I) pueden mejorarse.

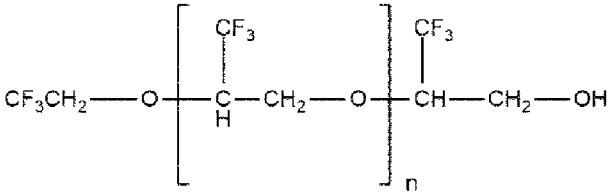
En algunos compuestos de fórmula (I), el derivado de Z puede ser, independientemente, un grupo alquilo o alcoxi que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Ambos derivados de Z pueden ser iguales. Como alternativa, ambos derivados de Z pueden ser diferentes.

p es preferentemente un número entero de 1 a 6, más preferentemente de 2 a 6, por ejemplo, de 3 a 5.

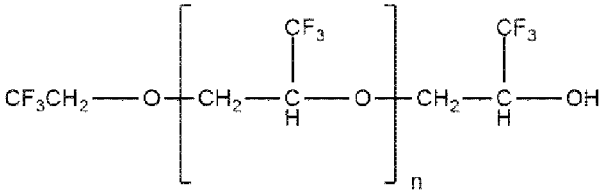
El compuesto de fórmula (I) puede tener, por ejemplo, una viscosidad a 40 °C de aproximadamente 5 a aproximadamente 250 cP. El compuesto de fórmula (I) puede tener una viscosidad a 40 °C de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 cP.

El compuesto de fórmula (Ia) puede ser un compuesto de fórmula (IIa):



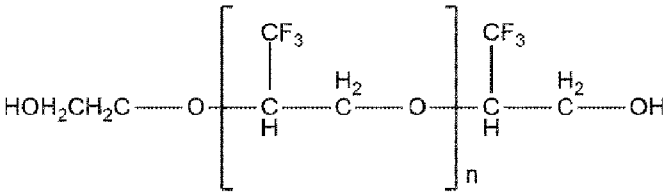
fórmula (IIa)

El compuesto de fórmula (Ib) puede ser un compuesto de fórmula (IIb):



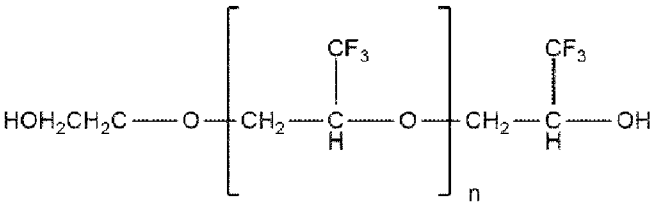
fórmula (IIb)

Como alternativa, o adicionalmente, el compuesto de fórmula (Ia) puede ser un compuesto de fórmula (IIIa):



Fórmula (IIIa)

Como alternativa, o adicionalmente, el compuesto de fórmula (Ib) puede ser un compuesto de fórmula (IIIb):



fórmula (IIIb)

El experto en la técnica entenderá que las fórmulas anteriores son solo representativas y que se apreciará que pueden existir defectos estructurales en las cadenas poliméricas.

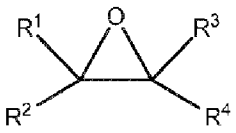
Una composición puede comprender, por ejemplo, al menos dos compuestos diferentes de fórmula (I). En tales casos, el valor de n puede ser el mismo para los al menos dos compuestos de fórmula (I). Como alternativa, el valor de n puede ser diferente para los al menos dos compuestos de fórmula (I).

Preferentemente, el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (Ib).

El compuesto de fórmula (I) puede ser una mezcla de compuestos de fórmula (Ia) y (Ib). En esta situación, es preferible que la mayoría de la mezcla sea un compuesto de fórmula (Ib), por ejemplo, más del 50 % en peso de la mezcla es un compuesto de fórmula (Ib), preferentemente más del 75 %, más preferentemente más del 90 % o del 95 %.

El compuesto de fórmula (I) puede elaborarse mediante un método que comprende la polimerización de un precursor de epóxido.

El precursor de epóxido tiene preferentemente la fórmula (IV)



fórmula (IV)

en donde:

R_1 es $(CY_2)_mCY_3$;
R_2 es H, F, Cl, Br, I o $(CY_2)_mCY_3$;
R_3 es H, F, Cl, Br, I o $(CY_2)_mCY_3$;
R_4 es H, F, Cl, Br, I o $(CY_2)_mCY_3$.

Por ejemplo, en donde

R_1 es CF_3;
R_2 es H, Para CF_3;
R_3 es H, Para CF_3;
R_4 es H o CF_3.

Por ejemplo, en donde

R_1 es CF_3;
R_2 es H o F;
R_3 es H o F;
R_4 es H o CF_3.

Los ejemplos de los precursores de epóxido que pueden usarse incluyen un epóxido de acuerdo con la fórmula (IV), en donde R_1 es CF_3, R_2 es H, R_3 es H, R_4 es H (el epóxido de 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf)); un epóxido de acuerdo con la fórmula (IV), en donde, R_1 es CF_3, R_2 es F, R_3 es H y R_4 es H (el epóxido de 2,3,3,3-tetrafluropropeno (1234yf)); un epóxido de acuerdo con la fórmula (IV), en donde R_1 es CF_3, R_2 es H, R_3 es F, R_4 es H (el epóxido de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze)); un epóxido de acuerdo con la fórmula (IV), en donde R_1 es CF_3, R_2 es H, R_3 es CF_3, R_4 es H; un epóxido en donde R_1 es CF_3, R_2 es H, R_3 es H, R_4 es CF_3 (el epóxido de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (1336mzz)); y un epóxido en donde R_1 es CF_3, R_2 es CF_3, R_3 es H, R_4 es H (el epóxido de 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1,2-propenóxido (HFIBO)). Preferentemente, el epóxido es el epóxido de 1243zf (1,1,1-trifluoro-2,3-epoxipropano).

El método puede comprender la polimerización de un epóxido usando un iniciador formado a partir de una base y un alcohol.

Preferentemente, la base es un hidróxido de metal del grupo I o del grupo II, más preferentemente un hidróxido de metal del grupo I, incluso más preferentemente hidróxido de sodio o potasio, incluso más preferentemente hidróxido de potasio.

Preferentemente, el alcohol es un alcohol primario. El alcohol primario puede ser, por ejemplo, un glicol C_1 a C_{10}, preferentemente etilenglicol. El alcohol primario puede ser, por ejemplo, un alcohol a C_1 a C_{10} de cadena ramificada o lineal. El alcohol primario, por ejemplo, puede ser un alcohol fluorado, por ejemplo, un alcohol fluorado C_1 a C_{10}, preferentemente trifluoroetanol.

La polimerización del epóxido puede realizarse en ausencia de disolvente.

La reacción de polimerización puede realizarse a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 130 °C, preferentemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 100 °C, más preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 90 °C.

La reacción de polimerización puede realizarse a una presión de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000,3 kPa, preferentemente aproximadamente 101 kPa.

El compuesto de fórmula (I) se puede usar como lubricante.

El compuesto de fórmula (I) puede formar parte de una composición, en donde el compuesto de fórmula (I) es la porción lubricante y en donde la composición también comprende una porción de transferencia de calor. Preferentemente, la composición comprende una única fase líquida en todo el intervalo de temperatura entre -30 °C y 70 °C.

El porcentaje en peso de la porción lubricante en la composición total de la invención puede ser, por ejemplo, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30 %, preferentemente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 %, más preferentemente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 5 %.

La porción de transferencia de calor comprende uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en (hidro)fluoroolefinas (HFO).

La porción de transferencia de calor puede comprender uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en hidrofluorocarbonos (HFC), clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), yoduros de perfluoroalquilo e hidrocarburos.

La porción de transferencia de calor puede comprender, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados del grupo de 1,1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (R-1225ye), 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), 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-hexofluoropropano (R-236fa), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (R-245cb), 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), 1,1,2-trifluoroetileno (R-1123), 1,1-difluoroetileno (R-1132a), yoduro de trifluorometilo (CF_3I), dióxido de carbono (R-744), etano (R-170), etileno (R-1150), propeno (R-1270), propano (R-290), isobutano (R-600a), n-butano (R-600), n-pentano (R-601) e isopentano (R-601a).

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

La porción de transferencia de calor puede comprender tetrafluoropropenos. Preferentemente, la porción de transferencia de calor comprende R-1234ze, incluso más preferentemente, la porción de transferencia de calor comprende R-1234ze(E).

La composición de transferencia de calor puede comprender R-1234yf.

La composición de transferencia de calor puede comprender CF_3I.

La composición de transferencia de calor puede comprender R-32.

La composición de transferencia de calor puede comprender R-32 y R-1234yf.

La composición de transferencia de calor puede comprender R-1132a, R-1123 o combinaciones de uno o más de estos con R-32.

La composición de transferencia de calor puede comprender un hidrocarburo seleccionado de R-170, R-1150, R-1270. R-290, R-600a, R-600, R-601 y R-601a.

La porción de transferencia de calor puede comprender R-744.

Algunas 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).

La composición de la invención puede ser miscible con aceites lubricantes de polialquilenglicol, éster de polialquilenglicol y éster de poliol existentes.

Los compuestos que comprenden la porción lubricante comprenden típicamente carbono, hidrógeno y oxígeno, con una relación de oxígeno con respecto a carbono suficiente para proporcionar un grado de miscibilidad con la porción de transferencia de calor, tal como cuando la porción lubricante se añade a la porción de transferencia de calor en una proporción de aproximadamente el 1 al 30 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso e incluso más preferentemente del 1 al 5 % en peso de la composición total, la mezcla tiene una fase líquida.

Preferentemente, la mezcla tiene una fase líquida cuando del 1 al 20 % en peso de la porción lubricante está presente en la composición. Incluso más preferentemente, la composición es una fase líquida independientemente de las proporciones de la porción de transferencia de calor con respecto a la porción lubricante. Esta solubilidad o miscibilidad existe preferentemente a todas las temperaturas normales de funcionamiento. Por ejemplo, la solubilidad o miscibilidad existe al menos a una temperatura entre -100 °C y +100 °C, preferentemente al menos a una temperatura entre -75 °C y +75 °C e incluso más preferentemente, al menos a una temperatura entre -50 °C y +50 °C. Ventajosamente, la solubilidad o miscibilidad existe en todos los intervalos de temperatura en donde la composición está en fase líquida.

Convenientemente, las composiciones de la invención (que comprenden un compuesto de fórmula (I) y un compuesto

de transferencia de calor o una porción de transferencia de calor) son menos inflamables que el compuesto de transferencia de calor o la porción de transferencia de calor por sí solos.

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

Ventajosamente, las composiciones de la invención tienen una higroscopicidad reducida en comparación con las composiciones de transferencia de calor que comprenden lubricantes de PAG o poliéter no halogenados.

La composición de la invención puede ser no inflamable.

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

Convenientemente, 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 aproximadamente 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.

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

Las composiciones de la invención pueden tener propiedades de transferencia de calor mejoradas que el fluido de transferencia de calor solo.

Sin desear quedar ligado a la teoría, 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.

La composición puede comprender opcionalmente un estabilizante, preferentemente el estabilizante se selecciona de compuestos a base de dienos, fosfatos, compuestos fenólicos y epóxidos y mezclas de los mismos.

La composición puede comprender opcionalmente un retardante de llama. 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.

La composición también puede comprender un aditivo antidesgaste, tal como fosfato de tricresilo.

La composición de la invención puede estar comprendida dentro de una composición lubricante en una proporción de al menos aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 % en peso, preferentemente en una proporción de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 75 % en peso, tal como aproximadamente el 10, 20, 30, 40 o el 50 % en peso.

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.

El dispositivo de transferencia de calor puede ser, por ejemplo, un dispositivo de refrigeración.

El dispositivo de transferencia de calor puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en sistemas de aire acondicionado de 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.

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

En un aspecto de la invención, 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.

En un aspecto adicional de la invención, 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 posteriormente evaporar la composición.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona 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.

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. Preferentemente, el dispositivo de transferencia de calor es un sistema de aire acondicionado.

También se proporciona un método para reducir la inflamabilidad de una composición mediante la adición de una composición de la invención.

Las composiciones de la invención que comprenden una porción de transferencia de calor pueden prepararse, por ejemplo, mezclando uno o más compuestos de fórmula (I) con un fluido de transferencia de calor.

En un aspecto de la invención, la composición puede usarse como agente de transferencia de calor. Cuando se usan como un agente de transferencia de calor, las composiciones de la invención pueden comprender opcionalmente al menos dos compuestos de acuerdo con la fórmula (I).

En otro aspecto, las composiciones de la invención pueden usarse como lubricantes. En un aspecto adicional, la composición lubricante puede comprender al menos dos compuestos de acuerdo con la fórmula (I).

El uso de cantidades eficaces de compuestos de acuerdo con la fórmula (I) en una composición lubricante o una composición de transferencia de calor es ventajoso debido a sus propiedades de estabilidad térmica y mecánica, lubricidad, viscosidad, punto de fluidez, antioxidantes y anticorrosivas.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un gráfico que muestra el perfil de viscosidad-temperatura para el aceite de referencia, Supercool PAG 46 (un lubricante de refrigeración de PAG comercial) y el Ejemplo 5 - F(F).

La figura 2 es el análisis por cromatografía de permeación de gel (GPC) de Supercool PAG 46.

La figura 3 es el análisis por GPC del Ejemplo 5 - F(F).

La figura 4 son los datos de equilibrio vapor-líquido para R-1234yf y el Ejemplo 5 - F(F).

La figura 5 son los datos de equilibrio vapor-líquido para R-1234yf y el aceite de referencia Supercool PAG 46.

Ejemplos

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Los compuestos de acuerdo con la invención se sintetizaron mediante el siguiente método.

Método general:

Se preparó una mezcla iniciadora añadiendo, con agitación y enfriamiento, una cantidad de base (por ejemplo, KOH al 85-86 %) a un alcohol (por ejemplo, etilenglicol o trifluoroetanol) en un matraz de fondo redondo de Pyrex junto con 2-3 gotas de Aliquat 336. Cuando la base se hubo disuelto en el alcohol, el matraz de reacción se equipó con un embudo de adición por goteo y un condensador antes de añadir el monómero epóxido (por ejemplo, 3,3,3-trifluoro-1,2-epoxipropano). A continuación, la mezcla se calentó con agitación durante un período fijo. Al final de la reacción, el producto se enfrió y se disolvió en una cantidad mínima de cloroformo (por ejemplo, 250 ml). Esta solución de cloroformo se lavó con agua acidificada (por ejemplo, 4 g de HCl al 36 % en 100 ml de agua) y a continuación tres veces con agua sola (por ejemplo, 100 ml). La solución de cloroformo lavada del producto polimérico se secó sobre sulfato de sodio anhidro y, después de la filtración, el disolvente se eliminó por destilación a presión reducida.

Los productos poliméricos obtenidos se analizaron y se caracterizaron mediante:
Cromatografía de permeación en gel (GPC): El análisis por GPC se realizó en un sistema LC Shimadzu Prominence equipado con un detector RI con una columna PLgel 100 Å de 300 mm x 75 mm, 5 µm y PLgel 500 Å de 300 mm x 7,5 mm, 5 µm en serie a 40 °C con un eluyente de THF a 1,0 ml/min. El método se calibró con patrones de poli(estireno) con un PM entre 1000 y 10000.

Viscometría: La viscosimetría se realizó en un reómetro híbrido Discovery de TA Instruments usando una geometría de placa cónica de 40 mm y 2,008° a 10 rad/s entre -20 y 70 °C.

Usando este método general, se produjo una serie de productos poliméricos. Los detalles de cada preparación y las propiedades clave de cada producto se describen en la Tabla 1. La Tabla 1 también contiene datos de un ejemplo de referencia: El lubricante de refrigeración comercial Supercool PAG 46.

Tabla 1: Ejemplos preparativos

Ejemplo	Fórmula			Rendimiento (g)	Tiempo del lote (horas)	Análisis por GPC			Viscometría, η (cP) en °C				
	Iniciador (g)	TFPO (g)	Temperatura (°C)			M_n	M_w	M_w/M_n (PDI)	-10	0	20	40	60
1 - F(A)	EG 5,7	130,8	70	121,2	72	1078	1307	1,21	27122,2	7154,3	599,1	125,5	46,8
	KOH 1,07												
2 - F(B)	EG 5,34	135,8	50	118,6	72	1139	1379	1,22	28106,1	7341,6	627,7	132,4	49,3
	KOH 1,0												
3 - F(C)	EG 5,1	135,0	90	129,1	72	2069	2399	1,16	25726,3	6904,9	613,0	134,3	49,5
	KOH 1,1												
4 - F(D)	TFEA 1,1	135,8	70	127,9	48	1516	1712	1,13	16917,8	4267,3	444,0	109,4	44,5
	KOH 1,1												
5 - F(F)	TFEA 10	135	70	86,3	48	1478	1401	1,05	3066,9	824,9	130,2	40,1	18,1
	KOH 2,0												
Ejemplo de referencia: Supercool PAG 46	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	1141	1886	1,65	568,5	271,3	84,0	37,0	21,4
*EG = Etilenglicol, TFEA = Trifluoroetanol, TFPO = 3,3,3-trifluoro-2,3-epoxipropano													

Los resultados muestran claramente que usando el método de la invención se pueden producir polímeros de manera sencilla y fácil con una mejora significativa del control del peso molecular (M_W y M_n) y del índice de polidispersidad (PDI) en comparación con el ejemplo de referencia (Supercool PAG 46, un lubricante de refrigeración de PAG comercial). Las propiedades del producto del ejemplo 5 - F(F) fueron particularmente buenas y los resultados de viscosimetría y de GPC para el Ejemplo de referencia y el Ejemplo 5 - F(F) se muestran en las figuras 1-3.

Equilibrio vapor-líquido (EVL)

Los datos de equilibrio vapor-líquido se midieron en un aparato estático de volumen constante que consistía en un recipiente de un volumen interno conocido con precisión, ubicado en un bloque de metal controlado por temperatura. Se ubicó un dispositivo de agitación magnética dentro del recipiente caliente. Se hizo pasar fluido de transferencia de calor, controlado a una temperatura constante, a través del bloque para permitir un control preciso de la temperatura dentro del recipiente. La celda se evacuó y a continuación se cargaron en la celda cantidades conocidas de cada componente. A continuación, la temperatura de la celda se varió de manera gradual de aproximadamente -30 °C a +70 °C. A cada temperatura, se registraron de manera continua la temperatura y la presión de la celda y se registraron cuando se alcanzaron condiciones estables.

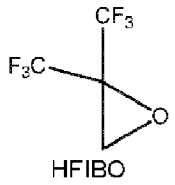
Los datos de equilibrio vapor-líquido se midieron para R-1234yf y el producto del Ejemplo 5 - F(F), como se muestra en la figura 4. El sistema muestra una desviación positiva del comportamiento ideal y los datos experimentales sin procesar muestran que no hay una región de inmiscibilidad líquido-líquido en el intervalo de temperatura y composición estudiado.

Los datos de equilibrio vapor-líquido se midieron para R-1234yf y Supercool PAG 46, como se muestra en la figura 5. Los datos muestran que puede estar presente una región de inmiscibilidad líquido-líquido para mezclas con composiciones del 60 % p/p de R-1234yf y superiores. Por debajo del 50 % p/p de mezclas de R-1234yf, no se espera inmiscibilidad en el intervalo de temperatura estudiado.

Los resultados muestran que el producto del Ejemplo 5 - F(F) y R-1234yf son miscibles en todas las proporciones. No se puede observar la misma miscibilidad con el lubricante de refrigeración de PAG comercial (Supercool PAG 46) y R-1234yf. Por lo tanto, el producto del Ejemplo 5 - F(F) muestra mejores propiedades que el lubricante comercial.

Ejemplo 6

Polimerizaciones que implican 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1,2-propenóxido (HFIBO):



HFIBO

Se preparó una mezcla iniciadora disolviendo hidróxido de potasio (85 %, 0,27 g) en trifluoroetanol (1,25 g) con dos gotas de Aliquat 336 en un matraz de fondo redondo. La mezcla se agitó con enfriamiento hasta que se disolvieron todos los sedimentos de KOH. Tras la disolución, el matraz se transfirió a una placa calefactora, equipada con un condensador y se añadió 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1,2-propenóxido (16,25 g) mediante un embudo de adición por goteo. A continuación, la placa calefactora se calentó a 70 °C y la mezcla comenzó a calentarse a reflujo a 40 °C. Después del calentamiento a reflujo durante 24 horas, se había formado un polímero viscoso y la temperatura de la mezcla de reacción era de 60 °C. Después del enfriamiento y el lavado, se encontró que el polímero se disolvía en tetrahidrofurano y se analizó mediante espectroscopia de ^{19}F RMN que mostró varias señales muy amplias características de los polímeros a -74,28, -75,08, -76,69 y -78,79 ppm (frente al perfluorobenceno a -164,9 ppm). La evaporación del disolvente produjo un polímero de color blanco viscoso.

Ejemplo 7

Polimerizaciones que implican TFPO al 75 % y HFIBO al 25 %:

Se preparó una mezcla iniciadora disolviendo hidróxido de potasio (85 %, 0,26 g) en trifluoroetanol (1,25 g) con dos gotas de Aliquat 336 en un matraz de fondo redondo. La mezcla se agitó con enfriamiento hasta que se disolvieron todos los sedimentos de KOH. Tras la disolución, el matraz se transfirió a una placa calefactora y se añadió 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1,2-propenóxido (5,63 g) y TFPO (10,5 g) mediante un embudo de adición por goteo. A continuación, la placa calefactora se calentó a 70 °C y la mezcla comenzó a calentarse a reflujo a 40 °C; el matraz se equipó con un condensador dotado de un enfriador. Después del calentamiento a reflujo durante 24 horas, se había formado un polímero y la temperatura de la mezcla de reacción era de 65 °C. Después del enfriamiento, el polímero se lavó y se intentó disolverlo en cloroformo, a continuación, esta capa se lavó y se disolvió en tetrahidrofurano y se

analizó mediante espectroscopia de ^{19}F RMN que mostró varias señales muy amplias características de los polímeros a -73,61, -74,14, -75,89, -77,17 y -79,32 ppm (frente al perfluorobenceno a -164,9 ppm). La evaporación del disolvente produjo un polímero de color gris.

Ejemplos comparativos

Se realizaron ejemplos comparativos usando un lubricante de refrigeración de PAG comercial (Supercool PAG 46) y los métodos y el producto del Ejemplo 1 del documento WO 2017/098238.

Los resultados muestran claramente una mejora significativa en el control del peso molecular y el índice de polidispersidad cuando se usa un iniciador de etilenglicol o trifluoroetanol e hidróxido de potasio en ausencia de disolvente, véase la Tabla 2.

Tabla 2: Ejemplos comparativos

Experimento	Fórmula			Análisis por GPC			Viscometría, η (cP) en °C				
	Iniciador (g)	TFPO	Temperatura	M_n	M_w	M_w/M_n (PDI)	-10	0	20	40	60
Ejemplo de referencia: Supercool PAG 46'	N/D	N/D	N/D	1141	1886	1,65	568,5	271,3	84,0	37,0	21,4
Ejemplo comparativo 1: Ejemplo 1 Documento WO2017/098238	t-BuOK 1,3	50	90	4063	5964	1,47	90100,4	21873,1	2153,7	435,7	158,4
Ejemplo comparativo 2: Sin disolvente	EG 2,53	43,6	90	3722	4303	1,16	42921,1	14167,8	1274,1	269,97	102,9
	t-BuOK 5										
Ejemplo comparativo 3: Sin disolvente, cambiar alcohol	TFEA 1	49,4	110	1469	1815	1,24	10046,3	2460,2	248,6	60,3	24,4
	t-BuOK 1,16										
Ejemplo comparativo 4: Sin disolvente, cambiar base	EG 1,0	50	89	947	1118	1,18	9354,2	2403,4	261,6	60,6	23,0
	KOH 1,11										

*t-BuOK = t-butóxido de potasio, EG = Etilenglicol, TFEA = Trifluoroetanol, TFPO = 3,3,3-trifluoro-2,3-epoxipropano

ES 2 998 199 T3

Desarrollos del método de preparación y producto del Ejemplo 5 - F(F)

El procedimiento descrito anteriormente se usó para preparar una serie de variantes del producto del Ejemplo 5 - F(F) variando la composición de la mezcla iniciadora. Los detalles de cada preparación individual y los resultados se presentan en la Tabla 3.

En estos ejemplos, el número de unidades de repetición en los productos poliméricos, n, se estimó por GPC, lo que mostró que los polímeros se podían elaborar con n en el intervalo de 6-34 aproximadamente.

Propiedades lubricantes de los polímeros

Las propiedades lubricantes de los productos poliméricos del método y los ejemplos de desarrollo de productos se determinaron usando un reómetro híbrido Discovery de TA Instruments midiendo el coeficiente de fricción entre un rodamiento giratorio y tres rodamientos fijos a 25 °C a diferentes velocidades de deslizamiento en función de la fuerza axial, véase la Tabla 4.

Los resultados confirman que los polímeros de la invención son excelentes lubricantes a la par con Supercool PAG 46, que es un lubricante comercial completamente formulado cuya formulación incluye aditivos diseñados para facilitar la lubricidad.

Tabla 3: Desarrollo del método de preparación y producto del Ejemplo 5 - F(F)

Ejemplo	TFEA (g)	KOH (g)	TFPO (g)	Rendimiento del polímero (g)	M_w	M_n	PDI	n (GPC	η a -10 °C (cP)	η a -0 °C (cP)	η a 20 °C (cP)	η a 40 °C (cP)	η a 60 °C (cP)
5 - F(F)	10	2	135	86,3	1478	1401	1,05	11	3066,9	824,9	130,2	40,1	18,1
Aumento de escala de 5 - F(F)**	22,3	4,54	300	280	1706	1615	1,06	13	6548,0	1532,5	231,7	62,3	25,7
1a	5	1	65	39	1217	1154	1,05	9	829,2	263,5	53,0	18,4	8,8
2a	5	0,29	65	49,63	1403	1335	1,05	11	2491,9	683,5	113,0	35,2	15,7
3a	5	1	65,4	52,6	1463	1385	1,06	11	2731,7	740,3	119,6	36,8	16,3
4a	8,45	1	65	51,6	1036	995	1,04	7	335,8	121,9	29,2	11,0	5,4
5a	1,46	1	65	26,4	4032	3504	1,15	34	45437,0	12200,9	1113,8	235,2	87,1
6a	7,5	1,5	65	65	1280	1217	1,05	10	1391,4	414,3	76,1	25,1	11,8
7a	7,5	0,5	64,93	25,2	842	825	1,02	6	73,6	33,3	10,1	4,3	2,1
7b	7,5	0,5	64,93	25,2	929	902	1,03	6	187,9	75,9	20,5	8,3	4,2
8a	5	1	65,3	53,1	1486	1408	1,06	11	2749,2	740,0	113,8	34,7	15,2
9a	2,5	1,5	65,1	55,5	2756	2578	1,07	23	22562,1	5398,8	528,5	121,9	46,2
10a	5	1,71	64,9	57,71	1648	1554	1,06	13	4256,9	1050,4	149,2	43,1	18,9
11a	5	1	65	52,5	1419	1340	1,06	11	2390,8	629,0	102,1	31,8	14,1
12a	5	1	65	57,1	1530	1444	1,06	12	2939,4	786,9	129,9	38,0	16,4
13a	2,5	0,5	65	39,73	2024	1910	1,06	16	10415,6	2408,8	311,3	81,8	33,0

*TFEA = trifluoroetanol, TFPO = 3,3,3-trifluoro-2,3-epoxipropano
**Debido a la mayor escala de este ejemplo, se adaptó el método. Por lo tanto, la mezcla iniciadora se preparó y se calentó a 70 °C y a continuación el TFPO se añadió durante 3-4 horas

Tabla 4: Lubricidad de los polímeros a partir del método y el estudio de desarrollo de productos

Ejemplo de polímero	Fuerza axial (N)	Coeficiente de fricción (μ) a velocidad de deslizamiento (μm/s):			
		20000	40000	60000	80000
Ejemplo de referencia: Supercool PAG 46	5	0,097	0,096	0,095	0,094
	10	0,103	0,100	0,098	0,096
	15	0,105	0,101	0,098	0,096
	20	0,107	0,102	0,100	0,098
	25	0,108	0,104	0,102	0,100
	30	0,110	0,107	0,104	0,103
	35	0,112	0,109	0,107	0,105
	40	0,113	0,111	0,109	0,107
5 - F(F)	5	0,104	0,104	0,104	0,103
	10	0,114	0,104	0,106	0,106
	15	0,118	0,099	0,104	0,106
	20	0,120	0,104	0,106	0,106
	25	0,121	0,121	0,115	0,116
	30	0,121	0,121	0,120	0,119
	35	0,120	0,120	0,119	0,118
	40	0,120	0,120	0,119	0,117
Aumento de escala de 5 - F(F)	5	0,101	0,099	0,097	0,097
	10	0,107	0,105	0,103	0,103
	15	0,111	0,110	0,109	0,109
	20	0,114	0,113	0,113	0,112
	25	0,116	0,116	0,116	0,114
	30	0,118	0,118	0,118	0,117
	35	0,119	0,120	0,120	0,118
	40	0,121	0,121	0,120	0,119
1a	5	0,102	0,101	0,101	0,100
	10	0,109	0,108	0,107	0,106
	15	0,110	0,108	0,106	0,105
	20	0,109	0,107	0,106	0,105
	25	0,109	0,108	0,107	0,106
	30	0,111	0,109	0,108	0,108
	35	0,112	0,111	0,110	0,108
	40	0,112	0,111	0,109	0,108

(continuación)

Ejemplo de polímero	Fuerza axial (N)	Coeficiente de fricción (μ) a velocidad de deslizamiento (μm/s):			
		20000	40000	60000	80000
2ª	5	0,104	0,103	0,102	0,101
	10	0,109	0,108	0,106	0,105
	15	0,110	0,108	0,107	0,106
	20	0,111	0,109	0,108	0,107
	25	0,112	0,111	0,110	0,109
	30	0,113	0,112	0,111	0,111
	35	0,114	0,114	0,113	0,112
	40	0,115	0,115	0,115	0,114
3a	5	0,106	0,106	0,105	0,105
	10	0,113	0,111	0,110	0,109
	15	0,115	0,114	0,112	0,111
	20	0,117	0,116	0,115	0,114
	25	0,119	0,118	0,117	0,116
	30	0,120	0,119	0,118	0,117
	35	0,121	0,120	0,119	0,118
	40	0,121	0,120	0,120	0,119
4a	5	0,093	0,091	0,089	0,088
	10	0,102	0,098	0,096	0,094
	15	0,105	0,101	0,099	0,098
	20	0,108	0,105	0,103	0,102
	25	0,111	0,108	0,106	0,105
	30	0,113	0,109	0,107	0,106
	35	0,114	0,110	0,108	0,107
	40	0,115	0,111	0,110	0,108
5a	5	0,102	0,098	0,096	0,096
	10	0,111	0,114	0,118	0,118
	15	0,121	0,124	0,127	0,125
	20	0,129	0,130	0,130	0,129
	25	0,132	0,134	0,133	0,132
	30	0,134	0,136	0,135	0,134
	35	0,136	0,138	0,137	0,136
	40	0,137	0,139	0,138	0,136

(continuación)

Ejemplo de polímero	Fuerza axial (N)	Coeficiente de fricción (μ) a velocidad de deslizamiento (μm/s):			
		20000	40000	60000	80000
6ª	5	0,097	0,096	0,095	0,095
	10	0,107	0,105	0,103	0,102
	15	0,110	0,109	0,108	0,106
	20	0,113	0,112	0,111	0,110
	25	0,115	0,114	0,113	0,113
	30	0,116	0,116	0,115	0,114
	35	0,118	0,117	0,117	0,116
	40	0,119	0,119	0,118	0,117
7a	5	0,109	0,104	0,102	0,100
	10	0,116	0,110	0,107	0,105
	15	0,118	0,113	0,110	0,107
	20	0,124	0,117	0,114	0,111
	25	0,129	0,122	0,117	0,115
	30	0,132	0,125	0,120	0,116
	35	0,132	0,124	0,120	0,117
	40	0,133	0,124	0,120	0,118
7b (repetición de 7a)	5	0,094	0,092	0,091	0,091
	10	0,101	0,085	0,086	0,085
	15	0,104	0,102	0,101	0,100
	20	0,107	0,104	0,103	0,102
	25	0,109	0,107	0,105	0,104
	30	0,111	0,109	0,107	0,107
	35	0,113	0,110	0,109	0,108
	40	0,114	0,110	0,109	0,108
8a	5	0,113	0,113	0,113	0,113
	10	0,114	0,114	0,114	0,114
	15	0,115	0,115	0,115	0,115
	20	0,116	0,116	0,115	0,115
	25	0,119	0,118	0,117	0,115
	30	0,118	0,117	0,116	0,115
	35	0,118	0,117	0,116	0,116
	40	0,118	0,118	0,117	0,116

(continuación)

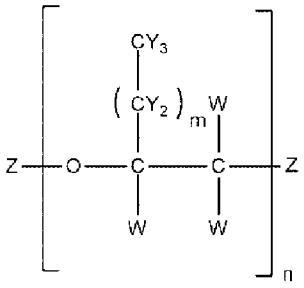
Ejemplo de polímero	Fuerza axial (N)	Coeficiente de fricción (μ) a velocidad de deslizamiento (μm/s):			
		20000	40000	60000	80000
9ª	5	0,113	0,115	0,116	0,116
	10	0,123	0,125	0,125	0,126
	15	0,127	0,129	0,129	0,129
	20	0,130	0,131	0,131	0,130
	25	0,133	0,134	0,133	0,131
	30	0,134	0,136	0,135	0,133
	35	0,136	0,137	0,136	0,134
	40	0,137	0,138	0,137	0,135
10a	5	0,103	0,104	0,104	0,103
	10	0,110	0,111	0,111	0,111
	15	0,113	0,113	0,113	0,112
	20	0,115	0,115	0,114	0,113
	25	0,114	0,112	0,112	0,113
	30	0,117	0,118	0,117	0,116
	35	0,119	0,119	0,118	0,117
	40	0,119	0,119	0,118	0,118
11a	5	0,113	0,112	0,112	0,112
	10	0,114	0,114	0,113	0,113
	15	0,115	0,114	0,114	0,113
	20	0,115	0,115	0,114	0,113
	25	0,116	0,116	0,115	0,114
	30	0,117	0,117	0,116	0,115
	35	0,118	0,117	0,117	0,116
	40	0,118	0,118	0,117	0,116
12a	5	0,101	0,102	0,102	0,102
	10	0,109	0,109	0,109	0,108
	15	0,112	0,112	0,111	0,110
	20	0,115	0,114	0,113	0,113
	25	0,116	0,116	0,115	0,114
	30	0,117	0,117	0,116	0,115
	35	0,118	0,117	0,117	0,116
	40	0,118	0,118	0,117	0,116

(continuación)

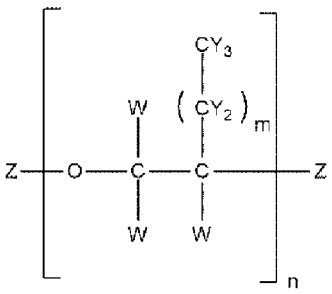
Ejemplo de polímero	Fuerza axial (N)	Coeficiente de fricción (μ) a velocidad de deslizamiento (μm/s):			
		20000	40000	60000	80000
13ª	5	0,117	0,119	0,120	0,120
	10	0,120	0,121	0,121	0,121
	15	0,122	0,122	0,122	0,121
	20	0,124	0,123	0,123	0,123
	25	0,125	0,125	0,125	0,124
	30	0,125	0,126	0,126	0,125
	35	0,126	0,126	0,126	0,126
	40	0,126	0,127	0,127	0,126

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una porción de transferencia de calor y una porción lubricante, en donde la porción lubricante comprende uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula (Ia) o la fórmula (Ib);



Fórmula (Ia)



Fórmula (Ib)

en donde

cada W se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, F, Cl, Br, I y $(CY_2)_mCY_3$;
cada Y se selecciona independientemente del grupo que consiste en F, Cl, Br e I;
cada Z se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, OH, $(CW_2)_pCW_3$, CY_3, OCW_3, $O(CW_2)_pCW_3$, $OCW((CY_2)_mCY_3)CWCW_2$, $(CW_2)_pOH$, polialquilenglicol y polioléster;
n es un número entero de 2 a 49;
m es un número entero de 0 a 3;
p es un número entero de 0 a 9;
el peso molecular promedio en peso (Mw) es ≤5500;
el índice de polidispersidad es ≤1,45; y
en donde la porción de transferencia de calor comprende una (hidro)fluoroolefina (HFO).

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

cada W se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, F, Cl, Br e I;
cada Y se selecciona independientemente del grupo que consiste en F, Cl, Br e I;
cada Z se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, OH, $(CW_2)_pCW_3$, CY_3, OCW_3, $O(CW_2)_pCW_3$, $OCW((CY_2)_mCY_3)CWCW_2$, polialquilenglicol y polioléster;
n es un número entero de 2 a 49;
m es un número entero de 0 a 3;
p es un número entero de 0 a 9;
el peso molecular promedio en peso (M_W) es ≤5500; y
el índice de polidispersidad es ≤1,45.

3. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el M_W es ≤4000, preferentemente ≤3000, incluso más preferentemente ≤2500; y/o
en donde el índice de polidispersidad es 1,40, preferentemente 1,35, más preferentemente 1,30, incluso más preferentemente 1,25.

4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde Y es F o Cl, y preferentemente F; y/o en donde W es H, F o Cl, y preferentemente H.

5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde un grupo W es $(CY_2)_mCY_3$, dos grupos W son H, Y es F y m es 0; y/o
en donde uno o dos grupos W son F, uno o dos grupos W son H, Y es F y m es 0, preferentemente, en donde un grupo W es F, dos grupos W son H, Y es F y m es 0.

6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde Z comprende un polialquilenglicol; opcionalmente, en donde el polialquilenglicol se selecciona del grupo que consiste en poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno), y mezclas de los mismos; y/o

en donde al menos uno de los derivados Z no es H ni OH; y/o
en donde al menos uno de los derivados de Z comprende un PAG que está fluorado (F-PAG), preferentemente, en donde el F-PAG se selecciona del grupo que consiste en PAG protegidos terminalmente con F_3C y PAG protegidos terminalmente con hidroxilo; y/o
en donde n es un número entero de 2 a 25; y/o en donde m es 0; y/o en donde p es de 1 a 6, y preferentemente

de 2 a 6, por ejemplo, de 3 a 5.

7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto tiene una viscosidad a 40 °C de 0,005 a 0,25 Pa-s (de 5 a 250 cP); opcionalmente, en donde la viscosidad es de 0,015 a 0,15 Pa-s (de 15 a 150 cP).

8. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos dos compuestos diferentes de fórmula (Ia) y/o (Ib).

9. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el porcentaje en peso del compuesto o compuestos de fórmula (Ia) y/o (Ib) en la composición es del 1 al 30 %, preferentemente del 1 al 10 %, más preferentemente del 1 al 5 %.

10. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la porción de transferencia de calor comprende además uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en hidrofluorocarbonos (HFC), clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), yoduros de perfluoroalquilo e hidrocarburos.

11. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la porción de transferencia de calor comprende R-32, R-152a, CF_3I, R-1234ze, R-1234yf, R-1132a, R-1123, R-744, R-290 y/o R-600a.

12. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un estabilizante; opcionalmente en donde el estabilizante se selecciona entre compuestos a base de dieno, fosfatos, compuestos fenólicos y epóxidos y mezclas de los mismos; y/o
que comprende una única fase líquida en todo el intervalo de temperatura entre -30 °C y 70 °C.

13. Un método para elaborar la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, en donde el compuesto de fórmula (Ia) y/o fórmula (Ib), se elabora mediante un método que comprende la polimerización de un epóxido usando un iniciador formado a partir de una base y un alcohol,
preferentemente, en donde la base es un hidróxido de metal del grupo I o del grupo II, preferentemente hidróxido de sodio o potasio, más preferentemente hidróxido de potasio, preferentemente, en donde el alcohol es un alcohol primario, preferentemente etilenglicol o trifluoroetanol.

14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende la polimerización de un epóxido en ausencia de un disolvente; y/o

en donde la reacción se realiza a una temperatura de 0 a 130 °C, preferentemente de 40 a 100 °C, más preferentemente de 50 a 90 °C; y/o
en donde la reacción se realiza a una presión de 100 a 1000,3 kPa, preferentemente 101 kPa; y/o
en donde la polimerización es de un epóxido de uno cualquiera de 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf), 2,3,3,3-tetrafluropropeno (1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (1336mzz) y hexafluoroisobutileno (HFIB), preferentemente el epóxido de 1243zf (1,1,1-trifluoro-2,3-epoxipropano).

15. Uso de una composición, como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en un dispositivo de transferencia de calor, preferentemente, en donde el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración.

Figura 1

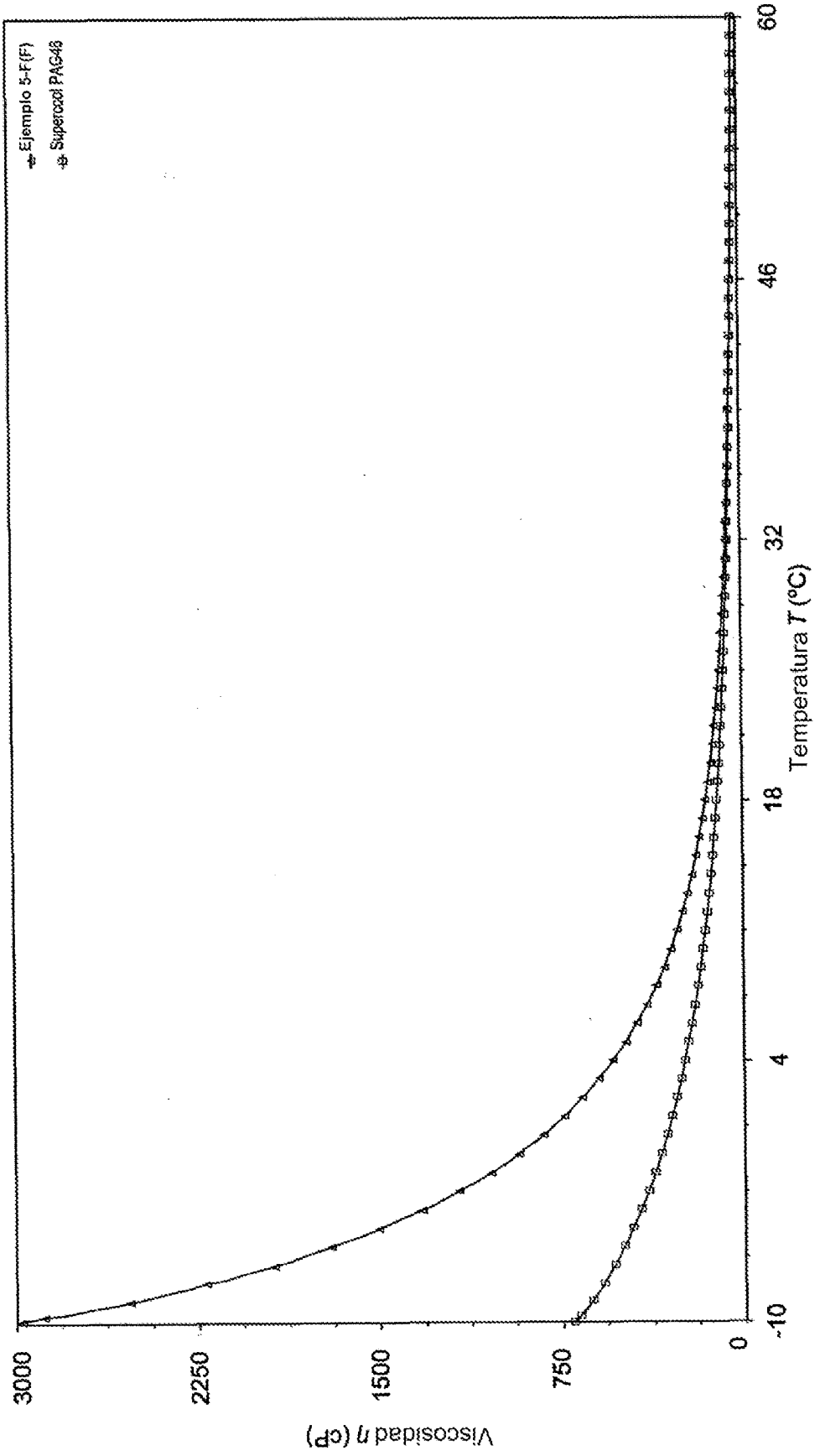

Ejemplo 5-F(F)
Supercool PAG46
Viscosidad η (cP)
3000
2250
1500
750
0
-10
4
18
32
46
60
Temperatura T (°C)

Figura 2

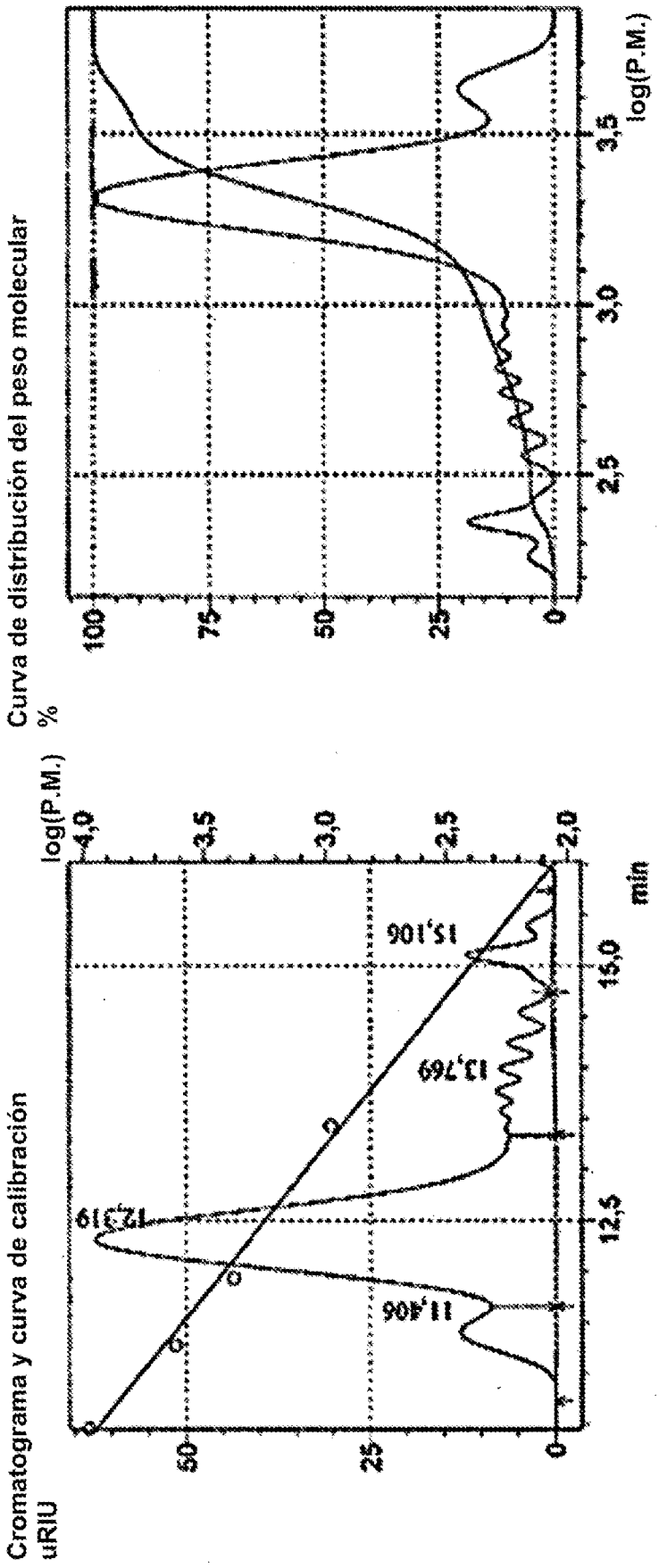

Curva de distribución del peso molecular
%
100
75
50
25
0
3,5
3,0
2,5
log(P.M.)
Cromatograma y curva de calibración
uRIU
log(P.M.)
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
50
25
0
15,106
13,769
12,319
11,406
15,0
12,5
min

Figura 3

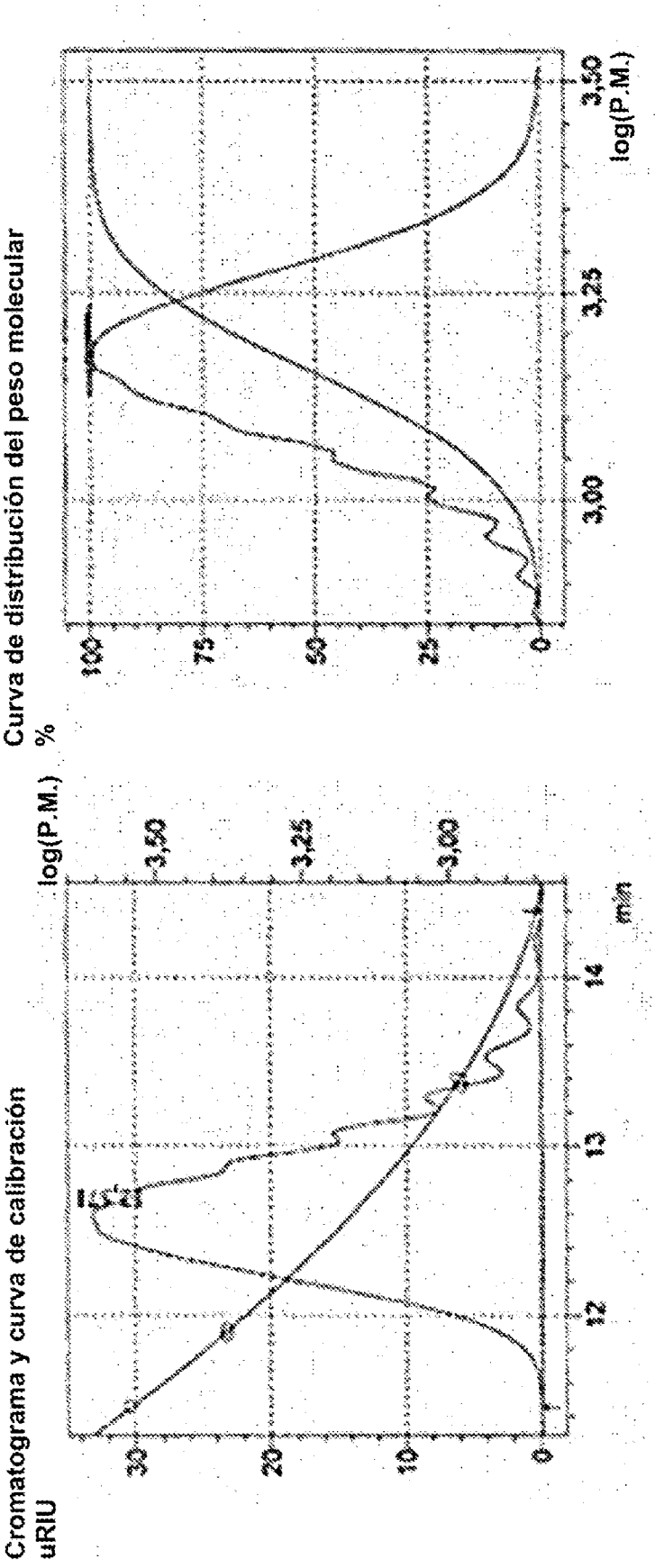

Curva de distribución del peso molecular
%
100
75
50
25
0
3,50
3,25
3,00
log(P.M.)
Cromatograma y curva de calibración
uRIU
log(P.M.)
3,50
3,25
3,00
30
20
10
0
12
13
14
min

Figura 4

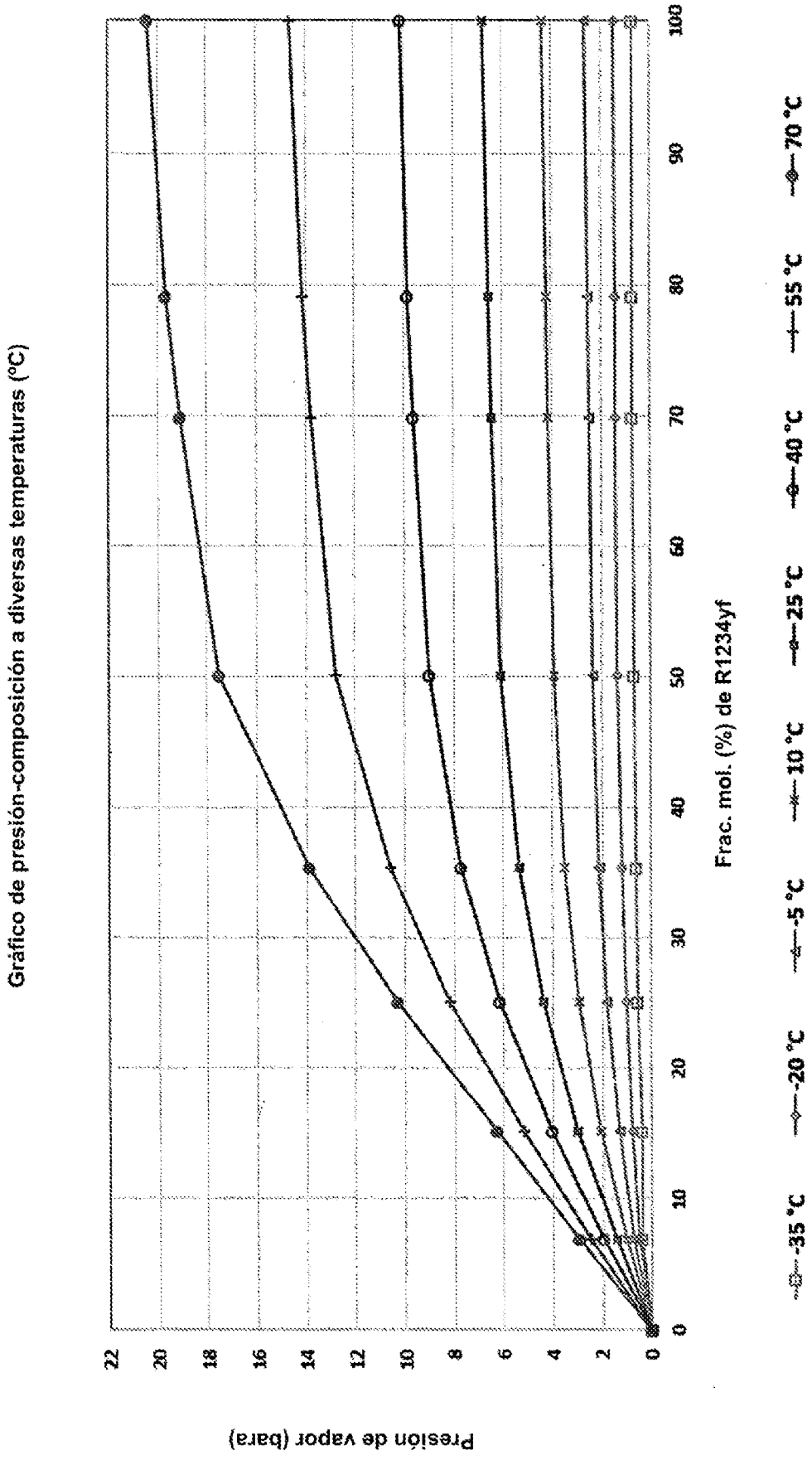

Gráfico de presión-composición a diversas temperaturas (ºC)
Presión de vapor (bara)
Frac. mol. (%) de R1234yf
-35 °C
-20 °C
-5 °C
10 °C
25 °C
40 °C
55 °C
70 °C

Figura 5

Gráfico de presión-composición a diversas temperaturas (ºC)

