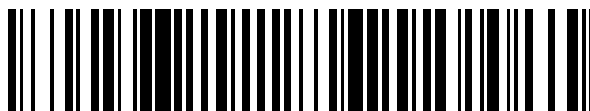


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 356**

51 Int. Cl.:

**C09K 3/30** (2006.01)

**C09K 5/04** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2007 E 07840507 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2069453**

54 Título: **Composiciones esencialmente ininflamables de bajo calentamiento global**

30 Prioridad:

**28.07.2006 US 495967**

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

**18.04.2013**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)  
101 COLUMBIA ROAD  
MORRISTOWN, NJ 07962, US**

72 Inventor/es:

**THOMAS, RAYMOND H.;  
PHAM, HANG T. y  
SINGH, RAJIV R.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 401 356 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones esencialmente ininflamables de bajo calentamiento global.

## Campo de la Invención

5 Esta invención se refiere a composiciones de heptafluorobutenos y tetrafluoropropenos, y específicamente a composiciones de 1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobuteno con 1,1,1,2-tetrafluoropropeno, 1,1,1,3-tetrafluoropropeno o mixturas de los mismos, especialmente útiles como refrigerantes de bajo calentamiento global (GWP).

## Antecedentes de la Invención

10 La preocupación por el impacto humano sobre el cambio climático impulsó una conferencia de las Naciones Unidas en 1997 en Kyoto, Japón. El Protocolo de Kyoto Resultante trata de estabilizar los gases de invernadero en la atmósfera "a un nivel que pudiera prevenir la interferencia antropogénica peligrosa con el sistema climático".

15 Los compuestos perfluorocarbonos (PFC's), compuestos hidrofluorocarbonos (HFC's), clorofluorocarbonos (CFC's), compuestos hidroclorofluorocarbonos (HCFC's), y sus análogos, han sido utilizados ampliamente en una gran diversidad de aplicaciones y usos industriales, comerciales, de consumidor y de uso público. Recientemente ha aumentado la preocupación acerca del deterioro potencial de la atmósfera y el clima de la Tierra, y ciertos compuestos perfluorocarbonos (PFC's), hidrofluorocarbonos (HFC's), clorofluorocarbonos (CFC's), hidroclorofluorocarbonos (HCFC's), y sus análogos, han sido identificados como particularmente problemáticos a este respecto, debido al menos en parte al efecto de gases de invernadero y potenciales relativamente altos de calentamiento global (GWP) asociados con estos compuestos. Teniendo en cuenta el GWP relativamente alto de estos compuestos, se han realizado intensas investigaciones para compuestos alternativos de menor GWP a fin de reemplazar estos compuestos de mayor GWP en dichos usos, aplicaciones y composiciones para ser utilizados en tales aplicaciones y usos.

20 La entrada en vigor de Protocolo de Kyoto en fecha 16 de febrero de 2005 ha acelerado la necesidad de eliminación o reducción notable del uso de composiciones GWP. Por ello, existe una investigación continuada en busca de nuevas composiciones de fluorocarbonos e hidrofluorocarbonos para utilización, especialmente en usos de acondicionamiento de aire y refrigeración, a fin de reducir el calentamiento global y disminuir el posible agotamiento de la capa de ozono. Existe particularmente necesidad de nuevas composiciones de este tipo que sean esencialmente ininflamables y esencialmente no tóxicas, y que no tengan un efecto deletéreo sobre la atmósfera. Como candidatos para tales composiciones se han propuesto los propenos hidrofluoroolefínicos (HFO). Sin embargo, estos propenos HFO son inflamables conforme a los estándares ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc).

35 Adicionalmente, desde la introducción comercial de R-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) y otros HFCs similares, se han construido compresores para aprovechar la ventaja de su excelente estabilidad química. Así, las nuevas composiciones de bajo GWP diseñadas para uso como refrigerantes deberían tener preferiblemente estabilidad similar, además de ser ininflamables y tener un punto de ebullición dentro de un intervalo razonable de tal modo que las presiones deberían ser similares a los refrigerantes actualmente en uso. Si bien se han propuesto cierto número de composiciones y mixturas como solución a este problema de desarrollo de composiciones de trabajo adecuadas con GWP bajo no se ha desarrollado todavía una composición o mixtura de composiciones que tenga una combinación aceptable de punto de ebullición, estabilidad química, GWP bajo e ininflamabilidad. Por ejemplo, el dióxido de carbono es un ejemplo de un refrigerante que es estable y tiene GWP bajo pero cuyas presiones son significativamente mayores que las de los refrigerantes actualmente en uso. Esta deficiencia genera problemas importantes en el intento de implementar su uso en la industria de la refrigeración. Así pues, existe todavía una necesidad importante de desarrollar una composición o mixtura de composiciones que tenga una combinación aceptable de punto de ebullición, estabilidad química, GWP bajo e ininflamabilidad.

## Sumario de la Invención

45 Los autores de la presente invención han descubierto que mixturas de heptafluorobuteno y tetrafluoropropeno son esencialmente ininflamables, tienen un GWP bajo, puntos de ebullición apropiados y estabilidad química aceptablemente satisfactoria.

WO 2005/103188 da a conocer composiciones parecidas a azeótropos que comprenden tetrafluoropropeno y pentafluoropropeno.

50 US 2004/127383 da a conocer composiciones parecidas a azeótropos que comprenden pentafluoropropeno y un fluido seleccionado de 3,3,3-trifluoropropeno, 1,1-difluoroetano y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

55 Los autores de la presente invención han descubierto mixturas de heptafluorobuteno con tetrafluoropropenos que proporcionan composiciones que tienen puntos de ebullición dentro de un intervalo aceptable, tienen estabilidad química satisfactoria, GWP bajo y son esencialmente ininflamables. Entre tales composiciones se prefieren las de 1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobuteno con HFO-1234yf (1,1,1,2-tetrafluoropropeno) o HFO-1234ze (1,1,1,3-

tetrafluoropropeno) o mezclas de tetrafluoropropenos. El heptafluorobuteno puede ser heptafluoro-1-buteno o heptafluoro-2-buteno, pero preferiblemente es un heptafluoro-2-buteno. Tales composiciones son ininflamables de acuerdo con el estándar ASHRAE 34 (2004). Aunque las nuevas composiciones de esta invención son particularmente útiles como composiciones refrigerantes para acondicionamiento de aire, las mismas tienen cierto número de otros usos, con inclusión pero sin carácter limitante, del uso en refrigeración y acondicionamiento de aire, bombas de calor, como propelentes, como agentes espumantes, como disolventes y como agentes de limpieza.

#### Descripción Detallada de la Invención

La presente invención, en sus diversos aspectos, es como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

Esta invención proporciona composiciones de GWP bajo, esencialmente ininflamables, y químicamente estables, que tienen un punto de ebullición aceptable, siendo la composición parecida a un azeótropo. Mientras que los tetrafluoropropenos, v.g., HFO-1234ze, son inflamables, las composiciones de esta invención que contienen tales tetrafluoropropenos son ininflamables.

Como se utiliza en esta memoria, el término "parecidas a azeótropos" debe considerarse que incluye en su sentido amplio tanto como composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. A partir de los principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por presión, temperatura, composición del líquido, y composición del vapor. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en el cual la composición del líquido y la composición del vapor son iguales a la presión y temperatura consideradas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica tienen punto de ebullición constante y no pueden separarse durante un cambio de fase.

De esto se sigue que otra característica de las composiciones parecidas a azeótropos es que existe una gama de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son parecidas a azeótropos o de ebullición constante. La totalidad de tales composiciones deben considerarse abarcadas por los términos "parecidas a azeótropos" y "de ebullición constante". Como ejemplo, es bien sabido que, a diferentes presiones, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, a medida que lo hace el punto de ebullición de la composición. Así, un azeótropo de A y B representa un tipo único de relación, pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o la presión. De ello se sigue que, para las composiciones parecidas a azeótropos, existe un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son parecidas a azeótropos. La totalidad de dichas composiciones deben considerarse abarcadas por el término parecidas a azeótropos como se utiliza en esta memoria.

De acuerdo con ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención comprenden, y con preferencia están constituidas esencialmente por, cantidades eficaces de HFO-1234ze o HFO-1234yf o mezclas de los mismos con 1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobuteno. Preferiblemente, las composiciones de esta invención comprenden cantidades cualesquiera adecuadas de tetrafluoropropeno(s) y heptafluorobuteno tales que las composiciones resultantes tienen un GWP bajo, son químicamente estables, y de ebullición constante o parecidas a azeótropos. Adicionalmente, se prefiere que la cantidad del heptafluorobuteno sea tal que haga la composición ininflamable y que tenga un GWP bajo, un punto de ebullición aceptable y estabilidad química aceptable que pueda emplearse en las composiciones de esta invención. Tales composiciones comprenderán generalmente, y con preferencia estarán constituidas esencialmente por, desde menos de 100% a 50%, preferiblemente desde 99% a 50%, más preferiblemente desde 99% a 65% y todavía más preferiblemente desde 99% a 90%, en peso de tetrafluoropropeno(s) y desde aproximadamente más de 0% a 50%, con preferencia desde 1% a 50%, más preferiblemente desde 1% a 35%, y de modo todavía más preferible desde aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, en peso de heptafluorobuteno en donde los porcentajes en peso están basados en el peso total de estos dos componentes. El o los tetrafluoropropenos preferidos es/son 1,1,1,2-tetrafluoropropeno, 1,1,1,3-tetrafluoropropenos y mezclas de los mismos, y el heptafluorobuteno es preferiblemente 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno.

Los puntos de ebullición de las composiciones a una presión de 99 kPa (14,42 psia) variarán con la cantidad y tipo del componente propeno en la composición. Para composiciones que contienen HFO-1234yf, el intervalo de punto de ebullición de las composiciones puede esperarse que sea desde -29,2°C a -20°C. Para composiciones que contienen HFO-1234ze, el intervalo de punto de ebullición de las composiciones puede esperarse que sea desde -18,6°C a -10°C. Las composiciones descritas en esta memoria tienen preferiblemente un punto de ebullición de -10°C a -29,2°C a una presión de 99 kPa (14,42 psia). En ciertas realizaciones más preferidas, las presentes composiciones tendrán un punto de ebullición de -25°C a -20°C a una presión de 99 kPa (14,42 psia), y en realizaciones aún más preferidas, desde -20°C a -23°C a una presión de 99 kPa (14,42 psia). Las composiciones de esta invención tienen un GWP bajo, generalmente un GWP menor que 10.

Las composiciones de la presente invención pueden producirse por combinación de cantidades eficaces del o de los tetrafluoropropenos con heptafluorobuteno. Cualquiera de una gran diversidad de métodos conocidos en la técnica para combinación de dos o más componentes a fin de formar una composición pueden adaptarse para uso en los presentes métodos a fin de producir una composición de esta invención. Por ejemplo, el tetrafluoropropeno y el heptafluorobuteno pueden mezclarse, combinarse, o ponerse en contacto de otro modo manual y/o mecánicamente,

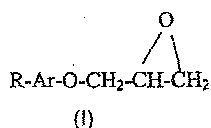
como parte de una reacción y/o proceso por lotes o continuo, o por combinaciones de dos o más de tales pasos. A la vista de la exposición de esta memoria, los expertos en la técnica serán capaces de preparar composiciones según la presente invención sin experimentación excesiva.

5 Las composiciones de la presente invención pueden incluir adicionalmente cualquiera de una diversidad de aditivos opcionales que incluyen estabilizadores, pasivadores de metales, inhibidores de corrosión, y análogos.

De acuerdo con ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden adicionalmente un estabilizador. Puede utilizarse cualquiera de una diversidad de compuestos adecuados para estabilizar una composición de la presente invención. Ejemplos de ciertos estabilizadores preferidos incluyen composiciones estabilizadoras que comprenden al menos una composición fenólica y al menos un epóxido seleccionado del grupo  
10 constituido por epóxidos aromáticos, epóxidos de alquilo, epóxidos de alqueno, y combinaciones de dos o más de los mismos.

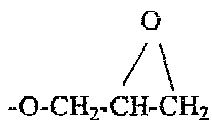
Cualquiera de una diversidad de compuestos fenólicos es adecuado para uso en las presentes composiciones. Como se utiliza en esta memoria, el término "compuesto fenólico" se refiere generalmente a cualquier fenol sustituido o insustituido. Ejemplos de compuestos fenólicos adecuados incluyen fenoles que comprenden uno o más grupos  
15 sustituyentes sustituidos o insustituidos alifáticos cíclicos, de cadena lineal, o ramificados, tales como monofenoles alquilados que incluyen: 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol; tocoferol; y análogos, hidroquinona e hidroquinonas alquiladas que incluyen: t-butil-hidroquinona; otros derivados de hidroquinona; y análogos, tiobifenil-éteres hidroxilados que incluyen: 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol); y análogos, alquilideno-bisfenoles que incluyen: 4,4'-metilidenobis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol); derivados de 2,2- o 4,4-bifenildioles; 2,2'-metilidenobis(4-etil-6-terc-butilfenol); 2,2'-metilidenobis(4-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-butilidenobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-isopropilidenobis(2,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-metilidenobis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenobis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilidenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2- o 4,4-bifenildioles que incluyen 2,2'-metilidenobis(4-etil-6-terc-butilfenol), hidroxitolueno butilado (BHT), bisfenoles que comprenden heteroátomos  
20 que incluyen: 2,6-di-terc- $\alpha$ -dimetilamino-p-cresol; 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol); y análogos; acilaminofenoles; 2,6-di-terc-butil-4(N,N'-dimetilaminometilfenol); sulfuros que incluyen: bis-(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butilbencil)sulfuro; bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro; y análogos; así como absorbentes UV y fotoestabilizadores fenólicos. Ciertos fenoles preferidos incluyen monofenoles alquilados tales como tocoferol, BHT, hidroquinonas, y análogos. Ciertos fenoles particularmente preferidos incluyen tocoferol, y análogos. La mayoría de los fenoles están disponibles comercialmente. En las presentes composiciones puede utilizarse un solo compuesto fenólico y/o mixturas de dos o más fenoles. Cualquiera de una diversidad de epóxidos es adecuado para uso en las composiciones de la presente invención. En las presentes composiciones puede utilizarse un solo epóxido aromático y/o mixturas de dos o más epóxidos aromáticos.

Ejemplos de epóxidos aromáticos adecuados incluyen los definidos por la fórmula (I) siguiente:



35

en donde: R es hidrógeno, hidroxilo, alquilo, fluoroalquilo, arilo, fluoroarilo, o



40

y Ar es un resto fenileno o naftileno sustituido o insustituido. Ciertos epóxidos aromáticos de fórmula I preferidos incluyen aquéllos en los cuales Ar es fenileno o fenileno sustituido con uno o más sustituyentes que incluyen alquilo, alqueno, alquino, arilo, alquilarilo, halógenos, alquilo halogenado, alqueno halogenado, alquino halogenado, arilo halogenado, arilalquilo halogenado, hidroxilo, restos heteroatómicos, y análogos. Ejemplos de compuestos adecuados de fórmula I en donde Ar es un fenileno insustituido o sustituido incluyen butilfenilglicidil-éter; pentilfenilglicidil-éter; hexilfenilglicidil-éter; heptilfenilglicidil-éter; octilfenilglicidil-éter; nonilfenilglicidil-éter; decilfenilglicidil-éter; glicidil-metilfenil-éter; 1,4-diglicidil-fenil-diéter; 4-metoxifenil-glicidiléter; derivados de los mismos; y análogos.  
45

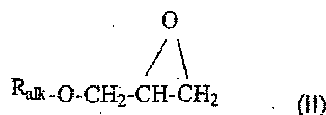
50

Ciertos otros epóxidos aromáticos preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los cuales Ar es naftileno o naftileno sustituido con uno o más sustituyentes que incluyen alquilo, alqueno, alquino, arilo, alquilarilo, halógenos, alquilo halogenado, alqueno halogenado, alquino halogenado, arilo halogenado, arilalquilo halogenado, hidroxilo, restos heteroatómicos, y análogos. Ejemplos de compuestos adecuados de fórmula I en donde Ar es un naftileno insustituido o sustituido incluyen naftil-glicidil-éter; 1,4-diglicidil-naftil-diéter; derivados de los mismos; y análogos.  
55

Ejemplos de otros epóxidos aromáticos adecuados incluyen bisoxiranos, tales como 2,2'[[[5-heptadecafluorooctil]1,3-fenileno]bis[[2,2,2-trifluorometil]etilideno]oximetileno]bisoxirano, y análogos.

En ciertas realizaciones preferidas, los epóxidos aromáticos para uso en la presente invención comprenden un epóxido de fórmula I en donde Ar es fenileno, fenileno sustituido, naftileno, o naftileno sustituido. Más preferiblemente, los epóxidos aromáticos comprenden un epóxido de fórmula I en donde Ar es fenileno o fenileno sustituido. Ejemplos de ciertos epóxidos aromáticos más preferidos incluyen butilfenil-glicidil-éter, y análogos.

Cualquiera de una diversidad de alquil- y/o alquini-epóxidos es adecuado para uso en las presentes composiciones. Ejemplos de alquil- y alquini-epóxidos adecuados incluyen los de fórmula II:



10 en donde  $R_{\text{alk}}$  es un grupo alquilo o alqueni-epóxido sustituido o insustituido. Ciertos epóxidos preferidos de fórmula II comprenden compuestos alquil-epóxido en donde  $R_{\text{alk}}$  es un grupo alquilo que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, de modo más preferible desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y en donde el alquilo puede estar insustituido o sustituido adicionalmente con uno o más sustituyentes que incluyen alquilos, alqueni-epóxidos, alquini-epóxidos, arilos, alquilarilos, halógenos, alquilos halogenados, alqueni-epóxidos halogenados, alquini-epóxidos halogenados, arilos halogenados, arilalquilos halogenados, hidroxilos, restos heteroatómicos y análogos. Ejemplos de tales alquil-epóxidos preferidos de fórmula II incluyen n-butil-glicidil-éter, isobutil-glicidil-éter, hexanodiol-diglicidil-éter y análogos, así como alquil-epóxidos fluorados y perfluorados, y análogos. Ciertos alquil-epóxidos más preferidos comprenden hexanodiol-diglicidil-éter y análogos.

20 Ciertos otros epóxidos preferidos de fórmula II comprenden compuestos de alqueni-epóxido en donde  $R_{\text{alk}}$  es un grupo alqueni-epóxido que tiene desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, de modo más preferible desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y en donde el alqueni-epóxido puede estar insustituido o sustituido adicionalmente con uno o más sustituyentes que incluyen alquilos, alqueni-epóxidos, alquini-epóxidos, arilos, alquilarilos, halógenos, alquilos halogenados, alqueni-epóxidos halogenados, alquini-epóxidos halogenados, arilos halogenados, arilalquilos halogenados, hidroxilos, restos heteroatómicos, y análogos. Ejemplos de tales alqueni-epóxidos preferidos de fórmula II incluyen alil-glicidil-éter, alqueni-epóxidos fluorados y perfluorados y análogos. Alqueni-epóxidos más preferidos incluyen alil-glicidil-éter, y análogos. En las presentes composiciones puede utilizarse un solo alquil-epóxido o alqueni-epóxido y/o combinaciones de dos o más de los mismos.

25 En ciertas otras realizaciones preferidas, el alquil-epóxido para uso como agente de eliminación de ácidos en la presente composición comprende polipropilenglicol-glicidil-éter. Ejemplos de polipropilenglicol-diglicidil-éteres adecuados para uso en la presente invención incluyen los éteres disponibles comercialmente de SACHEM, Europa.

Adicionalmente, en ciertas realizaciones, el epóxido para uso en la presente invención comprende combinaciones de dos o más sustituyentes aromáticos, alquílicos, y/o alqueni-epóxidos. A tales epóxidos se hace referencia generalmente como "epóxidos multisustituidos".

35 De acuerdo con ciertas realizaciones preferidas, el estabilizador para uso en la presente invención comprende una combinación de al menos un compuesto fenólico y al menos un epóxido aromático, alquílico, o alqueni-epóxido. Ejemplos de combinaciones adecuadas incluyen estabilizadores que comprenden: tocoferol y alil-glicidil-éter, BHT y glicidil-butil-éter, y análogos. Ciertas combinaciones particularmente preferidas incluyen estabilizadores que comprenden: tocoferol y alil-glicidil-éter, y análogos.

40 Cualquier cantidad relativa adecuada del al menos un compuesto fenólico y el al menos un epóxido aromático, alquílico o alqueni-epóxido puede utilizarse en los estabilizadores preferidos. Por ejemplo, la ratio en peso de compuestos fenólicos a epóxidos aromáticos o alquil-epóxidos fluorados puede variar desde 1:99 a 99:1. En ciertas realizaciones preferidas, las ratios en peso de compuestos fenólicos a epóxidos aromáticos, alquílicos, alqueni-epóxidos, multisustituidos o alquílicos fluorados es desde 30 a 1, más preferiblemente desde 7 a 1, más preferiblemente desde 2 a 1, y aún más preferiblemente 1:1.

45 Cualquier cantidad eficaz adecuada de estabilizador puede utilizarse en las composiciones de la presente invención. Como se utiliza en esta memoria, el término "cantidad estabilizadora eficaz" se refiere a una cantidad de estabilizador de la presente invención que, cuando se añade a una composición, da como resultado una composición estabilizada en donde la composición se degrada más lentamente y/o en menor proporción con relación a la composición original, en las mismas o similares condiciones. En ciertas realizaciones preferidas, una "cantidad estabilizadora eficaz" de estabilizador comprende una cantidad que, cuando se añade a una composición, da como resultado una composición estabilizada en la que la composición se degrada más lentamente y/o en menor proporción con relación a la composición original en las condiciones de al menos uno, o ambos, de los tests estándar SAE J1662 (expedido en junio de 1993) y/o ASHRAE 97-1983R. En ciertas realizaciones más preferidas, una "cantidad estabilizadora eficaz" de estabilizador comprende una cantidad que, cuando se añade a una composición, da como resultado una composición que tiene una estabilidad que es al menos tan satisfactoria como,

si no mejor, que la estabilidad de una composición comparable que comprende diclorodifluorometano (R-12) en aceite mineral, en al menos uno de los tests estándar SAE J1662 (expedido en junio de 1993) y/o ASHRAE 97-1983R. Ciertas cantidades eficaces preferidas de estabilizador para uso en la presente invención comprenden desde 0,001 a 10, más preferiblemente desde 0,01 a 5, aún más preferiblemente desde 0,3 a 4% en peso, y aún más preferiblemente desde 0,3 a 1% en peso basado en el peso total de la composición de la presente invención.

En ciertas realizaciones preferidas, las combinaciones de la presente invención comprenden además un lubricante. Cualquiera de una diversidad de lubricantes convencionales puede utilizarse en las composiciones de la presente invención. Un requisito importante para el lubricante es que, cuando se utiliza en un sistema refrigerante, debe volver al compresor del sistema suficiente lubricante a fin de que el compresor esté lubricado. Así pues, la idoneidad de un lubricante para cualquier sistema dado está determinada en parte por las características refrigerantes/lubricantes y en parte por las características del sistema en el que está prevista su utilización. Ejemplos de lubricantes adecuados incluyen aceite mineral, alquil-bencenos, poliol-éteres, con inclusión de polialquilenglicoles, aceite PAG, y análogos. Un aceite mineral que comprende aceite parafínico o aceite nafténico está disponible comercialmente. Aceites minerales disponibles comercialmente incluyen Witco LP 250 (marca comercial registrada) de Witco, Zerol 300 (marca comercial registrada) de Shrieve Chemical, Sunisco 3GS de Witco, y Calumet RO15 de Calumet. Lubricantes de alquil-benceno comercialmente disponibles incluyen Zerol 150 (marca comercial registrada). Ésteres disponibles comercialmente incluyen dipelargonato de neopentilglicol, que está disponible como Emery 2917 (marca comercial registrada) y Hatcol 2370 (marca comercial registrada). Otros ésteres útiles incluyen ésteres fosfato, ésteres de ácidos dibásicos, y fluoroésteres. Lubricantes preferidos incluyen polialquilenglicoles y ésteres. Ciertos lubricantes más preferidos incluyen polialquilenglicoles.

Las presentes composiciones tienen utilidad en una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo, una realización de la presente invención se refiere a composiciones refrigerantes que comprenden las presentes composiciones.

Las composiciones refrigerantes de la presente invención se pueden utilizar en cualquiera de una gran diversidad de sistemas de refrigeración que incluyen acondicionamiento de aire, refrigeración, bomba de calor, sistemas HVAC, y análogos. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención se utilizan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para uso con un refrigerante HFC, tal como, por ejemplo, HFC-134a. Las composiciones preferidas de la presente invención tienden a exhibir muchas de las características deseables de HFC-134a y otros refrigerantes HFC, con inclusión de un GWP que es tan bajo, o menor que el de los refrigerantes HFC convencionales y tiene una capacidad que es tan alta o mayor que la de tales refrigerantes. Adicionalmente, la naturaleza de ebullición relativamente constante de las composiciones de la presente invención hace que las mismas sean aún más deseables que ciertos HFCs convencionales para uso como refrigerantes en muchas aplicaciones. Las composiciones refrigerantes de la invención pueden emplearse para refrigeración de un artículo que comprende evaporar una composición de refrigeración en la proximidad del artículo a enfriar. Análogamente, las composiciones refrigerantes de esta invención pueden emplearse para calentar un artículo que comprende condensar una composición refrigerante en la proximidad del artículo a calentar.

En ciertas otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones se utilizan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para uso con un refrigerante CFC. Las composiciones de refrigeración preferidas de la presente invención se pueden utilizar en sistemas de refrigeración que contengan un lubricante utilizado convencionalmente con refrigerantes CFC, tales como aceites minerales, aceites de silicona, aceites de polialquilenglicol, y análogos, o se pueden utilizar con otros lubricantes utilizados tradicionalmente con refrigerantes HFC. Como se utiliza en esta memoria, el término "sistema de refrigeración" se refiere generalmente a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de dicho sistema o aparato, que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, frigoríficos, sistemas de refrigeración de transporte, sistemas de refrigeración comerciales y análogos.

Cualquiera de una extensa gama de métodos para introducción de las presentes composiciones refrigerantes en un sistema de refrigeración puede utilizarse en la presente invención. Por ejemplo, un método comprende conectar un recipiente de refrigerante al lado de baja presión de un sistema de refrigeración y poner en marcha el compresor del sistema de refrigeración para introducir el refrigerante en el sistema por aspiración. En tales realizaciones, el recipiente de refrigerante puede estar colocado sobre una balanza a fin de que la cantidad de composición refrigerante que entra en el sistema pueda monitorizarse. Cuando se ha introducido en el sistema una cantidad deseada de la composición refrigerante, se detiene la carga. Alternativamente, está disponible en el comercio una amplia gama de instrumentos de carga, conocidos por los expertos en la técnica. De acuerdo con lo anterior, teniendo en cuenta la descripción que antecede, los expertos en la técnica podrán introducir fácilmente las composiciones refrigerantes de la presente invención en sistemas de refrigeración según la presente invención sin experimentación excesiva.

De acuerdo con ciertas otras realizaciones, la presente invención proporciona sistemas de refrigeración que comprenden un refrigerante de la presente invención y métodos de producción de calentamiento o enfriamiento por condensación y/o evaporación de una composición de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos para enfriar un artículo de acuerdo con la presente invención comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición de la presente invención y evaporar después de ello dicha

composición refrigerante en la proximidad del artículo a enfriar. Ciertos métodos preferidos para calentamiento de un artículo comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición de la presente invención en la proximidad del artículo a calentar y evaporar después de ello dicha composición refrigerante. Teniendo en cuenta la presente exposición, los expertos en la técnica podrán calentar y enfriar fácilmente artículos conforme a la presente invención sin experimentación excesiva.

En otra realización, las composiciones de esta invención se pueden utilizar como propelentes en composiciones pulverizables, sea solas o en combinación con propelentes conocidos. La composición propelente comprende, más preferiblemente está constituida esencialmente por y, aún más preferiblemente, consiste en las composiciones de la invención. El ingrediente activo a pulverizar puede estar presente también en la mixtura pulverizable junto con ingredientes inertes, disolventes y otros materiales. Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol. Materiales activos adecuados para ser pulverizados incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes, pulverizaciones para el cabello, limpiadores, y agentes de pulimentación, así como materiales médicos, tales como medicaciones anti-asma y anti-halitosis.

Otra realización adicional de la presente invención se refiere a un agente de soplado que comprende una o más composiciones de la invención. En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones espumantes, y preferiblemente composiciones de espumas de poliuretano y poliisocianurato, y métodos de preparación de espumas. En tales realizaciones de espuma, se incluyen una o más de las presentes composiciones como agente de soplado en una composición susceptible de transformación en espuma, composición que incluye preferiblemente uno o más componentes adicionales capaces de reaccionar y formar espuma en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura alveolar, como es bien conocido en la técnica. Cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en "Polyurethanes Chemistry and Technology," Volúmenes I y II, Saunders y Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, N.Y., que se incorpora aquí por referencia, puede utilizarse o adaptarse para uso de acuerdo con las realizaciones de espuma de la presente invención.

Otros usos de las presentes composiciones incluyen uso como disolventes, agentes de limpieza, y análogos. Los expertos en la técnica serán fácilmente capaces de adaptar las presentes composiciones para uso en tales aplicaciones sin experimentación excesiva.

La invención se ilustra por, pero sin carácter limitante, los ejemplos siguientes. En los ejemplos, el heptafluorobuteno empleado es 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno.

**Ejemplo 1**

Se utilizó un ebulómetro constituido por un tubo con camisa de vacío provisto de un condensador en cabeza. Se cargan aproximadamente 24 gramos de HFO-1234yf en el ebulómetro y se añade luego 1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobuteno en pequeños incrementos medidos. Se observa disminución de la temperatura cuando se forma el 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoropro-2-buteno, lo que indica la formación de un azeótropo binario de punto de ebullición mínimo.

Tabla 1

Peso % HFO-1234yf	Peso % Heptafluoro-2 buteno	T(°C) @ 101,35 kPa (14,7 psia)
100,00	0,00	-29,096
99,63	0,37	-29,223
96,17	3,83	-29,200
94,67	5,33	-29,062
92,66	7,34	-28,959
91,99	8,01	-28,897

Desde aproximadamente 0,37% de heptafluorobuteno a aproximadamente 8% de heptafluoro-2-buteno, el punto de ebullición cambia sólo aproximadamente 0,3°C. Por tanto, esta composición exhibe propiedades azeotrópicas y/o parecidas a azeótropos en este intervalo.

**Ejemplo 2**

Se utiliza un ebulómetro constituido por un tubo con camisa de vacío provisto de un condensador en cabeza. Se cargan en el ebulómetro aproximadamente 23 gramos de trans-HFO-1234ze y se añade luego 1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobuteno en pequeños incrementos medidos. Se observa la disminución de la temperatura cuando se forma el 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoropro-2-buteno, lo que indica la formación de un azeótropo binario de punto de ebullición mínimo.

Tabla 2

Peso % trans-HFO-1234ze	Peso % Heptafluoro-2-buteno	T(°C) @ 101,35 kPa (14,7 psia)
100,00	0,00	-18,620
99,56	0,44	-18,631
99,04	0,96	-18,528
95,22	4,78	-18,181
93,92	6,08	-17,980

Desde aproximadamente 0,4% de heptafluorobuteno a aproximadamente 6% de heptafluoro-2-buteno, el punto de ebullición cambia menos de 1°C. Por tanto, esta combinación exhibe propiedades azeotrópicas y/o parecidas a un azeótropo en este intervalo.

### Ejemplo 3

Se prepara una mezcla de 90 partes en peso de HFO-1234yf (1,1,1,2-tetrafluoropropeno) y 10 partes en peso de 1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobuteno con un lubricante de polialquilenglicol, y se cierra herméticamente en un tubo de vidrio con paredes gruesas junto con tiras de cobre, acero y aluminio a una temperatura de 375°F (191°C) durante dos semanas. Un tubo similar que contiene R-134a en lugar de la mezcla de la composición de esta invención, se cierra también herméticamente y se guarda a una temperatura de 375°F (191°C) durante dos semanas. Después de esta exposición, el color de los contenidos de los dos tubos será aproximadamente igual, lo que indica una estabilidad química similar.

### Ejemplo 4

Se prepara una mezcla de 90 partes en peso de HFO-1234ze (1,1,1,3-tetrafluoropropeno) y 10 partes en peso de 1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobuteno con un lubricante de polialquilenglicol, y se cierra herméticamente en un tubo de vidrio con paredes gruesas junto con tiras de cobre, acero y aluminio a una temperatura de 375°F (191°C) durante dos semanas. Un tubo similar que contiene R-245fa en lugar de la mezcla de la composición de esta invención, se cierra también herméticamente y se guarda a una temperatura de 375°F (191°C) durante dos semanas. Después de esta exposición, se ve que el color de los contenidos de los dos tubos será aproximadamente igual, lo que indica estabilidad química similar.

Las composiciones de esta invención se pueden utilizar en una extensa gama de aplicaciones. Por ejemplo, una realización de la presente invención se refiere a composiciones refrigerantes que comprenden las composiciones de esta invención.

Las composiciones refrigerantes de la presente invención se pueden utilizar en cualquiera de una gran diversidad de sistemas de refrigeración que incluyen acondicionamiento de aire, refrigeración, bomba de calor, sistemas HVAC, y análogos. Las composiciones preferidas de la presente invención tienden a exhibir muchas de las características deseables de los refrigerantes HFC, que incluyen un GWP que es mucho menor que el de los refrigerantes HFC convencionales y una temperatura de descarga del compresor que es tan baja o menor que la de tales refrigerantes. Adicionalmente, la naturaleza de punto de ebullición relativamente constante de las composiciones de la presente invención hace que las mismas sean aún más deseables que ciertos HFCs convencionales para uso como refrigerantes en muchas aplicaciones.

De acuerdo con ciertas otras realizaciones, la presente invención proporciona sistemas de refrigeración que comprenden un refrigerante de la presente invención y métodos de producción de calentamiento o enfriamiento por condensación y/o evaporación de una composición de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos para enfriar un artículo de acuerdo con la presente invención comprenden evaporar una composición refrigerante que comprende una composición de la presente invención en la proximidad del artículo a enfriar. Ciertos métodos preferidos para calentamiento de un artículo comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición de la presente invención en la proximidad del artículo a calentar. A la vista de la exposición de esta memoria, los expertos en la técnica podrán calentar y enfriar fácilmente artículos de acuerdo con la presente invención sin experimentación excesiva.

En otra realización, las composiciones de esta invención se pueden utilizar como propelentes en composiciones pulverizables, sea solas o en combinación con propelentes conocidos. La composición propelente comprende, más preferiblemente está constituida esencialmente por, y aún más preferiblemente consiste en las composiciones de la invención. El ingrediente activo a pulverizar junto con ingredientes inertes, disolventes, y otros materiales puede estar presente también en la mezcla pulverizable. Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol. Materiales activos adecuados a pulverizar incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes,



perfumes, pulverizaciones para el cabello, limpiadores, y agentes de pulimentación, así como materiales medicinales tales como medicaciones anti-asma y anti-halitosis.

Otra realización adicional de la presente invención se refiere a un agente de soplado que comprende una o más composiciones de la invención. En otras realizaciones, la invención proporciona premezclas de espuma, composiciones susceptibles de transformación en espuma, y preferiblemente composiciones de espumas de poliuretano, poliisocianurato y termoplásticas, y métodos de preparación de espumas. En tales composiciones de espuma, se incluyen una o más de las presentes composiciones como agente de soplado en una composición susceptible de transformación en espuma, composición que incluye preferiblemente uno o más componentes adicionales capaces de reaccionar y/o formar espuma en las condiciones apropiadas para formar una estructura de espuma o alveolar, como es bien conocido en la técnica. Cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en "Polyurethanes Chemistry and Technology," Volúmenes I y II, Saunders y Frisch, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, N.Y., que se incorpora en esta memoria por referencia, puede utilizarse o adaptarse para uso de acuerdo con las realizaciones de espuma de la presente invención.

Adicionalmente, de acuerdo con ciertas realizaciones, los agentes de soplado de la presente invención se utilizan para soplar espumas termoplásticas, tales como espumas de poliestireno y polietileno, con inclusión de espumas de polietileno de baja densidad. Cualquiera de una amplia gama de métodos convencionales para soplado de tales espumas termoplásticas puede adaptarse para uso en esta invención.

De acuerdo con ciertas otras realizaciones preferidas, la presente invención proporciona métodos para reducir la inflamabilidad de un fluido, comprendiendo dichos métodos añadir una composición de la presente invención a dicho fluido. La inflamabilidad asociada con cualquiera de una amplia gama de fluidos inflamables puede reducirse de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, la inflamabilidad asociada con fluidos tales como óxido de etileno, hidrofluorocarbonos e hidrocarburos inflamables, con inclusión de: HFC-152a, 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), difluorometano (HFC-32), propano, hexano, octano, y análogos puede reducirse de acuerdo con la presente invención. Para los propósitos de la presente invención, un fluido inflamable puede ser cualquier fluido que exhiba intervalos de inflamabilidad en el aire como se miden por cualquier método de test estándar convencional, tal como ASTM E-681, y análogos.

Cualesquiera cantidades adecuadas de una de las presentes composiciones pueden añadirse para reducir la inflamabilidad de un fluido de acuerdo con la presente invención. Como será reconocido por los expertos en la técnica, la cantidad añadida dependerá, al menos en parte, del grado de inflamabilidad del fluido en cuestión y del grado hasta el que se desee reducir la inflamabilidad del mismo. En ciertas realizaciones preferidas, la cantidad de composición añadida al fluido inflamable es eficaz para hacer ininflamable el fluido resultante.

La presente invención proporciona adicionalmente métodos de supresión de una llama, comprendiendo dichos métodos poner en contacto una llama con un fluido que comprende una composición de la presente invención. Se pueden utilizar cualesquiera métodos adecuados para poner en contacto la llama con la presente composición. Por ejemplo, una composición de la presente invención puede pulverizarse, verterse, etcétera sobre la llama, o al menos una porción de la llama puede sumergirse en la composición. Teniendo en cuenta la doctrina de esta memoria, los expertos en la técnica serán fácilmente capaces de adaptar una diversidad de aparatos y métodos convencionales de supresión de una llama para uso en la presente invención.

Adicionalmente, muchos artículos, dispositivos o materiales, particularmente para uso en el campo médico, tienen que esterilizarse antes del uso por las razones sanitarias y de seguridad, tales como la salud y seguridad de los pacientes y el personal de los hospitales. La presente invención proporciona métodos de esterilización que comprende poner en contacto los artículos, el dispositivo o el material a esterilizar con un compuesto o composición de la presente invención. Tales métodos pueden ser métodos de esterilización a temperatura alta o baja. En ciertas realizaciones, la esterilización a temperatura alta comprende exponer los artículos, dispositivos o materiales a esterilizar a un fluido caliente que comprende un compuesto o composición de la presente invención a una temperatura que va desde 121°C a 232°C (250 a 270°F), con preferencia en una cámara cerrada de modo sustancialmente hermético. El proceso puede completarse usualmente en menos de 2 horas. Sin embargo, algunos artículos, tales como artículos de plástico y componentes eléctricos, no pueden soportar temperaturas tan altas y requieren esterilización a baja temperatura.

La esterilización a baja temperatura de la presente invención implica el uso de un compuesto o composición de la presente invención a una temperatura que va desde 37°C a 93°C (100 a 200°F). Los compuestos de la presente invención pueden combinarse con otros esterilizantes químicos comunes, con inclusión, por ejemplo, de óxido de etileno (EO), formaldehído, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro, y ozono para formar una composición esterilizante de la presente invención.

La esterilización a baja temperatura de la presente invención es preferiblemente al menos un proceso de dos pasos realizado en una cámara cerrada de modo sustancialmente hermético, preferiblemente hermética al aire. En el primer paso (el paso de esterilización), los artículos que se han limpiado y envuelto en bolsas permeables a los gases se introducen en la cámara. Se evacúa luego el aire de la cámara aspirando un vacío y quizás por

desplazamiento del aire con vapor de agua. En ciertas realizaciones, es preferible inyectar vapor en la cámara hasta alcanzar una humedad relativa que está comprendida con preferencia entre aproximadamente 30% y aproximadamente 70%. Tales grados de humedad pueden maximizar la eficacia esterilizante del esterilizador que se introduce en la cámara después que se alcanza la humedad relativa deseada. Después de un periodo de tiempo suficiente para que el esterilizante atravesase por permeación la envoltura y llegue a los intersticios del artículo, el esterilizante y el vapor se evacúan de la cámara.

En el segundo paso preferido del proceso (el paso de aireación), los artículos se airean para eliminar los residuos de esterilizante. La eliminación de tales residuos es particularmente importante en el caso de esterilizantes tóxicos, aunque es opcional en los casos en que se utilizan los compuestos sustancialmente no tóxicos de la presente invención. Los procesos de aireación típicos incluyen lavados con aire, aireación continua, y una combinación de ambos. Un lavado con aire es un proceso por lotes y comprende usualmente evacuar la cámara durante un periodo relativamente breve, por ejemplo, 12 minutos, e introducir luego aire en la cámara a la presión atmosférica o más elevada. Este ciclo se repite cualquier número de veces hasta que se consigue la eliminación deseada del esterilizante. La aireación continua implica típicamente introducir aire a través de una entrada por un lado de la cámara y extraerlo luego a través de una salida por el otro lado de la cámara aplicando un ligero vacío a la salida. Frecuentemente se combinan los dos enfoques. Por ejemplo, un enfoque común implica la realización de lavados con aire seguidos por un ciclo de aireación.

Otros usos de las presentes composiciones incluyen uso como disolventes, agentes limpiadores, y análogos. Los expertos en la técnica podrán adaptar fácilmente las presentes composiciones para uso en tales aplicaciones sin experimentación excesiva.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición parecida a un azeótropo que comprende tetrafluoropropeno y heptafluorobuteno.
2. Una composición parecida a un azeótropo de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende desde 50% hasta menos de 100% en peso de tetrafluoropropeno y desde más de 0% hasta 50% en peso de heptafluorobuteno,  
5 basado en el peso total de estos dos componentes.
3. Una composición parecida a un azeótropo de la reivindicación 1 constituida esencialmente por desde aproximadamente 90% hasta 99% en peso de tetrafluoropropeno y desde 10% hasta 1% en peso de heptafluorobuteno, basado en el peso total de estos dos componentes, seleccionándose dicho tetrafluoropropeno del grupo constituido por 1,1,1,2-tetrafluoropropeno, 1,1,1,3-tetrafluoropropeno y mixturas de los mismos, y dicho  
10 heptafluorobuteno es 1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobuteno.
4. Una composición parecida a un azeótropo de la reivindicación 1, en donde la composición cumple sustancialmente el estándar de ininflamabilidad de ASHRAE-34 (2004) y tiene un GWP de 10 o menos.
5. Una composición parecida a un azeótropo de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un punto de ebullición dentro del intervalo de -25°C a -20°C a una presión de 99 kPa (14,42 psia).
- 15 6. Una composición parecida a un azeótropo de acuerdo con la reivindicación 1 para uso como composición de refrigeración, composición de acondicionamiento de aire, composición de agente soplante de espuma, composición susceptible de pulverización, o composición disolvente.
7. Un sistema de refrigeración que comprende una composición parecida a un azeótropo que comprende tetrafluoropropeno y heptafluorobuteno.
- 20 8. El sistema de refrigeración de la reivindicación 7 en donde dicha composición parecida a un azeótropo está constituida esencialmente por desde 90% hasta 99% en peso de tetrafluoropropeno y desde 10% hasta 1% en peso de heptafluorobuteno, basado en el peso total de estos dos componentes, seleccionándose dicho tetrafluoropropeno del grupo constituido por 1,1,1,2-tetrafluoropropeno, 1,1,1,3-tetrafluoropropeno y mixturas de los mismos, y dicho heptafluorobuteno es 1,1,1,2,4,4,4-heptafluorobuteno.
- 25 9. Un sistema de acondicionamiento de aire que comprende una composición parecida a un azeótropo que comprende tetrafluoropropeno y heptafluorobuteno.
10. Un método de calentamiento o enfriamiento de un artículo que comprende evaporar o condensar una composición parecida a un azeótropo que comprende tetrafluoropropeno y heptafluorobuteno en la proximidad con dicho artículo.
- 30 11. Un método de formación de espuma que comprende añadir a una composición susceptible de transformación en espuma un agente de soplado que comprende una composición parecida a un azeótropo que comprende cantidades eficaces de tetrafluoropropeno y heptafluorobuteno.