

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 567**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2006 E 06836770 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 1951838**

54 Título: **Composiciones que comprenden fluoroolefinas y usos de las mismas**

30 Prioridad:

01.11.2005 US 732581 P
13.07.2006 US 486791

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

15.11.2013

73 Titular/es:

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US

72 Inventor/es:

SIEVERT, ALLEN CAPRON;
NAPPA, MARIO JOSEPH;
MINOR, BARBARA HAVILAND;
LECK, THOMAS J.;
RAO, VELLIYUR NOTT MALLIKARJUNA;
SWEARINGEN, EKATERINA N.;
SCHMITZ, CORNEILLE;
MOULI, NANDINI y
PERTI, DEEPAK

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 429 567 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 que comprenden fluoroolefinas y usos de las mismas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones para uso en sistemas de refrigeración, acondicionamiento de aire o bombas de calor, composiciones que comprenden por lo menos una fluoroolefina. Las composiciones de la presente invención son útiles en procesos para producir refrigeración o calor, como fluidos de transferencia de calor y muchos otros usos.

Antecedentes de la invención

10 Durante las últimas décadas la industria de la refrigeración ha estado trabajando para encontrar refrigerantes sustitutos de los clorofluorocarbonos (CFC) e hidrocloreofluorocarbonos (HCFC) destructores del ozono y cuyo uso está disminuyendo progresivamente como consecuencia del Protocolo de Montreal. La solución para la mayoría de los productores de refrigerantes ha sido la comercialización de refrigerantes del tipo de hidrofluorocarbonos (HFC). Los nuevos refrigerantes HFC, de los que el HFC-134a es el más usado en este momento, tienen un potencial cero de destrucción del ozono y, por lo tanto, no están afectados por la actual regulación restrictiva derivada del Protocolo de Montreal.

15 Regulaciones medioambientales adicionales pueden originar finalmente la prohibición global de ciertos refrigerantes HFC. Actualmente, la industria del automóvil se está enfrentando a regulaciones relativas al potencial de calentamiento global de refrigerantes usados en acondicionamiento móvil de aire. Por lo tanto, actualmente en el mercado del acondicionamiento móvil de aire hay una gran necesidad de identificar nuevos refrigerantes con potencial reducido de calentamiento global. Si las regulaciones se aplicaran más estrictamente en el futuro, se tendría una necesidad aún mayor de refrigerantes que se pudieran usar en todos los campos de la industria de la refrigeración y acondicionamiento de aire.

20 La sustitución actualmente propuesta de refrigerantes por el HFC-134a incluye el HFC-152a, hidrocarburos puros como butano o propano, o refrigerantes "naturales" como CO₂. Muchos de estos sustitutos sugeridos son tóxicos e inflamables y/o tienen baja eficiencia energética. Por lo tanto, se están buscando nuevos refrigerantes alternativos.

25 El objeto de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones de refrigerantes y de fluidos de transferencia de calor que proporcionen características excepcionales que satisfagan las demandas de potencial cero de destrucción del ozono y potencial menor de calentamiento global comparadas con refrigerantes actuales.

30 Se describen refrigerantes y fluidos de transferencia de calor que comprenden una olefina con fluoro terminal en los documentos US-A-5.037.573, JP 04 110388, JP 05 085970, WO 2004/037913, US 2005/233932, US 2004/127383, US-A-3.723.318, US-B-6.258.292 y EP-A-1.191.080.

35 Se describe un fluido de transferencia de calor que comprende una olefina perfluorada interna, por ejemplo, octafluoro-2-buteno, en Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, IEEE, Estados Unidos, vol. 2, 11 de agosto de 1996, pág. 1.506-1.511.

En el documento EP-A-1.016.839 se describen refrigerantes que comprenden diversas olefinas fluoradas.

En el documento EP-A-0.670.295 se describe la olefina 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como compuesto intermedio en la síntesis de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano.

Breve resumen de la invención

40 La presente invención se refiere a una composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos una fluoroolefina de fórmula E- o Z-R¹CH=CHR² en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C₁ a C₆.

La presente invención se refiere además a una composición que comprende: (i) por lo menos una fluoroolefina como la definida en el párrafo anterior y (ii) por lo menos un refrigerante inflamable.

45 La presente invención se refiere además a un método de usar una composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor en un aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor, comprendiendo el citado método introducir la citada composición en los citados aparatos que tienen (a) un compresor centrífugo, (b) un compresor centrífugo de varias etapas o (c) un cambiador de calor de una sola placa/uno solo paso, en el que la citada composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor se emplea en los citados aparatos para originar calentamiento o enfriamiento y en el que la citada composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor comprende por lo menos una fluoroolefina de fórmula E- o Z-R¹CH=CHR² en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C₁ a C₆.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden por lo menos una fluoroolefina. "Fluoroolefina" significa cualquier compuesto que contiene carbono, flúor y opcionalmente hidrógeno u oxígeno y que contiene también por lo menos un doble enlace. Estas fluoroolefinas pueden ser lineales, ramificadas o cíclicas.

5 Estas composiciones tienen diversas aplicaciones en fluidos de trabajo, que incluyen su uso como agentes de espumación, agentes de expansión, agentes de extinción de incendios, medios de transferencia de calor (como fluidos de transferencia de calor y refrigerantes para uso en sistemas de refrigeración, refrigeradores, sistemas de acondicionamiento de aire, bombas de calor, enfriadores, etc.), por mencionar unos pocos.

10 Un fluido de transferencia de calor (denominado también en la presente memoria composición de transferencia de calor o composición de fluido de transferencia de calor) es un fluido de trabajo usado para llevar calor desde una fuente de calor a un disipador de calor.

Un refrigerante es un compuesto o mezcla de compuestos que funciona como fluido de transferencia de calor en un ciclo en el que el fluido experimenta un cambio de fase de líquido a gas y viceversa.

15 La presente invención proporciona fluoroolefinas de fórmula E- o Z-R¹CH=CHR² (fórmula I) en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C₁ a C₆. Ejemplos de grupos R¹ y R² incluyen, pero sin carácter limitativo, CF₃, C₂F₅, CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)₂, CF₂CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)CF₂CF₃, CF₂CF(CF₃)₂, C(CF₃)₃, CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃, CF₂CF₂CF(CF₃)₂, C(CF₃)₂C₂F₅, CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)CF₂CF₂C₂H₅ y C(CF₃)₂CF₂C₂F₅. En una realización, hay por lo menos 5 átomos de carbono en la molécula. Ejemplos no limitativos de compuestos de fórmula I se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

| Código | Estructura | Nombre químico |
|--------|--|--|
| F11E | CF ₃ CH=CHCF ₃ | 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno |
| F12E | CF ₃ CH=CHC ₂ F ₅ | 1,1,1,4,4,5,5,5-octofluoro-2-penteno |
| F13E | CF ₃ CH=CHCF ₂ C ₂ F ₅ | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno |
| F13iE | CF ₃ CH=CHCF(CF ₃) ₂ | 1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno |
| F22E | C ₂ F ₅ CH=CHC ₂ F ₅ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno |
| F14E | CF ₃ CH=CH(CF ₃) ₂ CF ₃ | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluoro-2-hepteno |
| F14iE | CF ₃ CH=CHCF ₂ CF(CF ₃) ₂ | 1,1,1,4,4,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)-2-hexeno |
| F14sE | CF ₃ CH=CHCF(CF ₃)C ₂ F ₅ | 1,1,1,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-hexeno |
| F14tE | CF ₃ CH=CHC(CF ₃) ₃ | 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4,4-bis(trifluorometil)-2-penteno |
| F23E | C ₂ F ₅ CH=CHCF ₂ C ₂ F ₅ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluoro-3-hepteno |
| F23iE | C ₂ F ₅ CH=CHCF(CF ₃) ₂ | 1,1,1,2,2,5,6,6,6-nonafluoro-5-(trifluorometil)-3-hexeno |
| F15E | CF ₃ CH=CH(CF ₂) ₄ CF ₃ | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluoro-2-octeno |
| F15it | CF ₃ CH=CHCF ₂ CF ₂ CF(CF ₃) ₂ | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)-2-hepteno |
| F15tE | CF ₃ CH=CHC(CF ₃) ₂ C ₂ F ₅ | 1,1,1,5,5,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)-2-hexeno |
| F24E | C ₂ F ₅ CH=CH(CF ₃) ₂ CF ₃ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluoro-3-octeno |
| F24iE | C ₂ F ₅ CH=CHCF ₂ CF(CF ₃) ₂ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-6-(trifluorometil)-3-hepteno |
| F24sE | C ₂ F ₅ CH=CHCF(CF ₃) ₂ C ₂ F ₅ | 1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-5-(trifluorometil)-3-hepteno |
| F24tE | C ₂ F ₅ CH=CHC(CF ₃) ₃ | 1,1,1,2,2,6,6,6-octafluoro-5,5-bis(trifluorometil)-3-hexeno |
| F33E | C ₂ F ₅ CF ₂ CH=CHCF ₂ C ₂ F ₅ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluoro-4-octeno |
| F3i3iE | (CF ₃) ₂ CFCH=CHCF(CF ₃) ₂ | 1,1,1,2,5,6,6,6-octafluoro-2,5-bis(trifluorometil)-3-hexeno |
| F33iE | C ₂ F ₅ CF ₂ CH=CHCF(CF ₃) ₂ | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-undecafluoro-2-(trifluorometil)-3-hepteno |
| F16E | CF ₃ CH=CH(CF ₂) ₅ CF ₃ | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoro-2-noneno |
| F16sE | CF ₃ CH=CHCF(CF ₃)(CF ₂) ₂ C ₂ F ₅ | 1,1,1,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-4-(trifluorometil)-2-hepteno |
| F16tE | CF ₃ CH=CHC(CF ₃) ₂ CF ₂ C ₂ F ₅ | 1,1,1,6,6,6-octafluoro-4,4-bis(trifluorometil)-2-hepteno |
| F25E | C ₂ F ₅ CH=CH(CF ₂) ₄ CF ₃ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoro-3-noneno |

| Código | Estructura | Nombre químico |
|--------|---------------------------------------|---|
| F25iE | $C_2F_5CH=CHCF_2CF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)-3-octeno |
| F25tE | $C_2F_5CH=CHC(CF_3)_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluoro-5,5-bis(trifluorometil)-3-hepteno |
| F34E | $C_2F_5CF_2CH=CH(CF_2)_3CF_3$ | 1,1,1,2,2,3,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-hexadecafluoro-4-noneno |
| F34iE | $C_2F_5CF_2CH=CHCF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,8,8,8-tridecafluoro-7-(trifluorometil)-4-octeno |
| F34sE | $C_2F_5CF_2CH=CHCF(CF_3)C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-6-(trifluorometil)-4-octeno |
| Código | Estructura | Nombre químico |
| F34tE | $C_2F_5CF_2CH=CHC(CF_3)_3$ | 1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,2-bis(trifluorometil)-3-hepteno |
| F3i4E | $(CF_3)_2CFCH=(CF_2)_3CF_3$ | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-2-(trifluorometil)-3-octeno |
| F3i4iE | $(CF_3)_2CFCH=CHCF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,5,5,6,7,7,7-decafluoro-2,6-bis(trifluorometil)-3-hepteno |
| F3i4sE | $CF_3CH=CFCF_2CF_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,5,6,6,7,7,7-decafluoro-2,5-bis(trifluorometil)-3-hepteno |
| F3i4tE | $CF_3CF=CHCF_2CF_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,6,6,6-heptafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)-3-hexeno |
| F26E | $C_2F_5CH=CH(CF_2)_5CF_3$ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluoro-3-deceno |
| F26sE | $C_2F_5CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-5-(trifluorometil)-3-noneno |
| F26tE | $C_2F_5CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-5,5-bis(trifluorometil)-3-octeno |
| F35E | $C_2F_5CF_2CH=CH(CF_2)_4CF_3$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-octadecafluoro-4-deceno |
| F35iE | $C_2F_5CF_2CH=CHCF_2CF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,9,9,9-pentadecafluoro-8-(trifluorometil)-4-noneno |
| F35tE | $C_2F_5CF_2CH=CHC(CF_3)_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,8-dodecafluoro-6,6-bis(trifluorometil)-4-octeno |
| F3i5E | $(CF_3)_2CFCH=(CF_2)_4CF_3$ | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)-3-noneno |
| F3i5iE | $(CF_3)_2CFCH=CF_2CF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)-3-octeno |
| F3i5tE | $(CF_3)_2CFCH=CHC(CF_3)_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,5,5-tris(trifluorometil)-3-hepteno |
| F44E | $CF_3(CF_2)_3CH=CH(CF_2)_3CF_3$ | 1,1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,10,10,10-octadecafluoro-5-deceno |
| F44iE | $CF_3(CF_2)_3CH=CHCF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-2-(trifluorometil)-4-noneno |
| F44sE | $CF_3(CF_2)_3CH=CHCF(CF_3)C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluoro-3-(trifluorometil)-4-noneno |
| F44tE | $(CF_3)_2(CF_2)_3CH=CHC(CF_3)_3$ | 1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,2-bis(trifluorometil)-3-octeno |
| F4i4iE | $(CF_3)_2CF_2CF_2CH=CF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,3,3,6,6,7,8,8,8-dodecafluoro-2,7-bis(trifluorometil)-4-octeno |
| F4i4sE | $(CF_3)_2CF_2CF_2CH=CHCF(CF_3)C_2F_5$ | 1,1,1,2,3,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-2,6-bis(trifluorometil)-4-octeno |
| F4i4tE | $(CF_3)_2CF_2CF_2CH=CHC(CF_3)_3$ | 1,1,1,5,5,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,6-tris(trifluorometil)-3-hepteno |
| F4s4sE | $C_2F_5CF(CF_3)CH=CHCF(CF_3)C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,3,6,7,7,8,8,8-dodecafluoro-3,6-bis(trifluorometil)-4-octeno |
| F4s4tE | $C_2F_5CF(CF_3)CH=CHC(CF_3)_3$ | 1,1,1,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2,2,5-tris(trifluorometil)-3-hepteno |
| F4t4tE | $(CF_3)_3CCH=CHC(CF_3)_3$ | 1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,2,5,5-tetrakis(trifluorometil)-3-hexeno |

Los compuestos de fórmula I se pueden preparar poniendo en contacto un yoduro de fluoroalquilo de fórmula R^1I con una perfluoroalquiltrihidroolefina de fórmula $R^2CH=CH_2$ para formar un trihidroyodoperfluoroalcano de fórmula $R^1CH_2IR^2$. Después, este trihidroyodoperfluoroalcano se puede deshidroyodar para formar $R^1CH=CHR^2$. Alternativamente, la olefina $R^1CH=CHR^2$ se puede preparar por deshidroyodación de un trihidroyodoperfluoroalcano de fórmula $R^1CHICH_2R^2$ formado a su vez por reacción de un yoduro de perfluoroalquilo de fórmula R^2I con una perfluoroalquiltrihidroolefina de fórmula $R^1CH=CH_2$.

5

El citado contacto de un yoduro de perfluoroalquilo con una perfluoroalquiltrihidroolefina se puede realizar de modo discontinuo combinando los reaccionantes en un reactor adecuado capaz de funcionar bajo la presión autógena de los reaccionantes y productos a la temperatura de reacción. Reactores adecuados incluyen los fabricados de aceros

inoxidables, en particular del tipo austenítico, y de las bien conocidas aleaciones ricas en níquel, como aleaciones Monel[®] de níquel-cobre, aleaciones Hastelloy[®] basadas en níquel y aleaciones Inconel[®] de níquel-cromo.

5 Alternativamente, la reacción se puede realizar de modo semidiscontinuo, en el que la perfluoroalquiltrihidroolefina se añade al yoduro de perfluoroalquilo por medio de un aparato adecuado de adición, como una bomba, a la temperatura de reacción.

La proporción de yoduro de perfluoroalquilo a perfluorotrihidroolefina debe ser entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, preferiblemente de aproximadamente 1,5:1 a 2,5:1. Proporciones inferiores a 1,5:1 tienden a originar cantidades grandes del aducto 2:1, como han indicado Jeanneaux et al. en Journal of Fluorine Chemistry, vol. 4, pág. 261-270 (1974).

10 Las temperaturas preferidas para el contacto del citado yoduro de perfluoroalquilo con la citada perfluoroalquiltrihidroolefina están preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 150 a 300°C, preferiblemente de aproximadamente 170 a aproximadamente 250°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 180 a aproximadamente 230°C.

15 Los tiempos de contacto adecuados para la reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina son de aproximadamente 0,5 a 18 horas, preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 horas.

El trihidroyodoperfluoroalcano preparado por reacción del yoduro de perfluoroalquilo con la perfluoroalquiltrihidroolefina se puede usar directamente en la etapa de deshidroyodación o preferiblemente se puede recuperar y purificar por destilación antes de la etapa de deshidroyodación.

20 La etapa de deshidroyodación se realiza poniendo en contacto el trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica. Sustancias básicas adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo, hidróxido sódico o hidróxido potásico), óxidos de metales alcalinos (por ejemplo, óxido sódico), hidróxidos de metales alcalinotérreos (por ejemplo, hidróxido cálcico), óxidos de metales alcalinotérreos (por ejemplo, óxido cálcico), alcóxidos de metales alcalinos (por ejemplo, metóxido sódico o etóxido sódico), amoníaco acuoso, amida sódica o mezclas de sustancias básicas, como cal sodada. Las sustancias básicas preferidas son hidróxido sódico e hidróxido potásico. El citado contacto del trihidroyodoperfluoroalcano con una sustancia básica se puede realizar en fase líquida, preferiblemente en presencia de un disolvente capaz de disolver por lo menos una porción de ambos reaccionantes. Disolventes adecuados para la etapa de deshidroyodación incluyen uno o más disolventes orgánicos polares, como alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y butanol terciario), nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, benzonitrilo o adiponitrilo), dimetil sulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida o sulfolano. La elección del disolvente puede depender del punto de ebullición del producto y de la facilidad de separar del producto trazas del disolvente durante la purificación. Típicamente, el etanol e isopropanol son buenos disolventes para la reacción.

35 Típicamente, la reacción de deshidroyodación se puede realizar por adición de uno de los reaccionantes (la sustancia básica o el trihidroyodoperfluoroalcano) al otro reaccionante en un reactor adecuado. El citado reactor puede ser de vidrio, material cerámico o metal y preferiblemente se agita con un rotor u otro mecanismo de agitación.

40 Las temperaturas adecuadas para la reacción de deshidroyodación son aproximadamente 10 a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 70°C. La reacción de deshidroyodación se puede realizar a presión ambiente o a presión elevada o reducida. De importancia son reacciones de deshidroyodación en las que el compuesto de fórmula I se destila del reactor a medida que se forma.

45 Alternativamente, la reacción de deshidroyodación se puede realizar poniendo en contacto una solución acuosa de la citada sustancia básica con una solución del trihidroyodoperfluoroalcano en uno o más disolventes orgánicos de baja polaridad, como un alcano (por ejemplo, hexano, heptano u octano), un hidrocarburo aromático (por ejemplo, tolueno), un hidrocarburo halogenado (por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono o percloroetileno) o un éter (por ejemplo, dietil éter, metil terc-butil éter, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, diglime o tetraglime) en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Catalizadores de transferencia de fase adecuados incluyen haluros de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio, hidrosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de trietilbencilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio y cloruro de tricaprilmetilamonio), haluros de fosfonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de tetrafenilfosfonio) o poliéteres cíclicos conocidos en la técnica como éteres corona (por ejemplo, 18-corona-6 y 15-corona-5).

Alternativamente, la reacción de deshidroyodación se puede realizar en ausencia de disolvente añadiendo el trihidroyodoperfluoroalcano a una sustancia básica sólida o líquida.

55 Los tiempos de reacción adecuados para las reacciones de deshidroyodación son aproximadamente 15 minutos a aproximadamente seis horas o más, dependiendo de la solubilidad de los reaccionantes. Típicamente, la reacción de

deshidroyodación es rápida y requiere un tiempo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente tres horas para completarse.

El compuesto de fórmula I se puede recuperar de la mezcla de la reacción de deshidroyodación por separación de fases después de la adición de agua, por destilación o por una combinación de ambos métodos.

- 5 En otra realización de la presente invención, las composiciones pueden comprender además fluoroolefinas cíclicas de fórmula ciclo-[CX=CY(CZW)_n] (fórmula II), en la que X, Y, Z y W se seleccionan independientemente de hidrógeno y flúor, y n es un número entero de 2 a 5. En la tabla 2 se relacionan fluoroolefinas cíclicas representativas de fórmula II.

Tabla 2

| Fluoroolefinas cíclicas | Fórmula | Nombre químico |
|-------------------------|--|---|
| FC-C1316cc | ciclo-CF ₂ CF ₂ CF=CF- | 1,2,3,3,4,4-hexafluorociclobuteno |
| HFC-C1334cc | ciclo-CF ₂ CF ₂ CH=CH- | 3,3,4,4-tetrafluorociclobuteno |
| HFC-C1436 | ciclo-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CH=CH- | 3,3,4,4,5,5-hexafluorociclopenteno |
| FC-C1418y | ciclo-CF ₂ CF=CFCF ₂ CF ₂ - | 1,2,3,3,4,4,5,5-octafluorociclopenteno |
| FC-C151-10y | ciclo-CF ₂ CF=CFCF ₂ CF ₂ CF ₂ - | 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorociclohexeno |

- 10 En otra realización, las composiciones pueden comprender además los compuestos relacionados en la tabla 3.

Tabla 3

| Nombre | Estructura | Nombre químico |
|-------------|---|--|
| HFC-1225ye | CF ₃ CF=CHF | 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno |
| HFC-1225zc | CF ₃ CH=CF ₂ | 1,1,3,3,3-pentafluoro-1-propeno |
| HFC-1225yc | CHF ₂ CF=CF ₂ | 1,1,2,3,3-pentafluoro-1-propeno |
| HFC-1234ve | CHF ₂ CF=CHF | 1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno |
| HFC-1234yf | CF ₃ CF=CH ₂ | 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno |
| HFC-1234ze | CF ₃ CH=CHF | 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno |
| HFC-1234yc | CH ₂ FCF=CF ₂ | 1,1,2,3-tetrafluoro-1-propeno |
| HFC-1234zc | CHF ₂ CH=CF ₂ | 1,1,3,3-tetrafluoro-1-propeno |
| HFC-1234yf | CHF ₂ CF=CH ₂ | 2,3,3-trifluoro-1-propeno |
| HFC-1234zf | CF ₃ CH=CH ₂ | 3,3,3-trifluoro-1-propeno |
| HFC-1243yc | CH ₃ CF=CF ₂ | 1,1,2-trifluoro-1-propeno |
| HFC-1243zc | CH ₂ FCH=CF ₂ | 1,1,3-trifluoro-1-propeno |
| HFC-1243ye | CH ₂ FCF=CHF | 1,2,3-trifluoro-1-propeno |
| HFC-1243ze | CHF ₂ CH=CHF | 1,3,3-trifluoro-1-propeno |
| HFC-1318my | CH ₃ CF=CFCF ₃ | 1,1,1,2,3,4,4,4-octafluoro-2-buteno |
| HFC-1318cy | CF ₃ CF ₂ CF=CF ₂ | 1,1,2,3,3,4,4,4-octafluoro-1-buteno |
| HFC-1327my | CF ₃ CF=CHCF ₃ | 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno |
| HFC-1327ye | CHF=CFCF ₂ CF ₃ | 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno |
| HFC-1327py | CHF ₂ CF=CFCF ₃ | 1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-2-buteno |
| HFC-1327et | (CF ₃) ₂ C=CHF | 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno |
| HFC-1327cz | CF ₂ =CHCF ₂ CF ₃ | 1,1,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno |
| HFC-1327cye | CF ₂ =CFCHFCF ₃ | 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno |
| HFC-1327cyc | CF ₂ =CFCF ₂ CHF ₂ | 1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno |

ES 2 429 567 T3

| Nombre | Estructura | Nombre químico |
|--------------|---|--|
| HFC-1336yf | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ | 2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno |
| HFC-1336ze | $\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ | 1,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno |
| HFC-1336eye | $\text{CHF}=\text{CFCHFCF}_3$ | 1,2,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno |
| HFC-1336eyc | $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$ | 1,2,3,3,4,4-hexafluoro-1-buteno |
| HFC-1336pyy | $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHF}_2$ | 1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno |
| HFC-1336qy | $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCF}_3$ | 1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno |
| HFC-1336pz | $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$ | 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno |
| HFC-1336mzy | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCHF}_2$ | 1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno |
| HFC-1336qc | $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ | 1,1,2,3,3,4-hexafluoro-1-buteno |
| HFC-1336pe | $\text{CF}_2=\text{CFCHFCHF}_2$ | 1,1,2,3,4,4-hexafluoro-1-buteno |
| HFC-1336ft | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ | 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-propeno |
| HFC-1345qz | $\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$ | 1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno |
| HFC-1345mzy | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$ | 1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno |
| HFC-1345fz | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno |
| HFC-1345mzz | $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$ | 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno |
| HFC-1345sy | $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$ | 1,1,2,3-pentafluoro-2-buteno |
| HFC-1345fyc | $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$ | 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno |
| HFC-1345pyz | $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCHF}_2$ | 1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno |
| HFC-1345cyc | $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ | 1,1,2,3,3-pentafluoro-1-buteno |
| HFC-1345pyy | $\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCHF}_2$ | 1,1,2,3,4-pentafluoro-2-buteno |
| HFC-1345eyc | $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ | 1,2,3,3,4-pentafluoro-1-buteno |
| HFC-1345ctm | $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$ | 1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno |
| HFC-1345ftp | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$ | 2-(difluorometil)-3,3,3-trifluoro-1-propeno |
| HFC-1345fye | $\text{CH}_2=\text{CFCFHCF}_3$ | 2,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno |
| HFC-1345eyf | $\text{CHF}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$ | 1,2,4,4,4-pentafluoro-1-buteno |
| HFC-1345eze | $\text{CHF}=\text{CHCHFCF}_3$ | 1,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno |
| HFC-1345ezc | $\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$ | 1,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno |
| HFC-1345eye | $\text{CHF}=\text{CFCHFCHF}_2$ | 1,2,3,4,4-pentafluoro-1-buteno |
| HFC-1345fzc | $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$ | 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno |
| HFC-1354ctp | $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$ | 1,1,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno |
| HFC-1354etm | $\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$ | 1,3,3,3-tetrafluoro-2-metil-1-propeno |
| HFC-1354tfp | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$ | 2-(difluorometil)-3,3-difluoro-1-propeno |
| HFC-1354my | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$ | 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno |
| HFC-1354mzy | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$ | 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno |
| FC-141-10myy | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno |
| FC-141-10cy | $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-decafluoro-1-penteno |
| HFC-1429mzt | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$ | 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno |
| HFC-1429myz | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno |
| HFC-1429mzy | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno |

ES 2 429 567 T3

| Nombre | Estructura | Nombre químico |
|------------------------|---|--|
| HFC-1429eyc | $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 1,2,3,3,4,4,5,5,5-nonfluoro-1-penteno |
| HFC-1429czc | $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,3,3,4,4,5,5,5-nonfluoro-1-penteno |
| HFC-1429cycc | $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ | 1,1,2,3,3,4,4,5,5-nonfluoro-1-penteno |
| HFC-1429pyy | $\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,2,3,4,4,5,5,5-nonfluoro-2-penteno |
| HFC-1429mycc | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$ | 1,1,1,2,3,4,4,5,5-nonfluoro-2-penteno |
| HFC1429myye | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHFCF}_3$ | 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonfluoro-2-penteno |
| HFC-1429eyym | $\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,2,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-1429cyzm | $\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,2,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-1429mzt | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno |
| HFC-1429czym | $\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,3,4,4,4-hexafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-14388fy | $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno |
| HFC-1438eycc | $\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ | 1,2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno |
| HFC-1438ftmc | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 3,3,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-1438czzm | $\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-1438ezym | $\text{CHF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,3,4,4,4-pentafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-1438ctmf | $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$ | 1,1,4,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-1447fzy | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$ | 3,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-1447ftz | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno |
| HFC-1447fycc | $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ | 2,3,3,4,4,5,5-heptafluoro-1-penteno |
| HFC-1447czcf | $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ | 1,1,3,3,5,5,5-heptafluoro-1-penteno |
| HFC-1447mytm | $\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$ | 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-3-metil-2-buteno |
| HFC-1447fyz | $\text{CH}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$ | 2,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-1447ezzz | $\text{CHF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$ | 1,4,4,4-tetrafluoro-3-(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-1447qzt | $\text{CH}_2\text{FCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ | 1,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno |
| HFC-1447syt | $\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ | 2,4,4,4-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno |
| HFC-1456zst | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ | 3-(trifluorometil)-4,4,4-trifluoro-2-buteno |
| HFC-1456szy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$ | 3,4,4,5,5,5-hexafluoro-2-penteno |
| HFC-1456mstz | $\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCF}_3$ | 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-metil-2-buteno |
| HFC-1456fzce | $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHFCF}_3$ | 3,3,4,5,5,5-hexafluoro-1-penteno |
| HFC-1456ftmf | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$ | 4,4,4-trifluoro-2-(trifluorometil)-1-buteno |
| FC-151-12c | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$ | 1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-1-hexeno (o perfluoro-1-hexeno) |
| FC-151-12mcy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,1,,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-3-hexeno (o perfluoro-3-hexeno) |
| FC-151-12mmtt | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-buteno |
| FC-151-12mmzz | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ | 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonfluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno |
| HFC-152-11mmtz | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno |
| HFC-152-1mmyyz | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$ | 1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno |
| PFBE (o HFC-1549fz) | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonfluoro-1-hexeno (o perfluorobutiletileno) |

| Nombre | Estructura | Nombre químico |
|----------------|--|--|
| HFC-1549fztmm | $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$ | 4,4,4-trifluoro-3,3-bis(trifluorometil)-1-buteno |
| HFC-1549-mmtts | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$ | 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-3-metil-2-(trifluorometil)-2-buteno |
| HFC-1549fycz | $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ | 2,3,3,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno |
| HFC-1549myts | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-3-metil-2-penteno |
| HFC-1549mzzz | $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno |
| HFC-1558szy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$ | 3,4,4,5,5,6,6,6-octafluoro-2-hexeno |
| HFC-1558fzccc | $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ | 3,3,4,4,5,5,6,6-octafluoro-2-hexeno |
| HFC-1558mmtzc | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$ | 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno |
| HFC-1558ftmf | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 4,4,5,5,5-pentafluoro-2-(trifluorometil)-1-penteno |
| HFC-1567fts | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-metil-1-penteno |
| HFC-1567szz | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-2-hexeno |
| HFC-1567fzfc | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-hexeno |
| HFC-1567sfyy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,3,4-heptafluoro-3-hexeno |
| HFC-1567fzfy | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ | 4,5,5,5-tetrafluoro-4-(trifluorometil)-1-penteno |
| HFC-1567myzzm | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$ | 1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-metil-2-penteno |
| HFC-1567mmtyf | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$ | 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno |
| FC-161-14myy | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_5$ | 1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno |
| FC-161-14mcy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-hepteno |
| HFC-162-13mzy | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno |
| HFC-162-13myz | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-2-hepteno |
| HFC-162-13mczy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno |
| HFC-162-13mcyz | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluoro-3-hepteno |
| PEVE | $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ | Pentafluoroetil trifluorovinil éter |
| PMVE | $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ | Trifluorometil trifluorovinil éter |

Los compuestos relacionados en las tablas 2 y 3 se pueden adquirir comercialmente o se pueden preparar mediante procesos conocidos en la técnica o descritos en la presente memoria.

- 5 Se puede preparar 1,1,1,4,4-pentafluoro-2-buteno a partir de 1,1,1,2,4,4-hexafluorobutano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$) por deshidrofluoración sobre KOH sólido en fase vapor a temperatura ambiente. La síntesis de 1,1,1,2,4,4-hexafluorobutano se describe en la patente de Estados Unidos 6.066.768.
- 10 Se puede preparar 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno a partir de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobutano ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_3$) por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fases a aproximadamente 60°C. La síntesis de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-yodobutano se puede realizar por reacción de yoduro de perfluorometilo (CF_3I) y 3,3,3-trifluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) a aproximadamente 200°C bajo presión autógena durante aproximadamente 8 horas.
- Se puede preparar 1,1,1,2,3,4-hexafluoro-2-buteno por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3,4-heptafluorobutano ($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHFCF}_3$) usando KOH sólido.
- 15 Se puede preparar 1,1,1,2,4,4-hexafluoro-2-buteno por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,4,4-heptafluorobutano ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) usando KOH sólido.
- Se puede preparar 1,1,1,3,4,4-hexafluoro-2-buteno por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3,4,4-heptafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) usando KOH sólido.

Se puede preparar 1,1,1,2,4-pentafluoro-2-buteno por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,3-hexafluorobutano ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) usando KOH sólido.

Se puede preparar 1,1,1,3,4-pentafluoro-2-buteno por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3,4-hexafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$) usando KOH sólido.

5 Se puede preparar 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno por reacción de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$) con KOH acuoso a 120°C.

10 Se puede preparar 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno a partir de $\text{CF}_3\text{CHIH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fases a aproximadamente 60°C. La síntesis de 4-yodo-1,1,1,2,2,5,5,5-octafluoropentano se puede realizar por reacción de yoduro de perfluoroetilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) y 3,3,3-trifluoropropeno a aproximadamente 200°C bajo presión autógena durante aproximadamente 8 horas.

15 Se puede preparar 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno a partir de 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-yodohexano ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) por reacción con KOH usando un catalizador de transferencia de fases a aproximadamente 60°C. La síntesis de 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-yodohexano se puede realizar por reacción de yoduro de perfluoroetilo ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) y 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) a aproximadamente 200°C bajo presión autógena durante aproximadamente 8 horas.

Se puede preparar 1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno por deshidrofluoración de 1,1,1,2,5,5,5-heptafluoro-4-yodo-2-(trifluorometil)pentano [$\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$] con KOH en isopropanol. El $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ se prepara por reacción de $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ con $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ a temperatura elevada, como aproximadamente 200°C.

20 Se puede preparar 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno por reacción de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$) con tetrafluoroetileno ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) y pentafluoruro de antimonio (SbF_5).

Se puede preparar 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno por deshidrofluoración de 1,1,2,2,3,3-hexafluorobutano a temperatura elevada sobre alúmina fluorada.

Se puede preparar 2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno por deshidrofluoración de 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonfluoropentano sobre KOH sólido.

25 Se puede preparar 1,2,3,3,4,4,5,5,5-octafluoro-1-penteno por deshidrofluoración de 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonfluoropentano sobre alúmina fluorada a temperatura elevada.

30 Las composiciones de la presente invención pueden comprender un solo compuesto de fórmula I o pueden comprender una combinación de los citados compuestos o pueden comprender además un compuesto de fórmula II o de la tabla 3. Adicionalmente, muchos de los compuestos de fórmula I, fórmula II y de la tabla 3 pueden existir como isómeros configuracionales diferentes o estereoisómeros. Se pretende que la presente invención incluya todos los isómeros configuracionales simples, estereoisómeros simples o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, 1,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze) representa el isómero E, el isómero Z o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier proporción. Otro ejemplo es F12E, que representa el isómero E, el isómero Z o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier proporción.

35 Las composiciones de la presente invención tienen potencial cero o bajo de destrucción del ozono y potencial bajo de calentamiento global (GWP). Las fluoroolefinas de la presente invención o las mezclas de fluoroolefinas de esta invención con otros refrigerantes tienen potenciales de calentamiento global menores que muchos hidrocarburos usados actualmente como refrigerantes. Un aspecto de la presente invención es proporcionar un refrigerante con un potencial de calentamiento global menor que 1.000, menor que 500, menor que 150, menor que 100 o menor que 50. Otro aspecto de la presente invención es reducir el potencial neto de calentamiento global de mezclas de refrigerantes añadiendo fluoroolefinas a las citadas mezclas.

40 Las composiciones de la presente invención que son combinaciones o mezclas se pueden preparar por cualquier método conveniente de combinar las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades deseadas de los componentes y combinar después los componentes en un recipiente apropiado. Si se desea, se puede agitar.

45 Un medio alternativo de preparar composiciones de la presente invención comprende: (i) tomar de un contenedor de refrigerante un volumen de uno o más componentes de una composición refrigerante, (ii) eliminar impurezas lo suficientemente para permitir la reutilización de los citados uno o más de los componentes tomados, y (iii) opcionalmente, combinar todo o parte del citado volumen tomado de componentes con por lo menos una composición o componente refrigerante adicional.

50 El contenedor de refrigerante puede ser cualquier contenedor en el que esté almacenada una composición refrigerante que se ha usado en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor. El citado contenedor de refrigerante puede ser el aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor en el que se usó la mezcla de refrigerantes. Adicionalmente,

el contenedor de refrigerante puede ser un contenedor de almacenamiento que recoge componentes de la mezcla de refrigerantes tomada, incluidos, pero sin carácter limitativo, cilindros de gases presurizados.

5 “Refrigerante residual” significa cualquier cantidad de mezcla de refrigerantes o de componente de mezcla de refrigerantes que se puede sacar del contenedor de refrigerante por cualquier método conocido de transferir mezclas de refrigerantes o componentes de mezclas de refrigerantes.

10 Las impurezas pueden ser cualquier componente que esté en la mezcla de refrigerantes o componente de la mezcla de refrigerantes debido a su uso en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor. Las citadas impurezas incluyen, pero sin carácter limitativo, lubricantes de refrigeración, que son los descritos anteriormente en la presente memoria, materiales en partículas, como metales o elastómeros, que pueden haber salido del aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, y cualesquiera otros contaminantes que puedan afectar negativamente al rendimiento de la composición de mezcla de refrigerantes.

15 Dichas impurezas se deben eliminar lo suficientemente para permitir la reutilización de la mezcla de refrigerantes o componente de la mezcla de refrigerantes sin afectar negativamente al rendimiento o al equipo en el que se usará la mezcla de refrigerantes o componente de la mezcla de refrigerantes.

20 Puede ser necesario proporcionar una mezcla adicional de refrigerantes o un componente adicional de la mezcla de refrigerantes a la mezcla residual de refrigerantes o componente residual de la mezcla de refrigerantes para producir una composición que cumpla las especificaciones requeridas para un producto dado. Por ejemplo, si una mezcla de refrigerantes tiene 3 componentes en un intervalo particular de porcentajes en peso, puede ser necesario añadir uno o más de los componentes en una cantidad dada para reestablecer la composición dentro de los límites especificados.

Las composiciones de la presente invención que son útiles como refrigerantes o fluidos de transferencia de calor comprenden por lo menos una fluoroolefina de fórmula E- o Z-R¹CH=CHR² en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos fluoroalquilo C₁ a C₆.

25 La presente invención se refiere además a composiciones que comprenden por lo menos una fluoroolefina como la definida en el párrafo anterior y por lo menos un refrigerante o fluido de transferencia de calor inflamable.

30 De utilidad particular en composiciones que comprenden por lo menos un refrigerante inflamable y por lo menos una fluoroolefina son fluoroolefinas que por sí mismo son no inflamables. La inflamabilidad de una fluoroolefina parece estar relacionada con el número de átomos de flúor y el número de átomos de hidrógeno de la molécula. La siguiente ecuación proporciona un factor de inflamabilidad que se puede calcular como indicación de la inflamabilidad prevista:

$$\text{Factor de inflamabilidad} = F/(F + H)$$

en la que F es el número de átomos de flúor y H es el número de átomos de hidrógeno de la molécula.

35 Como se ha determinado experimentalmente que ciertos compuestos son inflamables, se ha determinado el corte para factores de inflamabilidad de fluoroolefinas no inflamables. Se puede determinar si una fluoroolefina es inflamable o no inflamable mediante ensayos bajo las condiciones especificadas en la norma 34-2001 de la ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers Inc.) o en la norma E681-01 de la ASTM (American Society of Testing and Materials), con una fuente electrónica de ignición. Dichos ensayos de inflamabilidad se realizan con el compuesto de interés a 101 kPa y a una temperatura especificada (frecuentemente 40 100°C) a diversas concentraciones en aire para determinar el límite inferior de inflamabilidad (LII) y/o el límite superior de inflamabilidad (LSI) del compuesto de ensayo en aire.

45 En la tabla 4 se relacionan los factores de inflamabilidad de varias fluoroolefinas junto con la determinación experimental de inflamable o no inflamable. Por lo tanto, se puede predecir que las otras fluoroolefinas de la presente descripción, que serán más útiles combinadas con los refrigerantes inflamables de la presente descripción, son de hecho fluoroolefinas no inflamables.

Tabla 4

| Compuesto | Fórmula | Número de átomos de flúor | Número de átomos de hidrógeno | F/(F+H) | Inflamabilidad experimental (LII) (% en volumen en aire) | Predicción a partir del factor de inflamabilidad |
|--------------------------------------|---|---------------------------|-------------------------------|---------|--|--|
| HFC-1225ye | C ₃ HF ₅ | 5 | 1 | 0,83 | no inflamable | no inflamable |
| HFC-1234yf | C ₃ H ₂ F ₄ | 4 | 2 | 0,67 | 6,0 | inflamable |
| E-HFC-1234ze | C ₃ H ₂ F ₄ | 4 | 2 | 0,67 | 5,0 | inflamable |
| HFC-1429myz/mzy (mezcla de isómeros) | C ₅ HF ₉ | 9 | 1 | 0,90 | no inflamable | no inflamable |
| F12E | C ₆ H ₂ F ₈ | 8 | 2 | 0,75 | no inflamable | no inflamable |
| Otras fluoroolefinas | | | | | | |
| HFC-1243 | C ₃ H ₃ F ₃ | 3 | 3 | 0,15 | na | inflamable |
| FC-1318 | C ₄ F ₈ | 8 | 0 | 1,0 | na | no inflamable |
| HFC-1327 | C ₄ HF ₇ | 7 | 1 | 0,88 | na | no inflamable |
| HFC1336 | C ₄ H ₂ F ₆ | 6 | 2 | 0,75 | na | no inflamable |
| HFC-1345 | C ₄ H ₃ F ₅ | 5 | 3 | 0,63 | na | Inflamable |
| HFC-1354 | C ₄ H ₄ F ₄ | 4 | 4 | 0,50 | na | inflamable |
| FC-141-10 | C ₅ F ₁₀ | 10 | 0 | 1,0 | na | no inflamable |
| HFC-1429 | C ₅ HF ₉ | 9 | 1 | 0,90 | na | no inflamable |
| HFC-1438 | C ₅ H ₂ F ₈ | 8 | 2 | 0,80 | na | no inflamable |
| HFC-1447 | C ₅ H ₃ F ₇ | 7 | 3 | 0,70 | na | no Inflamable |
| HFC-1456 | C ₅ H ₄ F ₆ | 6 | 4 | 0,6 | na | Inflamable |
| FC-151-12 | C ₆ F ₁₂ | 12 | 0 | 1,0 | na | no inflamable |
| HFC-152-11 | C ₆ HF ₁₁ | 11 | 1 | 0,92 | na | no inflamable |
| HFC-153-10 | C ₆ H ₂ F ₁₀ | 10 | 2 | 0,83 | na | no inflamable |
| HFC-1549 | C ₆ H ₃ F ₉ | 9 | 3 | 0,75 | na | no inflamable |
| HFC-1558 | C ₆ H ₄ F ₈ | 8 | 4 | 0,67 | na | Inflamable |
| HFC-1567 | C ₆ H ₅ F ₇ | 7 | 5 | 0,58 | na | Inflamable |
| FC-161-14 | C ₇ F ₁₄ | 14 | 0 | 1,0 | na | no inflamable |
| HFC-162-13 | C ₇ HF ₁₃ | 13 | 1 | 0,93 | na | no inflamable |
| HFC-163-12 | C ₇ H ₂ F ₁₂ | 12 | 2 | 0,86 | na | no inflamable |
| HFC-164-11 | C ₇ H ₃ F ₁₁ | 11 | 3 | 0,79 | na | no inflamable |
| HFC-165-10 | C ₇ H ₄ F ₁₀ | 10 | 4 | 0,71 | na | no inflamable |
| HFC-1669 | C ₇ H ₅ F ₉ | 9 | 5 | 0,64 | na | Inflamable |
| HFC-C1316 | C ₄ F ₆ | 6 | 0 | 1,0 | na | no inflamable |
| HFC-C1418 | C ₅ F ₈ | 8 | 0 | 1,0 | na | no inflamable |
| HFC-C151-10 | C ₆ F ₁₀ | 10 | 0 | 1,0 | na | no inflamable |
| HGC-C1334 | C ₄ H ₂ F ₄ | 4 | 2 | 0,67 | na | Inflamable |
| HFC-C1436 | C ₅ H ₂ F ₆ | 6 | 2 | 0,75 | na | no inflamable |

Se puede determinar si las fluoroolefinas relacionadas en la tabla 4 son inflamables o no inflamables basándose en el valor del factor de inflamabilidad. Si se encuentra que el factor de inflamabilidad es igual o mayor que 0,70, se puede suponer que la fluoroolefina es no inflamable. Si el factor de inflamabilidad es menor que 0,70, se puede suponer que la fluoroolefina es inflamable.

5 En otra realización de la presente invención, las fluoroolefinas para uso en composiciones con refrigerantes inflamables son fluoroolefinas seleccionadas del grupo que consiste en fluoroolefinas de fórmula E- o Z-R¹CH=CH² en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos fluoroalquilo C₁ a C₆ y en las que el factor de inflamabilidad es igual o mayor que 0,70.

10 Aunque el factor de inflamabilidad proporciona una base para predecir la inflamabilidad de ciertas fluoroolefinas, puede haber ciertas variables, como la posición de los átomos de hidrógeno en la molécula, que podrían justificar que ciertos isómeros con una fórmula molecular dada fueran inflamables mientras que otros isómeros fueran no inflamables. Por lo tanto, el factor de inflamabilidad sólo se puede usar como instrumento para predecir características de inflamabilidad.

15 Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden cualquier compuesto que se pueda demostrar que propaga una llama bajo condiciones especificadas mediante ensayos realizados bajo las condiciones especificadas en la norma 34-2001 de la ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers Inc.) o en la norma E681-01 de la ASTM (American Society of Testing and Materials), con una fuente electrónica de ignición. Dichos ensayos de inflamabilidad se realizan con el refrigerante a 101 kPa y a una temperatura especificada (frecuentemente 100°C) a diversas concentraciones en aire para determinar el límite inferior de inflamabilidad (LII) y/o el límite superior de inflamabilidad (LSI) del compuesto de ensayo en aire.

20 En términos prácticos, se puede clasificar un refrigerante como inflamable si, tras fugarse de un aparato de refrigeración o de un aparato de acondicionamiento de aire y contactar con una fuente de ignición, puede originar un incendio. Las composiciones de la presente invención, durante dicha fuga, tienen una probabilidad baja de originar un incendio.

25 Los refrigerantes inflamables de la presente invención incluyen hidrofluorocarbonos (HFC), fluoroolefinas, fluoroéteres, éteres, hidrocarburos, amoníaco (NH₃) y combinaciones de los mismos.

30 Los refrigerantes inflamables hidrofluorocarbonos incluyen, pero sin carácter limitativo, difluorometano (HFC-32), fluorometano (HFC-41), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), fluoroetano (HFC-161), 1,1,1-trifluoropropano (HFC-263fb), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-365-mfc) y combinaciones de los mismos. Estos refrigerantes inflamables del tipo de hidrofluorocarbonos son productos comerciales disponibles de una serie de suministradores, como compañías de síntesis químicas, o se pueden preparar por procesos de síntesis descritos en la técnica.

35 Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden además fluoroolefinas incluidas, pero sin carácter limitativo, 1,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFC-1234ye), 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFC-1234ze), 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFC-1234yf), 1,1,2,3-tetrafluoro-1-propeno (HFC-1234yc), 1,1,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFC-1234zc), 2,3,3-trifluoro-1-propeno (HFC-1243yf), 3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFC-1243zf), 1,1,2-trifluoro-1-propeno (HFC-1243yc), 1,1,3-trifluoro-1-propeno (HFC-1243zc), 1,2,3-trifluoro-1-propeno (HFC-1243ye) y 1,3,3-trifluoro-1-propeno (HFC-1243ze).

40 Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden además fluoroéteres, compuestos similares a los hidrofluorocarbonos, que también contienen por lo menos un átomo de oxígeno del grupo éter. Refrigerantes fluoroéteres representativos incluyen, pero sin carácter limitativo, C₄H₉OC₂H₅, disponible comercialmente.

45 Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden además refrigerantes hidrocarburos. Refrigerantes representativos hidrocarburos incluyen, pero sin carácter limitativo, propano, propileno, ciclopropano, n-butano, isobutano, n-pentano, 2-metilbutano (isopentano), ciclobutano, ciclopentano, 2,2-dimetilpropano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2,3-dimetilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2-metilpentano, 3-etilpentano, 3-metilpentano, ciclohexano, n-heptano, metilciclopentano y n-hexano. Se pueden adquirir fácilmente refrigerantes inflamables hidrocarburos de muchos suministradores comerciales.

Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden además éteres, como dimetil éter (DME; CH₃OCH₃) y metil t-butil éter [MTBE; (CH₃)₃COCH₃], disponibles ambos de muchos suministradores comerciales.

50 Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden además amoníaco (NH₃), compuesto disponible comercialmente.

55 Los refrigerantes inflamables de la presente invención pueden comprender además mezclas de más de un refrigerante, como una mezcla de dos o más refrigerantes inflamables (por ejemplo, dos HFC o un HFC y un hidrocarburo) o una mezcla que comprenda un refrigerante inflamable y un refrigerante no inflamable, tal que se considere a la mezcla como refrigerante inflamable, identificado bajo las condiciones ASTM descritas en la presente memoria o en términos prácticos.

Ejemplos de refrigerantes no inflamables que se pueden combinar con otros refrigerantes de la presente invención incluyen R-134a, R-134, R-23, R125, R-236fa, R-245fa y mezclas de HCFC-22/HFC152a/HCFC-124 (conocida como R401 o R-401A, R401B y R-401C por la designación ASHRAE), HFC-125/HFC-143a/HFC-134a (conocida como R-404 o R-404A por la designación ASHRAE), HFC-32/HFC-125/HFC-134a (conocida como R407 o R-407A, R-407B y R-407C por la designación ASHRAE), HCFC-22/HFC-143a/HFC-125 (conocida como R408 o R-408A por la designación ASHRAE), HCFC-22/HCFC-142b (conocida como R409 o R-409A por la designación ASHRAE), HFC-32/HFC-125 (conocida como R-410A por la designación ASHRAE) y HFC-125/HFC-143a (conocida como R-507 o R-507A por la designación ASHRAE) y dióxido de carbono.

Ejemplos de mezclas de más de un refrigerante inflamable incluyen propano/isobutano, HFC-152a/isobutano, R-32/propano, R-32/isobutano y mezclas de HFC/dióxido de carbono, como HFC-152a/CO₂.

Un aspecto de la presente invención es proporcionar un refrigerante no inflamable con un potencial de calentamiento global menor que 150, preferiblemente menor que 50. Otro aspecto de la presente invención es reducir la inflamabilidad de mezclas de refrigerantes inflamables añadiendo fluoroolefinas no inflamables a las citadas mezclas.

Se puede demostrar que, aunque ciertos refrigerantes sean inflamables, es posible producir una composición refrigerante no inflamable añadiendo al refrigerante inflamable otro compuesto que sea no inflamable. Ejemplos de dichas mezclas no inflamables de refrigerantes incluyen R-410A (el HFC-32 es un refrigerante inflamable mientras que el HFC-125 es no inflamable) y R-407C (HFC-32 es un refrigerante inflamable mientras que HFC-125 y HFC-134a son no inflamables).

Las composiciones de la presente invención que son útiles como refrigerantes o fluidos de transferencia de calor y que comprenden por lo menos una fluoroolefina y por lo menos un refrigerante inflamable pueden contener una cantidad de fluoroolefina eficaz para producir una composición que sea no inflamable de acuerdo con los resultados del ensayo ASTM E681-01.

Las composiciones de la presente invención que comprenden por lo menos un refrigerante inflamable y por lo menos una fluoroolefina pueden contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 por ciento en peso de la fluoroolefina y de aproximadamente 99 a aproximadamente 1 por ciento en peso del refrigerante inflamable.

En otra realización, las composiciones de la presente invención pueden contener de aproximadamente 10 a aproximadamente 80 por ciento en peso de la fluoroolefina y de aproximadamente 90 a aproximadamente 20 por ciento en peso del refrigerante inflamable. En otra realización, las composiciones de la presente invención pueden contener de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 por ciento en peso de la fluoroolefina y de aproximadamente 80 a aproximadamente 30 por ciento en peso del refrigerante inflamable.

La presente invención se refiere además a un método para reducir la inflamabilidad de un refrigerante inflamable, comprendiendo el citado método combinar el refrigerante inflamable con por lo menos una fluoroolefina. La cantidad de fluoroolefina añadida debe ser una cantidad eficaz para producir una composición no inflamable, determinada por ASTM 681-01.

Las composiciones de la presente invención se pueden usar combinadas con un desecante en un sistema de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor para ayudar a eliminar humedad. Los desecantes pueden estar compuestos de alúmina activada, gel de sílice o tamices moleculares basados en zeolitas. Tamices moleculares representativos incluyen MOLSIV XH-7, XH-7, XH-6, XH-9 y XH-11 (UOP LLC, Des Plaines, IL). Para refrigerantes de peso molecular bajo, como HFC-32, se prefiere el desecante XH-11.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender además un lubricante. Los lubricantes de la presente invención comprenden los adecuados para su uso en aparatos de refrigeración o acondicionamiento de aire. Entre estos lubricantes están los usados convencionalmente en aparatos de refrigeración por compresión que utilizan clorofluorocarbonos como refrigerantes. Dichos lubricantes y sus propiedades se discuten en el manual Refrigeration Systems and Applications, de ASHRAE, capítulo 8, titulado "Lubricants in Refrigeration Systems", páginas 8.1 a 8.21 (1990), que se incorpora en la presente memoria como referencia. Los lubricantes de la presente invención pueden comprender los conocidos comúnmente como "aceites minerales" en el campo de la lubricación de la refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (esto es, hidrocarburos saturados de cadena lineal o ramificada), naftenos (esto es, cicloparafinas cíclicas) y compuestos aromáticos (esto es, hidrocarburos cíclicos insaturados que contienen uno o más anillos caracterizados por dobles enlaces alternantes). Los lubricantes de la presente invención comprenden además los conocidos comúnmente como "aceites sintéticos" en el campo de la lubricación de la refrigeración por compresión. Los aceites sintéticos comprenden alquilarilos (esto es, alquilbencenos de alquilo lineal o ramificado), parafinas sintéticas, naftenos y poli(α-olefinas). Lubricantes convencionales representativos de la presente invención son los disponibles comercialmente BVM 100 N (aceite mineral parafínico comercializado por BVA Oils), Suniso[®] 3GS (aceite mineral nafténico comercializado por Crompton Co.), Sontex[®] 372LT (aceite mineral nafténico comercializado por Pennzoil), Calumet[®] RO-30 (aceite mineral nafténico comercializado por Calumet Lubricants), Zerol[®] 75, Zerol[®] 150 y Zerol[®] 500 [(alquilo

lineal) bencenos comercializados por Shrieve Chemicals) y HAB 22 [(alquilo lineal) benceno comercializado por Nippon Oil].

Los lubricantes de la presente invención comprenden además los diseñados para su uso con refrigerantes hidrocarburos y que sean miscibles con refrigerantes de la presente invención bajo las condiciones operativas de aparatos de acondicionamiento de aire y de refrigeración por compresión. Dichos lubricantes y sus propiedades se discuten en "Synthetic Lubricants and High-Performance Fluids", R. L. Shubkin editor, Marcel Dekker (1993). Dichos lubricantes incluyen, pero sin carácter limitativo, ésteres de polioles (POE), como Castrol[®] 100 (Castrol, Reino Unido), poli(alquilenglicoles) (PAG), como RL-488A (Dow Chemical, Midland, Michigan), y poli(vinil éteres) (PVE).

Los lubricantes de la presente invención se seleccionan considerando los requisitos de un compresor dado y el medio al que está expuesto el lubricante.

Cuando se desee, a las composiciones de la presente invención se pueden añadir opcionalmente aditivos de sistemas de refrigeración usados comúnmente para aumentar la lubricidad y estabilidad del sistema. En general estos aditivos son bien conocidos en el campo de la lubricación de compresores de refrigeración e incluyen agentes de desgaste, lubricantes de alta presión, inhibidores de la corrosión y oxidación, desactivadores de superficies metálicas, agentes antiespumantes y de control de la formación de espuma, detectores de fugas, etc. En general, estos aditivos están presentes sólo en cantidades pequeñas con respecto a la composición lubricante total. Típicamente se usan a concentraciones desde menores que aproximadamente 0,1% hasta un máximo de aproximadamente 3% de cada aditivo. Estos aditivos se seleccionan de acuerdo con los requisitos de cada sistema individual. Ejemplos típicos de dichos aditivos pueden incluir, pero sin carácter limitativo, aditivos para mejorar la lubricación, como ésteres alquílicos y arílicos del ácido fosfórico y de tiofosfatos. Adicionalmente, en composiciones de la presente invención se pueden usar dialquilditiofosfatos metálicos (por ejemplo, dialquilditiofosfato de zinc (ZDDP; Lubrizol 1375) y otros miembros de esta familia de productos químicos. Otros aditivos contra el desgaste incluyen aceites naturales y aditivos de lubricación polihidroxílicos asimétricos, como Synergol TMS (International Lubricants). Igualmente, se pueden emplear estabilizadores, como antioxidantes, eliminadores de radicales libres y eliminadores de agua (compuestos de secado). Dichos aditivos incluyen, pero sin carácter limitativo, nitrometano, fenoles trabados estéricamente [como hidroxitolueno butilado (BHT)], hidroxilaminas, tioles, fosfitos, epóxidos o lactonas. Los eliminadores de agua incluyen, pero sin carácter limitativo, ortoésteres, como ortoformiato de trimetilo, trietilo o tripropilo. Se pueden usar aditivos simples o combinaciones.

En una realización, la presente invención proporciona composiciones que comprenden por lo menos una fluoroolefina y por lo menos un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos, ésteres dialquiltiofosfatos, terpenos, terpenoides, fullerenos, perfluoropoliéteres funcionalizados, compuestos aromáticos polioxilalquilados, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, ácido ascórbico, tioles, lactonas, tioéteres, nitrometano, alquilsilanos, derivados de la benzofenona, sulfuros de alquilo, tereftalato de divinilo, tereftalato de difenilo, alquilaminas, antioxidantes aminas impedidas estéricamente y fenoles. Las alquilaminas pueden incluir trietilamina, tributilamina, diisopropilamina, triisopropilamina, triisobutilamina y otros miembros de esta familia de alquilaminas.

En otra realización, los estabilizadores de la presente invención pueden comprender combinaciones específicas de estabilizadores. Una combinación de particular interés comprende por lo menos un terpeno o terpenoide. Estos terpenos o terpenoides se pueden combinar con por lo menos un compuesto seleccionado de epóxidos, epóxidos fluorados y oxetanos.

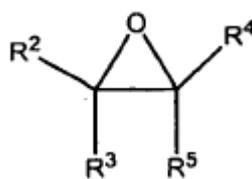
Los terpenos son hidrocarburos caracterizados por estructuras que contienen más de una unidad repetitiva de isopreno (2-metil-1,3-butadieno). Los terpenos pueden ser cíclicos o acíclicos. Terpenos representativos incluyen, pero sin carácter limitativo, mirceno (2-metil-6-metilenocta-1,7-dieno), alocimeno, β -ocimeno, terebeno, limoneno (o d-limoneno), retinol, pineno (o α -pineno), mentol, geraniol, fitol, vitamina A, terpineno, δ -3-careno, terpinoleno, felandreno, fenqueno y mezclas de los mismos. Los estabilizadores terpénicos se pueden adquirir comercialmente o se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica o se pueden aislar de productos naturales.

Los terpenoides son productos naturales y compuestos relacionados caracterizados por estructuras que contienen más de una unidad repetitiva de isopreno y que contienen opcionalmente oxígeno. Terpenoides representativos incluyen carotenoides, como licopeno (número de registro CAS 502-65-8), β -caroteno (número de registro CAS 7235-40-7) y xantofilas, como zeaxantina (número de registro CAS 144-68-3); retinoides, como hepaxantina (número de registro CAS 512-30-0) e isotretinoína (número de registro CAS 4759-48-2); abietano (número de registro CAS 640-43-7), ambrosano (número de registro CAS 24749-18-6), aristolano (número de registro CAS 29788-49-6), alisano (número de registro CAS 24379-83-7), beyerano (número de registro CAS 2359-83-3), bisabolano (número de registro CAS 29799-19-7), bornano (número de registro CAS 464-15-3), cariofilano (número de registro CAS 20479-00-9), cedrano (número de registro CAS 13567-54-9), dammarano (número de registro CAS 545-22-2), drimano (número de registro CAS 5951-58-6), eremofilano (número de registro CAS 3242-05-5), eudesmano (número de registro CAS 473-11-0), fencano (número de registro CAS 6248-88-0), γ -cerano (número de registro CAS 559-65-9), germacrano (número de registro CAS 645-10-3), gibbano (número de registro CAS 6902-95-0), grayanotoxano (número de registro CAS 39907-73-8), guayano (número de registro CAS 489-80-5), himacalano (número de registro CAS 20479-45-2), hopano (número de registro CAS 471-62-5), humulano (número de registro

CAS 430-19-3), kaurano (número de registro CAS 1573-40-6), labdano (número de registro CAS 561-90-0), lanostano (número de registro CAS 474-20-4), lupano (número de registro CAS 464-99-3), p-mentano (número de registro CAS 99-82-1), oleanano (número de registro CAS 471-67-0), ofiobolano (número de registro CAS 20098-65-1), picrasano (número de registro CAS 35732-97-9), pimarano (número de registro CAS 30257-03-5), pinano (número de registro CAS 473-55-2), podocarpano (número de registro CAS 471-78-3), protostano (número de registro CAS 70050-78-1), rosano (número de registro CAS 6812-82-4), taxano (número de registro CAS 1605-69-1), tuyona (número de registro CAS 471-12-5), tricotecano (número de registro CAS 24706-08-9) y ursano (número de registro CAS 464-93-7). Los terpenoides de la presente invención se pueden adquirir comercialmente o se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica o se pueden aislar a partir de productos naturales.

En una realización, el estabilizador terpénico o terpenoide se puede combinar con por lo menos un epóxido. Los epóxidos representativos incluyen óxido de 1,2-propileno (número de registro CAS 75-56-9), óxido de 1,2-butileno (número de registro CAS 106-88-7) o mezclas de ambos.

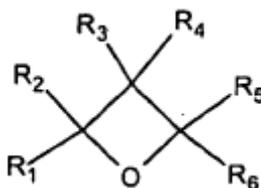
En otra realización, el estabilizador terpénico o terpenoide de la presente invención se puede combinar con un epóxido fluorado. Los epóxidos fluorados de la presente invención se pueden representar por la fórmula 3 en la que cada uno de R^2 a R^5 es hidrógeno, alquilo de 1-6 átomos de carbono o fluoroalquilo de 1-6 átomos de carbono con la condición de que por lo menos uno de R^2 a R^5 sea un grupo fluoroalquilo.



Fórmula 3

Los estabilizadores representativos epóxidos fluorados incluyen, pero sin carácter limitativo, trifluorometiloxirano y 1,1-bis(trifluorometil)oxirano. Dichos compuestos se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, por métodos descritos en Journal of Fluorine Chemistry, volumen 24, páginas 93-104 (1984), Journal of Organic Chemistry, volumen 56, páginas 3.187-3.189 (1991) y Journal of Fluorine Chemistry, volumen 125, páginas 99-105 (2004).

En otra realización, los estabilizadores terpénicos o terpenoides de la presente invención se pueden combinar con por lo menos un oxetano. Los estabilizadores oxetanos de la presente invención pueden ser compuestos con uno o más grupos oxetano y se representan por la fórmula 4 en la que R_1 - R_6 , que pueden ser iguales o diferentes, se pueden seleccionar de hidrógeno, alquilo o alquilo sustituido o arilo o arilo sustituido.



Fórmula 4

Los estabilizadores representativos oxetanos incluyen, pero sin carácter limitativo, 3-etil-3-hidroxiometiloxetano, como OXT-101 (Toagosel Ltd.), 3-etil-3-(fenoximetil)oxetano, como OXT-211 (Toagosel Ltd.) y 3-etil-3-(2-etilhexiloxi)oxetano, como OXT-212 (Toagosel Ltd.).

Otra realización de particular interés es una combinación de estabilizadores que comprende fullerenos. Los estabilizadores fullerenos se pueden combinar con por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en epóxidos, epóxidos fluorados y oxetanos. Los epóxidos, epóxidos fluorados y oxetanos que se pueden combinar con fullerenos se han descrito anteriormente en la presente memoria en relación con combinaciones con terpenos o terpenoides.

Otra realización de particular interés es una combinación de estabilizadores que comprende fenoles. Los estabilizadores fullerenos se pueden combinar con por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en epóxidos, epóxidos fluorados y oxetanos. Los epóxidos, epóxidos fluorados y oxetanos que se pueden combinar con fenoles se han descrito anteriormente en relación con combinaciones con terpenos o terpenoides.

Los estabilizadores fenoles comprenden cualquier compuesto fenólico sustituido o no sustituido, incluidos fenoles que comprenden uno o más grupos sustituyentes alifáticos de cadena lineal o ramificada o cíclicos, sustituidos o no sustituidos, como monofenoles alquilados, incluidos 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, tocoferol, etc.; hidroquinona e hidroquinonas alquiladas, incluida terc-butilhidroquinona, otros derivados de la hidroquinona, etc.; tiodifenil éteres hidroxilados, incluidos 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol), etc.; alquilideno-bisfenoles, incluidos 4,4'-metileno-bis(2,6-diterc-butilfenol), 4,4'-bis(2,6-diterc-butilfenol); derivados de 2,2' o 4,4-bifenoldioles; 2,2'-metileno-bis(4-etil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4-butilideno-bis(3-metil-6-terc-butilfenol), 4,4-isopropilideno-bis(2,6-diterc-butilfenol), 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-nonilfenol), 2,2'-isobutilideno-bis(4,6-dimetilfenol), 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,2- o 4,4-bifenildioles, incluidos 2,2'-metileno-bis(4-etil-6-terc-butilfenol), hidroxitolueno butilado (BHT), bisfenoles que comprenden heteroátomos, incluidos 2,6-diterc-butil- α -dimetilamino-p-cresol, 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol), etc.; acilaminofenoles, como 2,6-diterc-butil-4-(N,N'-dimetilaminometilfenol); sulfuros, incluidos sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butilbencilo) y sulfuro de bis(3,5-diterc-butil-4-hidroxibencilo), etc.

En una realización de la presente invención, estas combinaciones de estabilizadores que comprenden terpenos o terpenoides, fullerenos o fenoles con por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en epóxidos, epóxidos fluorados y oxetanos, pueden comprender además un compuesto estabilizador adicional seleccionado del grupo que consiste en:

areoxalilbis(bencilideno)hidrazida (número de registro CAS 6629-10-3),

N,N'-bis(3,5-diterc-butil-4-hidroxihidrocinao)ilhidrazina (número de registro CAS 32687-78-8),

2,2'-oxamidobisetil[(3,5-diterc-butil-4-hidroxihidrocinao) de etilo] (número de registro CAS 70331-94-1),

N,N'-(disalicideno)-1,2-propanodiamina (número de registro CAS 94-91-1) y

ácido etilendiaminotetraacético (número de registro CAS 60-00-4) y sales de éste.

En otra realización de la presente invención, estas combinaciones de estabilizadores que comprenden terpenos o terpenoides, o fullerenos o fenoles con por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en epóxidos, epóxidos fluorados y oxetanos, pueden comprender además una alquilamina seleccionada del grupo que consiste en trietilamina, tributilamina, triisopropilamina, diisobutilamina, triisopropilamina y triisobutilamina; y antioxidantes aminas impedidas estéricamente.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender un compuesto o composición que sea un indicador y que se selecciona del grupo que consiste en hidrofluorocarbonos (HFC), hidrocarburos deuterados, hidrofluorocarbonos deuterados, perfluorocarbonos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos, cetonas, óxido nitroso (N₂O) y combinaciones de los mismos. El indicador usado en la presente invención son diferentes composiciones usadas como refrigerantes o fluidos de transferencia de calor y se añaden a las composiciones de refrigerantes y de transferencia de calor en cantidades determinadas previamente para permitir detección de dilución, contaminación u otra alteración de la composición, como se describe en el documento US 2005/0230657.

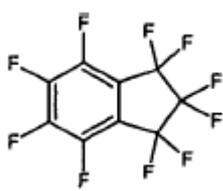
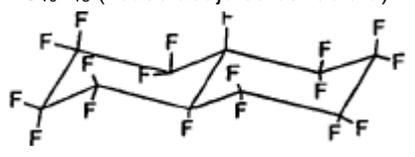
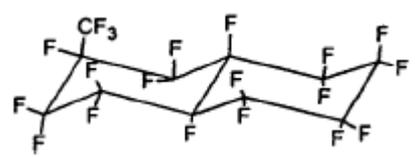
En la tabla 5 se relacionan compuestos indicadores típicos para uso en las presentes composiciones.

Tabla 5

| Compuesto | Estructura |
|--|---|
| Hidrocarburos e hidrofluorocarbonos deuterados | |
| Etano-d6 | CD ₃ CD ₃ |
| Propano-d8 | CD ₃ CD ₂ CD ₃ |
| HFC-32-d2 | CD ₂ F ₂ |
| HFC-134a-d2 | CD ₂ FCF ₃ |
| HFC-143-d3 | CD ₃ CF ₃ |
| HFC-125-d | CDF ₂ CF ₃ |
| HFC-227ea-d | CF ₃ CDFCF ₃ |
| HFC—227ca-d | CDF ₂ CDF ₂ |
| HFC-134-d2 | CDF ₂ CDF ₂ |

ES 2 429 567 T3

| Compuesto | Estructura |
|------------------------------|--|
| HFC-236fa-d2 | $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{CF}_3$ |
| HFC-245cb-d3 | $\text{CF}_3\text{DF}_2\text{CD}_3$ |
| HFC-263fb-d2* | $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{CH}_3$ |
| HFC263-fb-d3 | $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$ |
| Fluoroéteres | |
| HFOC-125E | CHF_2OCF_3 |
| HFOC-134aE | CH_2FOCF_3 |
| HFOC-143aE | CH_3OCH_3 |
| HFOC-227eaE | $\text{CF}_3\text{OCHF-F}_3$ |
| HFOC-236faE | $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$ |
| HFOC-245aEβγ o HFOC-245aEαβ | $\text{CHF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ (o $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_3$) |
| HFOC-245cbEβγ o HFOC-245cbαβ | $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (o $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{OCF}_3$) |
| HFE-42-11 mcc (o Freon® E1) | $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_3$ |
| Freon® E2 | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OCHF}_3$ |
| Hidrofluorocarbonos | |
| HFC-23 | CHF_3 |
| HFC-161 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ |
| HFC-152 ^a | CH_3CHF_2 |
| HFC-134 | CHF_2CHF_2 |
| HFC-227ea | $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ |
| HFC-227ca | $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ |
| HFC-236cb | $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_3$ |
| HFC-236ea | $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ |
| HFC-236fa | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ |
| HFC-245cb | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ |
| HFC-245fa | $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ |
| HFC-254cb | $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ |
| HFC-254eb | $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ |
| HFC-263fb | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| HFC-272ca | $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ |
| HFC-281ea | $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ |
| HFC-281fa | $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_3$ |
| HFC-329p | $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ |
| HFC-329mmz | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCF}_3$ |
| HFC-338mf | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ |
| HFC-338pcc | $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ |
| HFC-347s | $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ |
| HFC-43-10mee | $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2\text{CF}_3$ |
| Perfluorocarbonos | |

| Compuesto | Estructura |
|--|---|
| PFC-116 | CF_3CF_3 |
| PFC-C216 | ciclo(- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -) |
| PFC-218 | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ |
| PFC-C318 | ciclo(- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -) |
| PFC-31-10mc | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ |
| PFC-31-10my | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_3$ |
| PFC-C51-12mycm | ciclo[- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -] |
| PFC-C51-12mym (trans) | ciclo[- $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3\text{CF}_2)$ -] |
| PFC-C51-12mym (cis) | ciclo[- $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -] |
| Perfluorometilciclopentano | ciclo[- $\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CFF}_2\text{CF}_2$ -] |
| Perfluorometilciclohexano | ciclo[- $\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -] |
| Perfluorometilciclohexano (orto, meta o para) | ciclo[- $\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -] |
| Perfluoroetilciclohexano | ciclo[- $\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -] |
| Perfluoroindano | C_9F_{10} (véase abajo su estructura) |
|  | |
| Perfluorocarbonos (continuación) | |
| Perfluorotrimetilciclohexano (todos los isómeros posibles) | ciclo[- $\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}_2\{(\text{CF}_3)_2\}\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ -] |
| Perfluoroisopropilciclohexano | ciclo[- $\text{CF}_2\text{CF}_2[\text{CF}_2\{(\text{CF}_3)_2\}]\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -] |
| Perfluorododecalina (cis o trans) (se muestra el trans) | $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ (véase abajo su estructura) |
|  | |
| Perfluorometildecalina (cis o trans y todos los demás isómeros posibles) | $\text{C}_{11}\text{F}_{20}$ (véase abajo su estructura) |
|  | |
| Compuestos bromados | |
| Bromometano | CH_3Br |
| Bromofluorometano | CH_2FBr |
| Bromodifluorometano | CHF_2Br |
| Dibromofluorometano | CHFBr_2 |
| Tribromometano | CHBr_3 |

| Compuesto | Estructura |
|-------------------------------------|---|
| Bromoetano | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ |
| Bromoeteno | $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ |
| 1,2-dibromoetano | $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ |
| 1-bromo-1,2-difluoroeteno | $\text{CFBr}=\text{CHF}$ |
| Compuestos yodados | |
| Yodotrifluorometano | CF_3I |
| Difluorometano | CHF_2I |
| Fluoroyodometano | CH_2FI |
| 1,1,2-trifluoro-1-yodoetano | $\text{CF}_2\text{ICH}_2\text{F}$ |
| 1,1,2,2-tetrafluoro-1-yodoetano | CF_2ICHF_2 |
| 1,1,2,2-tetrafluoro-1,2-diyodoetano | $\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{I}$ |
| Yodopentafluorobenceno | $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ |
| Alcoholes | |
| Etanol | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ |
| n-propanol | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| Isopropanol | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ |
| Aldehídos y cetonas | |
| Acetona (2-propanona) | $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ |
| n-propanal | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ |
| n-butanal | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ |
| Metil etil cetona (2-butanona) | $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| Otros compuestos | |
| Óxido nitroso | N_2O |

Los compuestos relacionados en la tabla 5 se pueden adquirir comercialmente (de suministradores de productos químicos) o se pueden preparar por procesos conocidos en la técnica.

5 En las composiciones de la presente invención se pueden usar compuestos indicadores simples combinados con un fluido de refrigeración/calentamiento o se pueden combinar varios compuestos indicadores en cualquier proporción para actuar como mezcla de indicadores. La mezcla de indicadores puede contener varios compuestos indicadores de la misma clase de compuestos o varios compuestos indicadores de clases diferentes de compuestos. Por ejemplo, una mezcla de indicadores puede contener dos o más hidrofluorocarbonos deuterados o un hidrofluorocarbono deuterado combinado con uno o más perfluorocarbonos.

10 Adicionalmente, algunos de los compuestos de la tabla 4 existen como isómeros estructurales u ópticos. Se pueden usar un solo isómero o varios isómeros del mismo compuesto en cualquier proporción para preparar el compuesto indicador. Además, se pueden combinar un solo isómero o varios isómeros de un compuesto dado en cualquier proporción con cualquier número de otros compuestos para actuar como mezcla de indicadores.

15 El compuesto indicador o mezcla de indicadores puede estar presente en las composiciones a una concentración total de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000 partes por millón (ppm). Preferiblemente, el compuesto indicador o mezcla de indicadores está presente a una concentración total de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 ppm y lo más preferiblemente el compuesto indicador o mezcla de indicadores está presente a una concentración total de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 ppm.

20 Las composiciones de la presente invención pueden comprender además un colorante ultravioleta (UV) y opcionalmente un agente estabilizador. El colorante UV es un componente útil para detectar fugas de la composición refrigerante o fluido de transferencia de calor por permitir observar la fluorescencia del colorante presente en la composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor en o cerca de un punto de fuga en el citado aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor. Se puede observar la fluorescencia del colorante bajo

una luz ultravioleta. En algunos refrigerantes y fluidos de transferencia de calor pueden ser necesarios agentes solubilizantes debido a la baja solubilidad de dichos colorantes UV.

“Colorante ultravioleta” significa una composición fluorescente UV que absorbe luz en la región ultravioleta o ultravioleta “próxima” del espectro electromagnético. La fluorescencia producida por el colorante fluorescente UV bajo iluminación por una luz UV que emite radiación de una longitud de onda comprendida entre 10 y 750 nanómetros (nm) puede ser detectada. Por lo tanto, si un refrigerante o fluido de transferencia de calor que contiene dicho colorante UV fluorescente fuga en un punto dado de un aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor, se puede detectar fluorescencia en el punto de fuga o en la proximidad del punto de fuga. Dichos colorantes UV fluorescentes incluyen, pero sin carácter limitativo, naftilimidaz, perilenos, cumarinas, antracenos, fenantracenos, xantenos, tioxantenos, naftoxantenos, fluoresceínas y derivados de los citados colorantes o combinaciones de los mismos. Los agentes solubilizantes de la presente invención comprenden por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos, éteres, polioxialquilén glicol éteres, amidas, nitrilos, cetonas, hidrocarburos clorados, ésteres, lactonas, aril éteres, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos.

Los agentes solubilizantes hidrocarburos de la presente invención comprenden hidrocarburos incluidos alcanos o alquenos de cadena lineal o cadena ramificada o cíclicos que contienen 16 o menos átomos de carbono y sólo hidrógeno, sin ningún otro grupo funcional. Los solubilizantes hidrocarburos representativos comprenden propano, propileno, ciclopropano, n-butano, isobutano, n-pentano, octano, decano y hexadecano. Se debe indicar que si el refrigerante es un hidrocarburo, el agente solubilizante puede no ser el mismo hidrocarburo.

Los agentes solubilizantes éteres de la presente invención comprenden éteres que contienen sólo carbono, hidrógeno y oxígeno, como dimetil éter (DME).

Los agentes solubilizantes polioxialquilenglicol éteres de la presente invención se representan por la fórmula $R^1[(OR^2)_xOR^3]_y$, en la que x es un número entero de 1 a 3, y y es un número entero de 1 a 4, R^1 se selecciona de hidrógeno y radicales de hidrocarburos alifáticos que tienen 1 a 6 átomos de carbono e y sitios de enlace, R^2 se selecciona de radicales hidrocarbilenos alifáticos que tienen 2 a 4 átomos de carbono, R^3 se selecciona de hidrógeno y radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, por lo menos uno de R^1 y R^3 es el citado radical de hidrocarburo, y los polioxialquilenglicol éteres tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 unidades de masa atómica. En la presente memoria, “sitios de enlace” significa sitios de un radical disponibles para formar enlaces covalentes con otros radicales. “Radicales hidrocarbilenos” significa radicales divalentes de hidrocarburos. En la presente invención, los polioxialquilenglicol éteres preferidos como agentes solubilizantes se representan por $R^1[(OR^2)_xOR^3]_y$, en la que x es preferiblemente 1 ó 2, y es preferiblemente 1, preferiblemente R^1 y R^3 se seleccionan independientemente de hidrógeno y radicales de hidrocarburos alifáticos que tienen 1 a 4 átomos de carbono, R^2 se selecciona preferiblemente de radicales hidrocarbilenos alifáticos que tienen 2 ó 4 átomos de carbono, lo más preferiblemente 3 átomos de carbono y el peso molecular es preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 unidades de masa atómica, lo más preferiblemente de aproximadamente 125 a aproximadamente 250 unidades de masa atómica. Los radicales de hidrocarburos R^1 y R^3 que tienen 1 a 6 átomos de carbono pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Radicales de hidrocarburos R^1 y R^3 representativos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Cuando los radicales hidroxilo libres de los agentes solubilizantes polioxialquilenglicol éteres puedan ser incompatibles con ciertos materiales de aparatos de refrigeración por compresión (por ejemplo, Mylard[®]), R^1 y R^3 son preferiblemente radicales de hidrocarburos alifáticos que tienen 1 a 4 átomos de carbono, lo más preferiblemente 1 átomo de carbono. Los radicales de hidrocarburos alifáticos R^2 que tienen 2 a 4 átomos de carbono forman radicales oxialquileno repetitivos $-(OR^2)_x-$ que incluyen radicales oxietileno, radicales oxipropileno y radicales oxibutileno. El radical oxialquileno que comprende R^2 en una molécula del agente solubilizante polioxialquilenglicol éter puede ser el mismo, o una molécula puede contener grupos oxialquileno R^2 diferentes. Los agentes solubilizantes polioxialquilenglicol éteres de la presente invención comprenden preferiblemente un radical oxipropileno. Cuando R^1 es un radical de hidrocarburo alifático o alicíclico que tiene 1 a 6 átomos de carbono e y sitios de enlace, el radical puede ser lineal, ramificado o cíclico. Radicales de hidrocarburos alifáticos R^1 representativos que tienen dos sitios de enlace incluyen, por ejemplo, un radical etileno, un radical propileno, un radical butileno, un radical pentileno, un radical hexileno, un radical ciclopentileno y un radical ciclohexileno. Radicales de hidrocarburos alifáticos R^1 representativos que tienen tres o cuatro sitios de enlace incluyen restos derivados de polialcoholes, como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritrol, 1,1,3-trihidroxiclohexano y 1,3,5-trihidroxiclohexano, por eliminación de sus radicales hidroxilo.

Los agentes solubilizantes polioxialquilenglicol éteres representativos incluyen, pero sin carácter limitativo, $CH_3OCH_2CH(CH_3)O(H \text{ o } CH_3)$ [propilenglicol metil (o dimetil) éter], $CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_2(H \text{ o } CH_3)$ [dipropilenglicol metil (o dimetil) éter], $CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_3(H \text{ o } CH_3)$ [tripropilenglicol metil (o dimetil) éter], $C_2H_5OCH_2CH(CH_3)O_2(H \text{ o } C_2H_5)$ [propilenglicol etil (o dietil) éter], $C_2H_5O[CH_2CH(CH_3)O]_2(H \text{ o } C_2H_5)$ [dipropilenglicol etil (o dietil) éter], $C_2H_5O[CH_2CH(CH_3)O]_3(H \text{ o } C_2H_5)$ [tripropilenglicol etil (o dietil) éter], $C_3H_7OCH_2CH(CH_3)O(H \text{ o } C_3H_7)$ [propilenglicol n-propil (o di-n-propil) éter], $C_3H_7O[CH_2CH(CH_3)O]_2(H \text{ o } C_3H_7)$ [dipropilenglicol n-propil (o di-n-propil) éter], $C_4H_9OCH_2CH(CH_3)OH$ (propilenglicol n-butil éter), $x C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_2(H \text{ o } C_4H_9)$ [dipropilenglicol n-butil (o di-n-butil) éter], $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_3(H \text{ o } C_2H_9)$ [tripropilenglicol n-butil (o di-n-butil) éter], $(CH_3)_3COCH_2CH(CH_3)OH$ (propilenglicol t-butil éter), $(CH_3)_3CO[CH_2CH(CH_3)O]_2(H \text{ o } CH_3)_3$ [dipropilenglicol t-butil (o di-t-butil) éter], $C_5H_{11}OCH_2CH(CH_3)OH$ (propilenglicol n-pentil éter), $C_4H_9OCH_2CH(C_2H_5)OH$ (butilenglicol n-butil

éter), $C_4H_9O[CH_2CH(C_2H_5)O]_2H$ (dibutilenglicol n-butil éter), $[C_2H_5C(CH_2O(CH_2)_3CH_3)_3]$ (trimetilolpropano tri-n-butil éter) y $[C_2H_5C(CH_2OC(CH_2)_3CH_3)_2]CH_2OH$ (trimetilolpropano di-n-butil éter).

Los agentes solubilizantes amidas de la presente invención comprenden las representadas por las fórmulas $R^1C(O)NR^2R^3$ y ciclo- $[R^4C(O)N(R^5)]$ en las que R^1 , R^2 , R^3 y R^5 se seleccionan independientemente de radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos que tienen 1 a 12 átomos de carbono, R^4 se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos que tienen 3 a 12 átomos de carbono y las citadas aminas tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 unidades de masa atómica. El peso molecular de las citadas amidas es preferiblemente de aproximadamente 160 a aproximadamente 250 unidades de masa atómica. R^1 , R^2 , R^3 y R^5 pueden incluir opcionalmente radicales de hidrocarburos sustituidos, esto es, radicales que contienen sustituyentes que no son radicales de hidrocarburos, seleccionados de halógenos (por ejemplo, flúor, cloro) y alcóxidos (por ejemplo, metoxi). R^1 , R^2 , R^3 y R^5 pueden incluir opcionalmente radicales de hidrocarburos sustituidos con heteroátomos, esto es, radicales que contienen los átomos nitrógeno (aza-), oxígeno (oxa-) o azufre (tia-) en una cadena de radical compuesta de átomos de carbono. En general, en R^{1-3} , por cada 10 átomos de carbono pueden estar presentes no más de tres y preferiblemente no más de un heteroátomo y sustituyente no alquílico, y se debe considerar la presencia de cualquiera de dichos heteroátomos y sustituyentes no alquílicos al aplicar las limitaciones del peso molecular antes mencionadas. Los agentes solubilizantes preferidos del tipo de amidas están compuestos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos R^1 , R^2 , R^3 y R^5 representativos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros configuracionales. Una realización preferida de agentes solubilizantes del tipo de amidas es aquella en la que R^4 en la fórmula ciclo- $[R^4C(O)N(R^5)]$ antes mencionada puede estar representado por el radical hidrocarbilenilo $(CR^6R^7)_n$, en otras palabras la fórmula ciclo- $[(CR^6R^7)_nC(O)N(R^5)]$ en la que se aplican los valores del peso molecular establecidos anteriormente, n es un número entero de 3 a 5, R^5 es un radical de hidrocarburo saturado que contiene 1 a 12 átomos de carbono, R^6 y R^7 se seleccionan independientemente (para cada n) por las reglas ofrecidas anteriormente que definen R^{1-3} . En las lactamas representadas por la fórmula ciclo- $[(CR^6R^7)_nC(O)N(R^5)]$, todos los R^6 y R^7 son preferiblemente hidrógeno o contienen un solo radical de hidrocarburo saturado entre las n unidades de metileno y R^5 es un radical de hidrocarburo saturado que contiene 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, 1-(radical de hidrocarburo saturado)-5-metilpirrolidin-2-onas.

Los agentes solubilizantes representativos amidas incluyen, pero sin carácter limitativo, 1-octilpirrolidin-2-ona, 1-decilpirrolidin-2-ona, 1-octil-5-metilpirrolidin-2-ona, 1-butilcaprolactama, 1-ciclohexilpirrolidin-2-ona, 1-butil-5-metilpiperid-2-ona, 1-pentil-5-metilpiperid-2-ona, 1-hexilcaprolactama, 1-hexil-5-metilpirrolidin-2-ona, 5-metil-1-pentilpiperid-2-ona, 1,3-dimetilpiperid-2-ona, 1-metilcaprolactama, 1-butilpirrolidin-2-ona, 1,5-dimetilpiperid-2-ona, 1-decil-5-metilpirrolidin-2-ona, 1-dodecilpirrolid-2-ona, N,N-dibutilformamida y N,N-diisopropilacetamida.

Los agentes solubilizantes cetonas de la presente invención comprenden cetonas representadas por la fórmula $R^1C(O)R^2$ en la que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de radicales de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y arílicos que tienen 1 a 12 átomos de carbono y en las que las citadas cetonas tienen un peso molecular de aproximadamente 70 a aproximadamente 300 unidades de masa atómica. Preferiblemente, en las citadas cetonas R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos que tienen 1 a 9 átomos de carbono. El peso molecular de las citadas cetonas es preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 unidades de masa atómica. R^1 y R^2 pueden formar juntos un radical hidrocarbilenilo conectado y que forma una cetona cíclica con un anillo de cinco, seis o siete miembros, por ejemplo, ciclopentanona, ciclohexanona y cicloheptanona. R^1 y R^2 pueden incluir opcionalmente radicales de hidrocarburos sustituidos, esto es, radicales que contienen sustituyentes no alquílicos seleccionados de halógenos (por ejemplo, flúor, cloro) y alcóxidos (por ejemplo, metoxi). R^1 y R^2 pueden incluir opcionalmente radicales de hidrocarburos sustituidos con heteroátomos, esto es, radicales que contienen los átomos nitrógeno (aza-), oxígeno (ceto-, oxa-) o azufre (tia-) en una cadena del radical compuesta de átomos de carbono. En general, en R^1 y R^2 , por cada 10 átomos de carbono pueden estar presentes no más de tres heteroátomos y sustituyentes no alquílicos, preferiblemente no más de uno, y se debe considerar la presencia de dichos heteroátomos y sustituyentes no alquílicos al aplicar las limitaciones del peso molecular antes mencionadas. En la fórmula general $R^1C(O)R^2$, los radicales representativos de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y arílicos R^1 y R^2 incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros configuracionales, así como fenilo, bencilo, cumenilo, mesitilo, toliilo, xililo y fenetilo.

Los agentes solubilizantes representativos cetonas incluyen, pero sin carácter limitativo, 2-butanona, 3-pentanona, acetofenona, butirofenona, hexanofenona, ciclohexanona, cicloheptanona, 2-heptanona, 3-heptanona, 5-metil-2-hexanona, 2-octanona, 3-octanona, diisobutil cetona, 4-etilciclohexanona, 2-nonanona, 5-nonanona, 2-decanona, 4-decanona, 2-decanona, 2-tridecanona, dihexil cetona y dicitlohexil cetona.

Los agentes solubilizantes nitrilos de la presente invención comprenden nitrilos representados por la fórmula R^1CN en la que R^1 se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o arílicos que tienen 5 a 12 átomos de carbono y en los que los citados nitrilos tienen un peso molecular de aproximadamente 90 a aproximadamente 200 unidades de masa atómica. En el citados agentes solubilizantes del tipo de nitrilos, R^1 se selecciona preferiblemente de radicales de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y arílicos que tienen 8 a 10 átomos de carbono. El peso molecular de los citados agentes solubilizantes del tipo de nitrilos es preferiblemente de aproximadamente 120 a

aproximadamente 140 unidades de masa atómica. R^1 puede incluir opcionalmente radicales de hidrocarburos sustituidos, esto es, radicales que contienen sustituyentes no alquílicos seleccionados de halógenos (por ejemplo, flúor, cloro) y alcóxidos (por ejemplo, metoxi). R^1 puede incluir opcionalmente radicales alquílicos sustituidos con un heteroátomo, esto es, radicales que contienen los átomos nitrógeno (aza-), oxígeno (ceto-, oxa-) o azufre (tia-) en la cadena del radical compuesta de átomos de carbono. En general, en R^1 , por cada 10 átomos de carbono pueden estar presentes no más de tres heteroátomos y sustituyentes no alquílicos, preferiblemente no más de uno, y se debe considerar la presencia de dichos heteroátomos y sustituyentes no alquílicos al aplicar las limitaciones del peso molecular antes mencionadas. En la fórmula general R^1CN , los radicales alifáticos, alicíclicos y arílicos R^1 representativos incluyen pentilo, isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros configuracionales, así como fenilo, bencilo, cumenilo, mesitilo, tolilo, xililo y fenetilo. Los agentes solubilizantes representativos del tipo de nitrilos incluyen, pero sin carácter limitativo, 1-cianopentano, 2,2-dimetil-4-cianopentano, 1-cianohexano, 1-cianoheptano, 1-cianooctano, 1-cianononano, 1-cianododecano, 2-cianododecano, 1-cianoundecano y 1-cianododecano.

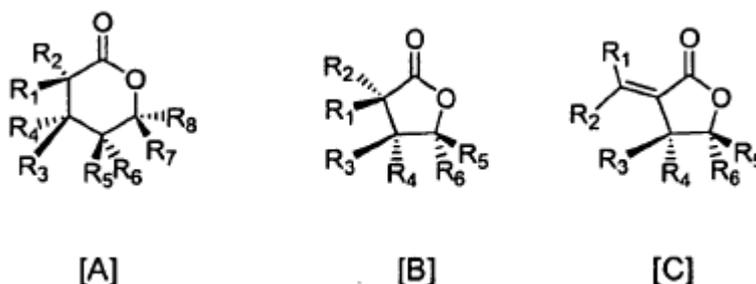
Los agentes solubilizantes clorocarbonos de la presente invención comprenden clorocarbonos representados por la fórmula RCI_x en la que x se selecciona de los números enteros 1 ó 2, R se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos que tienen 1 a 12 átomos de carbono y en los que los citados clorocarbonos tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 unidades de masa atómica. El peso molecular de los citados agentes solubilizantes del tipo de clorocarbonos es preferiblemente de aproximadamente 120 a aproximadamente 150 unidades de masa atómica. En la fórmula RCI_x , los radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos R representativos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros configuracionales.

Los agentes solubilizantes representativos clorocarbonos incluyen, pero sin carácter limitativo, 3-(clorometil)pentano, 3-cloro-3-metilpentano, 1-clorohexano, 1,4-diclorohexano, 1-cloroheptano, 1-clorooctano, 1-clorononano, 1-clorododecano y 1,1,1-triclorododecano.

Los agentes solubilizantes ésteres de la presente invención comprenden ésteres representados por la fórmula general $R^1CO_2R^2$ en la que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de radicales de hidrocarburos alquílicos y arílicos, saturados e insaturados, lineales y cíclicos. Los ésteres preferidos constan esencialmente de los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno y tienen un peso molecular de aproximadamente 80 a aproximadamente 550 unidades de masa atómica.

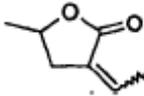
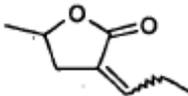
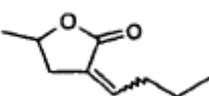
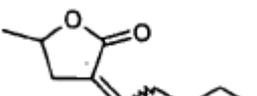
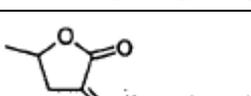
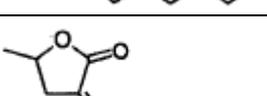
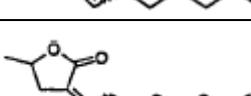
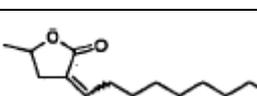
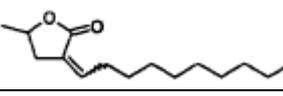
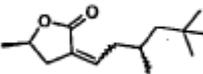
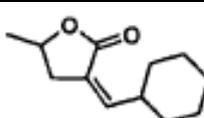
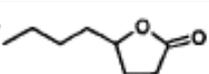
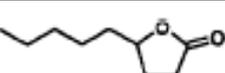
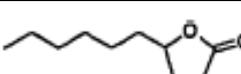
Los ésteres representativos incluyen, pero sin carácter limitativo, $(CH_3)_2CHCH_2OOC(CH_2)_{2-4}OCOCH_2CH(CH_3)_2$ (éster dibásico de butilo), hexanoato de etilo, heptanoato de etilo, propionato de n-butilo, propionato de n-propilo, benzoato de etilo, ftalato de di-n-propilo, benzoato de etoxietilo, carbonato de dipropilo, "Exxate 700" (un acetato de heptilo disponible comercialmente), "Exxate 800" (un acetato de octilo disponible comercialmente), ftalato de dibutilo y acetato de terc-butilo.

Los agentes solubilizantes lactonas de la presente invención comprenden lactonas representadas por las estructuras [A], [B] y [C]:

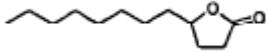
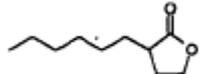
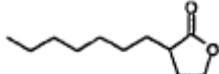
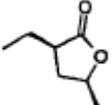
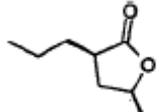
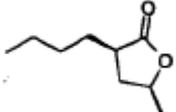
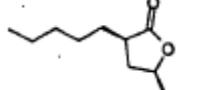
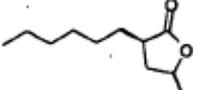
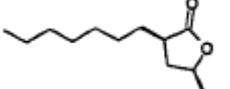
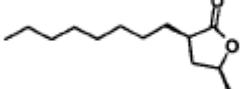
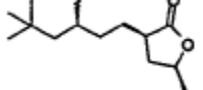
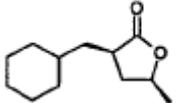
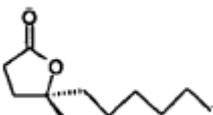


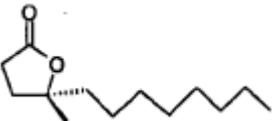
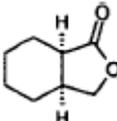
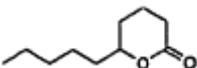
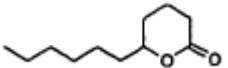
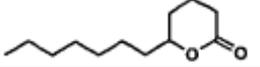
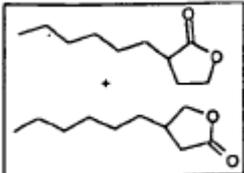
Estas lactonas contienen el grupo funcional $-CO_2-$ en un anillo de seis átomos [A] o preferiblemente de cinco átomos [B], en los que R_1 a R_8 se seleccionan independientemente de hidrógeno o radicales hidrocarbilo saturados e insaturados, lineales, ramificados, cíclicos y bicíclicos. Cada uno de R_1 a R_8 puede estar conectado formando un anillo con otro radical R_1 a R_8 . La lactona puede tener un grupo alquilideno exocíclico, como en la estructura [C], en la que R_1 a R_6 se seleccionan independientemente de hidrógeno o radicales hidrocarbilo saturados e insaturados, lineales, ramificados, cíclicos y bicíclicos. Cada uno de R_1 a R_6 puede estar conectado formando un anillo con otro radical R_1 a R_6 . Los agentes solubilizantes del tipo de lactonas tienen un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 300 unidades de masa atómica, preferiblemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 200 unidades de masa atómica. Los agentes solubilizantes representativos del tipo de lactonas incluyen, pero sin carácter limitativo, los compuestos relacionados en la tabla 6.

Tabla 6

| Aditivo | Estructura molecular | Fórmula molecular | Peso molecular (uma) |
|--|--|--|----------------------|
| (E,Z)-3-etilideno-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₇ H ₁₀ O ₂ | 126 |
| (E,Z)-3-propilideno-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₈ H ₁₂ O ₂ | 140 |
| (E,Z)-3-butilideno-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₉ H ₁₄ O ₂ | 154 |
| (E,Z)-3-pentilideno-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₀ H ₁₆ O ₂ | 168 |
| (E,Z)-3-hexilideno-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₁ H ₁₈ O ₂ | 182 |
| (E,Z)-3-heptilideno-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 196 |
| (E,Z)-3-octilideno-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₃ H ₂₂ O ₂ | 210 |
| (E,Z)-3-nonilideno-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₄ H ₂₄ O ₂ | 224 |
| (E,Z)-3-decilideno-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₅ H ₂₆ O ₂ | 238 |
| (E,Z)-3-(3,5,5-trimetilhexilideno)-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₄ H ₂₄ O ₂ | 224 |
| (E,Z)-ciclohexilimetilideno-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₂ H ₁₈ O ₂ | 194 |
| γ-octalactona |  | C ₈ H ₁₄ O ₂ | 142 |
| γ-nonalactona |  | C ₉ H ₁₆ O ₂ | 156 |
| γ-decalactona |  | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170 |
| γ-undecalactona |  | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | 184 |

ES 2 429 567 T3

| Aditivo | Estructura molecular | Fórmula molecular | Peso molecular (uma) |
|---|--|--|----------------------|
| γ-dodecalactona |  | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | 198 |
| 3-hexildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170 |
| 3-heptildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | 184 |
| cis-3-etil-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₇ H ₁₂ O ₂ | 128 |
| cis-(3-propil-5-metil)dihidrofuran-2-ona |  | C ₈ H ₁₄ O ₂ | 142 |
| Cis-3-(3-butil-5-metil)dihidrofuran-2-ona |  | C ₉ H ₁₆ O ₂ | 156 |
| cis-(3-pentil-5-metil)dihidrofuran-2-ona |  | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170 |
| cis-hexil-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | 184 |
| cis-3-heptil-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | 198 |
| cis-3-octil-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ | 212 |
| cis(3-(3,5,5-trimetilhexil)-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ | 226 |
| cis-3-ciclohexilmetil-5-metildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 196 |
| 5-metil-5-hexildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | 184 |

| Aditivo | Estructura molecular | Fórmula molecular | Peso molecular (uma) |
|---|---|--|----------------------|
| 5-metil-5-octildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ | 212 |
| Hexahidroisobenzofuran-1-ona |  | C ₈ H ₁₂ O ₂ | 140 |
| δ-decalactona |  | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170 |
| δ-undecalactona |  | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | 184 |
| δ-dodecalactona |  | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | 198 |
| Mezcla de 4-hexildihidrofuran-2-ona y 3-hexildihidrofuran-2-ona |  | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170 |

Los agentes solubilizantes lactonas tienen generalmente una viscosidad cinemática menor que aproximadamente 7 centistokes a 40°C. Por ejemplo, la γ-undecalactona tiene una viscosidad cinemática de 5,4 centistokes y la cis-(3-hexil-5-metil)diidrofuran-2-ona tiene una viscosidad cinemática de 4,5 centistokes, ambas a 40°C. Los agentes solubilizantes del tipo de lactonas se pueden adquirir comercialmente o se pueden preparar por métodos descritos en el documento US 2006/030719.

5

Los agentes solubilizantes aril éteres de la presente invención comprenden aril éteres representados por la fórmula R¹OR² en la que R¹ se selecciona de radicales de hidrocarburos arílicos que tienen 6 a 12 átomos de carbono, R² se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos que tienen 1 a 4 átomos de carbono y en los que los citados aril éteres tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 150 unidades de masa atómica. Radicales arílicos R¹ representativos de la fórmula general R¹OR² incluyen fenilo, bifenilo, cumenilo, mesitilo, toliilo, xililo, naftilo y piridilo. Radicales de hidrocarburos alifáticos R² representativos de la fórmula general R¹OR² incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo. Agentes solubilizantes representativos del tipo de éteres aromáticos incluyen, pero sin carácter limitativo, metil fenil éter (anisol), 1,3-dimetiloxibenceno, etil fenil éter y butil fenil éter.

10

Los agentes solubilizantes fluoroéteres de la presente invención comprenden los representados por la fórmula general R¹OCF₂CF₂H en la que R¹ se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 átomos de carbono, preferiblemente radicales alquílicos saturados lineales primarios. Agentes solubilizantes representativos del tipo de fluoroéteres incluyen, pero sin carácter limitativo, C₈H₁₇OCF₂CF₂H o C₆H₁₃OCF₂CF₂H. Se debe indicar que si el refrigerante es un fluoroéter, el agente solubilizante puede no ser el mismo fluoroéter.

15

20

Los agentes solubilizantes fluoroéteres pueden comprender además éteres derivados de fluoroolefinas y polioles. Las fluoroolefinas pueden ser del tipo de CF₂=CXY en la que X es hidrógeno, cloro o flúor e Y es cloro, flúor, CF₃ u OR_f en el que R_f es CF₃, C₂F₅ o C₃F₇. Fluoroolefinas representativas son tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, hexafluoropropileno y perfluorometil vinil éter. Los polioles pueden ser lineales o ramificados. Los polioles lineales pueden ser del tipo HOCH₂(CHOH)_x(CRR')_yCH₂OH en el que R y R' son hidrógeno, CH₃ o C₂H₅, x es un número entero de 0 a 4 e y es un número entero de 0 a 4. Los polioles ramificados pueden ser del tipo C(OH)_t(R)_u(CH₂OH)_v [(CH₂)_mCH₂OH]_w en el que R puede ser hidrógeno, CH₃ o C₂H₅, m es un número entero de 0 a 3, t y u pueden ser 0 ó 1, v y w son números enteros de 0 a 4 y t + u + w = 4. Polioles representativos son trimetilolpropano, pentaeritritol, butanodiol y etilenglicol.

25

Los agentes solubilizantes 1,1,1-trifluoroalcanos de la presente invención comprenden 1,1,1-trifluoroalcanos representados por la fórmula general CF₃R¹ en la que R¹ se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos y

30

alicíclicos que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 átomos de carbono, preferiblemente radicales alquílicos saturados lineales primarios. Agentes solubilizantes representativos del tipo de 1,1,1-trifluoroalcanos incluyen, pero sin carácter limitativo, 1,1,1-trifluorohexano y 1,1,1,-trifluorododecano.

5 Los agentes solubilizantes de la presente invención pueden estar presentes en forma de un solo compuesto o pueden estar presentes en forma de mezcla de más de un agente solubilizante. Las mezclas de agentes solubilizantes pueden contener dos agentes solubilizantes de la misma clase de compuestos, como dos lactonas, o dos agentes solubilizantes de dos clases diferentes, como una lactona y un polioxialquilenglicol éter.

10 En las presentes composiciones que comprenden un refrigerante y un colorante fluorescente UV o que comprenden un fluido de transferencia de calor y un colorante fluorescente UV, aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso de la composición, preferiblemente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5 en peso de la composición y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,25 por ciento en peso de la composición es colorante UV.

15 La solubilidad de estos colorantes fluorescentes UV en las composiciones de refrigerante o fluido de transferencia de calor puede ser baja. Por lo tanto, los métodos para introducir estos colorantes en el aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor son difíciles y costosos y requieren mucho tiempo. El documento US-RE-36.951 describe un método que utiliza un polvo seco, gránulo sólido o suspensión de colorante que se puede introducir en un componente del aparato de refrigeración o acondicionamiento de aire. Cuando se hace circular refrigerante y lubricante por el aparato, el colorante se disuelve o dispersa y pasa por el aparato. En la bibliografía se describen otros numerosos métodos para introducir colorante en un aparato de refrigeración o acondicionamiento de
20 aire.

Idealmente, el colorante fluorescente UV se puede disolver en el refrigerante por lo que no se requiere un método especial para introducirlo en el aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor. La presente invención se refiere a composiciones que incluyen colorante fluorescente UV que puede ser introducido en el sistema disuelto en el refrigerante o combinado con un agente solubilizante. Las composiciones de la invención permiten el almacenamiento y transporte de refrigerante y fluido de transferencia de calor que contienen colorante incluso a temperaturas bajas, manteniendo el colorante en solución.
25

En las presentes composiciones que comprenden refrigerante, colorante fluorescente UV y agente solubilizante, o que comprenden fluido de transferencia de calor, colorante fluorescente UV y agente solubilizante, aproximadamente 1 a aproximadamente 50 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 por ciento en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento en peso de la composición combinada es agente solubilizante en el refrigerante o fluido de transferencia de calor. En las composiciones de la presente invención, en el refrigerante o fluido de transferencia de calor el colorante fluorescente UV está presente a una concentración de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5 por ciento en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,25 por ciento en peso.
30
35

Ciertos agentes solubilizantes, como las cetonas, pueden tener un olor desagradable, que puede ser enmascarado por adición de una fragancia o agente de enmascaramiento del olor. Ejemplos típicos de fragancias o agentes de enmascaramiento del olor incluyen Evergreen, limón fresco, cereza, canela, menta, floral o cáscara de naranja, disponibles todos ellos comercialmente, así como d-limoneno y pineno. Dichos agentes de enmascaramiento del olor se pueden usar a concentraciones de aproximadamente 0,001 hasta tanto como aproximadamente 15% en peso, basado en el peso combinado de agente de enmascaramiento del olor y agente solubilizante.
40

La presente invención se refiere además a un método de usar las composiciones de refrigerante o fluido de transferencia de calor que comprenden colorante fluorescente ultravioleta para detectar fugas en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor. La presencia del colorante en la composición permite la detección de refrigerante que fuga en el aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor. La detección de fugas ayuda también a tratar, resolver y/o prevenir funcionamiento no eficiente del aparato o sistema o fallo del equipo. La detección de fugas ayuda también a mantener los productos químicos usados durante el funcionamiento del aparato.
45

El método comprende proporcionar la composición que comprende refrigerante y colorante fluorescente ultravioleta o que comprende fluido de transferencia de calor y colorante fluorescente ultravioleta, como los descritos en la presente memoria, y opcionalmente un agente solubilizante como el descrito en la presente memoria, a un aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor y emplear un medio adecuado para detectar el refrigerante que contiene colorante fluorescente ultravioleta. Medios adecuados para detectar el colorante incluyen, pero sin carácter limitativo, lámparas ultravioletas, denominadas frecuentemente "luz negra" o "luz azul". Dichas lámparas ultravioletas se pueden adquirir comercialmente de numerosos suministradores y están diseñadas específicamente para detectar colorantes fluorescentes ultravioletas. Una vez introducida la composición que contiene colorante fluorescente ultravioleta en el aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor y se la haya permitido circular por el sistema, se puede localizar un punto de fuga o la proximidad de un punto
50
55

de fuga dirigiendo la citada lámpara ultravioleta sobre el aparato y observando la fluorescencia del colorante en la proximidad de cualquier punto de fuga.

5 La refrigeración mecánica es fundamentalmente una aplicación de la Termodinámica en la que un medio de refrigeración, como un refrigerante, experimenta un ciclo tal que puede ser recuperado para su reutilización. Los ciclos usados comúnmente incluyen compresión de vapor, absorción, chorro de vapor de agua o eyector de vapor de agua, y aire.

10 Los sistemas de refrigeración por compresión de vapor incluyen un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión. Un ciclo de compresión de vapor reutiliza refrigerante en varias etapas produciendo un efecto de enfriamiento en una etapa y un efecto de calentamiento en una etapa diferente. El ciclo se puede describir simplemente de la manera siguiente. En un evaporador entra refrigerante líquido a través de un dispositivo de expansión y el refrigerante líquido hierve en el evaporador a una temperatura baja formando un gas y produciendo enfriamiento. El gas de baja presión entra en un compresor donde es comprimido aumentando su presión y temperatura. El refrigerante gaseoso de mayor presión (comprimido) entra en el condensador donde el refrigerante se condensa y descarga su calor al medio ambiente. El refrigerante retorna al dispositivo de expansión a través del cual el líquido se expande desde el nivel de mayor presión existente en el condensador hasta el nivel de baja presión existente en el evaporador, repitiéndose así el ciclo.

20 Hay diversos tipos de compresores que se pueden usar en aplicaciones de refrigeración. Los compresores se pueden clasificar en general en alternativos, rotativos, de chorro, centrífugos, de espiral, de hélice o de flujo axial, dependiendo de los medios mecánicos para comprimir el fluido, o de desplazamiento positivo (por ejemplo, alternativo, de espiral o de hélice) o dinámicos (por ejemplo, centrífugos o de chorro), dependiendo de cómo actúan los elementos mecánicos sobre el fluido que se ha comprimir.

Las composiciones de la presente invención que comprenden fluoroolefinas se pueden usar en cualquiera de los tipos de compresores antes mencionados. La elección del refrigerante para un compresor dado dependerá de muchos factores incluidos, por ejemplo, los requisitos de punto de ebullición y presión de vapor.

25 En los procesos de la presente invención se pueden usar compresores dinámicos o de desplazamiento positivo. Un compresor de tipo centrífugo es un tipo preferido de equipo para algunas de las composiciones refrigerantes que comprenden por lo menos una poliolefina.

30 Un compresor centrífugo usa elementos giratorios para acelerar radialmente al refrigerante e incluye típicamente un rodete y un difusor alojados en una carcasa. Los compresores centrífugos toman usualmente fluido en un ojo del rodete o entrada central de un rodete de circulación, y lo acelera radialmente hacia fuera. Se produce un aumento de la presión estática en el rodete pero la mayor parte del aumento de la presión se produce en la sección del difusor de la carcasa, donde la velocidad se convierte en presión estática. Cada conjunto de rodete-difusor es una etapa del compresor. Se construyen compresores centrífugos con 1 a 12 o más etapas, dependiendo de la presión final deseada y del volumen de refrigerante que se ha de manejar.

35 La relación de presión, o relación de compresión, de un compresor es la relación de la presión absoluta de descarga a la presión absoluta de entrada. La presión aportada por un compresor centrífugo es prácticamente constante en un intervalo relativamente amplio de capacidades.

40 Los compresores de desplazamiento positivo impulsan vapor a una cámara y la cámara disminuye de volumen para comprimir al vapor. Después de ser comprimido, el vapor es forzado desde la cámara por disminuir más el volumen de la cámara hasta cero o casi cero. Un compresor de desplazamiento positivo puede proporcionar una presión que está limitada sólo por la eficiencia volumétrica y la resistencia de los componentes a soportar la presión.

Al contrario que un compresor de desplazamiento positivo, un compresor centrífugo depende totalmente de la fuerza centrífuga del rodete a alta velocidad para comprimir el vapor que pasa a través del rodete. No hay desplazamiento positivo sino una compresión denominada dinámica.

45 La presión que puede proporcionar un compresor centrífugo depende de la velocidad circunferencial del rodete. Velocidad circunferencial es la velocidad del rodete medida en su extremo y está relacionada con el diámetro del rodete y sus revoluciones por minuto. La capacidad de un compresor centrífugo se determina por el tamaño de las pasadas a través del rodete. Esto hace que el tamaño del compresor dependa más de la presión requerida que de la capacidad.

50 Debido a su funcionamiento a alta velocidad, un compresor centrífugo es fundamentalmente una máquina de volumen grande y presión baja. Un compresor centrífugo trabaja mejor con un refrigerante de baja presión, como triclorofluorometano (CFC-11) o 1,2,2-triclorotrifluorometano (CFC-113). Algunos de los fluidos refrigerantes de baja presión de la presente invención pueden ser adecuados como sustituciones gota a gota por CFC-113 en equipos centrífugos existentes.

55 Los compresores centrífugos grandes funcionan típicamente a una velocidad de 3.000 a 7.000 revoluciones por minuto (rpm). Los compresores centrífugos de turbina pequeña (minicompresores centrífugos) están diseñados para

velocidades altas, de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 70.000 rpm, y tienen tamaños pequeños de rodete, típicamente menores que 0,15 metros.

En un compresor centrífugo se puede usar un rodete de varas etapas para mejorar la eficiencia del compresor y requerir así menos energía durante su uso. En el caso de un sistema de dos etapas, en funcionamiento, la descarga del rodete de la primera etapa va a la aspiración del segundo rodete. Ambos rodetes pueden funcionar usando un solo eje. Cada etapa puede proporcionar una relación de compresión de aproximadamente 4 a 1, esto es, la presión absoluta de descarga puede ser cuatro veces la presión absoluta de aspiración. En las patentes de Estados Unidos 5.065.990 y 5.363.674 se describen algunos ejemplos de sistemas de compresores centrífugos de dos etapas, particularmente para aplicaciones del automóvil.

La presente descripción se refiere además a un método para producir calentamiento o enfriamiento en un aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor, comprendiendo el citado método introducir una composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor en el citado aparato que tiene (a) un compresor centrífugo, (b) un compresor centrífugo de varias etapas o (c) un cambiador de calor de una sola placa/un solo paso, en el que la citada composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor comprende por lo menos una fluoroolefina de fórmula E- o Z-R¹CH=CHR² en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C₁ a C₆.

El método para producir calentamiento o enfriamiento se puede usar en acondicionamiento fijo de aire, bombas de calor o sistemas móviles de refrigeración y acondicionamiento de aire. Las aplicaciones de acondicionamiento fijo de aire y bombas de calor incluyen sistemas comerciales de ventana, sin conductos, con conductos y terminales compactos, incluidos compactos de techo. Las aplicaciones de refrigeración incluyen refrigerados y congeladores domésticos, máquinas de hielo, enfriadores y congeladores compactos autónomos, enfriadores y congeladores móviles y sistemas de refrigeración de transportes.

Las composiciones de la presente invención se pueden usar adicionalmente en sistemas de acondicionamiento de aire, calentamiento y refrigeración que emplean cambiadores de calor de aletas y tubos, cambiadores de calor de microcanales y cambiadores de calor de placas y tubos, verticales u horizontales, de un solo paso.

Los cambiadores de calor convencionales de microcanales pueden no ser ideales para las composiciones de refrigerantes de baja presión de la presente invención. Las bajas presiones operativas y densidades originan velocidades de circulación altas y pérdidas por rozamiento altas en todos los componentes. En estos casos, se puede modificar el diseño del evaporador. En lugar de varias carcasa de microcanales conectadas en serie (con respecto al recorrido del refrigerante) se puede usar una disposición de cambiador de calor de una sola carcasa/un solo paso. Por lo tanto, un cambiador de calor preferido para las composiciones de refrigerantes o fluidos de transferencia de calor de la presente invención es un cambiador de una sola carcasa/un solo paso.

La presente invención se refiere además a un proceso para producir enfriamiento, que comprende evaporar las composiciones de fluoroolefinas de la presente invención en la proximidad de un cuerpo que ha de ser enfriado y condensar después las citadas composiciones.

La presente invención se refiere además a un proceso para producir calor, que comprende condensar las composiciones de fluoroolefinas de la presente invención en la proximidad de un cuerpo que ha de ser calentado y evaporar después las citadas composiciones.

La presente invención se refiere además a un proceso para producir enfriamiento, que comprende comprimir en un compresor centrífugo una composición que comprende por lo menos una fluoroolefina, condensar la citada composición y evaporar después la citada composición en la proximidad de un cuerpo que ha de ser enfriado. Adicionalmente, el compresor centrífugo del método de la invención puede ser un compresor centrífugo de varias etapas y preferiblemente un compresor centrífugo de 2 etapas.

La presente invención se refiere además a un proceso para producir enfriamiento en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, en el que los citados aparatos comprenden por lo menos un cambiador de una sola carcasa/un solo paso, comprendiendo el citado proceso condensar una composición de la presente invención y evaporar después la citada composición en la proximidad de un cuerpo que ha de ser enfriado.

Las composiciones de la presente invención son particularmente útiles en compresores centrífugos de turbina pequeña (microcompresores centrífugos), que se pueden usar en acondicionamiento de aire autónomos y de ventana, bombas de calor y refrigeración de transportes, así como en otras aplicaciones. Estos microcompresores centrífugos de alta eficiencia pueden ser accionados por un motor eléctrico y, por lo tanto, pueden funcionar independientemente de la velocidad de la máquina. Una velocidad constante del compresor permite que el sistema proporcione una capacidad de enfriamiento relativamente constante a todas las velocidades de la máquina. Esto proporciona una oportunidad de mejoras de la eficiencia, especialmente a velocidades más altas de la máquina, en comparación con un sistema convencional de acondicionamiento de aire de automóviles con R-134a. Cuando se tiene en cuenta el funcionamiento cíclico de sistemas convencionales a altas velocidades de accionamiento, la ventaja de estos sistemas de baja presión es aún mayor.

- Alternativamente, en lugar de usar energía eléctrica, el minicompresor centrífugo puede ser accionado por una turbina accionada por gas de salida de una máquina o por un conjunto relacionado de accionamiento por engranajes con accionamiento relacionado por correa. La energía eléctrica disponible en diseños actuales de automóviles es aproximadamente 14 voltios pero el nuevo minicompresor centrífugo requiere una energía eléctrica de aproximadamente 50 voltios. Por lo tanto, sería ventajoso usar una fuente alternativa de energía. En el documento WO 2006/094304 se describe un aparato de refrigeración o un aparato de acondicionamiento de aire accionado por una turbina accionada por gas de escape de una máquina. En el documento WO 2006/102492 se describe un aparato de refrigeración o un aparato de acondicionamiento de aire accionado por un conjunto accionado con transmisión por engranajes.
- La presente invención se refiere además a un proceso para producir enfriamiento, que comprende comprimir una composición de la presente invención en un minicompresor centrífugo accionado por una turbina accionada por gas de escape de una máquina, condensar la citada composición y evaporar después la citada composición en la proximidad de un cuerpo que ha de ser enfriado.
- La presente invención se refiere además a un proceso para producir enfriamiento, que comprende comprimir una composición de la presente invención en un minicompresor centrífugo y evaporar después la citada composición en la proximidad de un cuerpo que ha de ser enfriado.
- La presente invención se refiere a un proceso para producir enfriamiento en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, en el que los citados aparatos comprenden por lo menos un cambiador de calor de una sola carcasa/un solo paso, comprendiendo el citado proceso comprimir una composición de la presente invención en un compresor centrífugo, condensar la citada composición y evaporar después la citada composición en la proximidad de un cuerpo que ha de ser enfriado.
- La presente invención se refiere además a un método para reemplazar o sustituir una composición refrigerante que tiene un GWP de aproximadamente 150 o más o un refrigerante que tiene un GWP alto por una composición que tenga un GWP menor. Un método comprende proporcionar una composición que comprende por lo menos una fluoroolefina de la presente invención como sustitutiva. En otra realización de la presente invención, la composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor de la presente invención, que tiene un GWP menor que la composición que ha de ser sustituida o reemplazada, se introduce en el aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor. En algunos casos, puede ser necesario eliminar del citado aparato el refrigerante de GWP alto presente en el aparato antes de introducir las composiciones de GWP menor. En otros casos, las composiciones de fluoroolefinas de la presente invención se pueden introducir en el aparato cuando esté presente el refrigerante de GWP alto.
- El potencial de calentamiento global (GWP) es un índice para estimar la contribución relativa de calentamiento global debido a emisión a la atmósfera de un kilogramo de un gas particular de invernadero en comparación con la emisión de un kilogramo de dióxido de carbono. El GWP puede ser calculado para diferentes horizontes temporales que muestran el efecto de la duración de un gas dado en la atmósfera. El GWP para un horizonte temporal de 100 años es el valor de referencia usado comúnmente.
- Un refrigerante de GWP alto puede ser cualquier compuesto capaz de funcionar como refrigerante o fluido de transferencia de calor y que tenga un GWP en el horizonte temporal de 100 años de aproximadamente 1.000 o más, alternativamente de 500 o más, de 100 o más o de 50 o más. Los refrigerantes y fluidos de transferencia de calor que se necesitan sustituir, basándose en cálculos de GWP publicados por el Comité Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) incluyen, pero sin carácter limitativo, HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano).
- La presente invención proporciona composiciones que tienen un potencial cero o bajo de destrucción del ozono y un potencial de calentamiento global (GWP) bajo. Las fluoroolefinas de la presente invención o mezclas de fluoroolefinas de la presente invención con otros refrigerantes tienen potenciales de calentamiento global menores que muchos hidrofluorocarbonos usados actualmente como refrigerantes. Típicamente, se supone que las fluoroolefinas de la presente invención tienen un GWP menor que aproximadamente 25. Un aspecto de la presente invención es proporcionar un refrigerante con un potencial de calentamiento global menor que 1.000, menor que 500, menor que 150, menor que 100 o menor que 50. Otro aspecto de la presente invención es reducir el GWP neto de mezclas de refrigerantes por adición de fluoroolefinas a las citadas mezclas.
- La presente invención se refiere además a un método para bajar el GWP de un refrigerante o fluido de transferencia de calor, comprendiendo el citado método combinar el citado refrigerante o fluido de transferencia de calor con por lo menos una fluoroolefina de la presente invención. En otra realización, el método para bajar el potencial de calentamiento global comprende combinar la citada primera composición con una composición que comprende por lo menos una fluoroolefina para producir una segunda composición adecuada para ser usada como refrigerante o fluido de transferencia de calor, en el que la citada segunda composición tiene un potencial de calentamiento global menor que la citada primera composición. Se puede determinar que el GWP de una mezcla o combinación de compuestos puede ser calculado como media ponderal del GWP de cada uno de los compuestos puros.

La presente invención se refiere además a un método de usar la composición de la presente invención que comprende por lo menos una fluoroolefina para bajar el potencial de calentamiento global de una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor, comprendiendo el citado método combinar la citada composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor con la composición de la presente invención que comprende por lo menos una fluoroolefina, para producir una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor que tiene un potencial de calentamiento global menor que la citada composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor.

La presente invención se refiere además a un método para reducir el GWP de una composición original de un refrigerante o fluido de transferencia de calor en un aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor, en el que el citado refrigerante o fluido de transferencia de calor tiene un GWP de aproximadamente 150 o más, comprendiendo el citado método introducir una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor de la presente invención con un GWP menor en el citado aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor.

El presente método para reducir el GWP de un refrigerante original puede comprender además eliminar del citado aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor la composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor antes de introducir un segundo refrigerante o fluido de transferencia de calor con menor GWP.

La presente invención se refiere además a un método para reemplazar una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor por una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor, que comprende proporcionar una composición de la presente invención como segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor. El refrigerante original puede ser cualquier refrigerante usado en un aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor y que necesite ser reemplazado.

El refrigerante o fluido de transferencia de calor original que necesita ser reemplazado puede ser cualquiera de los refrigerantes hidrofluorocarbonos, refrigerantes clorofluorocarbonos, refrigerantes hidroclorofluorocarbonos, refrigerantes fluoroéteres o mezclas de compuestos refrigerantes.

Los refrigerantes hidrofluorocarbonos de la presente invención que puedan necesitar ser reemplazados incluyen, pero sin carácter limitativo, CHF₃ (HFC-23), CH₂F₂ (HFC-32), CH₃F (HFC-41), CHF₂CHF₂ (HFC-134), CH₂FCF₃ (HFC-134a), CHF₂H₂F (HFC-143), CF₃CH₃F (HFC-143a), CHF₂CH₃ (HFC-152a), CH₂FCH₃ (HFC-161), CHF₂CF₂CF₃ (HFC-227ca), CF₃CFHCF₃ (HFC-227ea), CHF₂CF₂CHF₂ (HFC-236ca), CH₂FCF₂CF₃ (HFC-236cb), CHF₂CHF₂CF₃ (HFC-236ea), CF₃CH₂CF₃ (HFC-236fa), CH₂FCF₂CHF₂ (HFC-245cb), CHF₂CCHF₂CF₃ (HFC-245ea), CH₂FCHF₂CF₃ (HFC-245eb), CHF₂CH₂CF₃ (HFC-245fa), CH₂FCF₂CH₂F (HFC-254ca), CH₃CF₂CHF₂ (HFC-245cb), CH₂FCHF₂CF₃ (HFC-254ea), CH₃CHF₂CF₃ (HFC-254eb), CHF₂CH₂CHF₂ (HFC-254fa), CH₂FCF₃ (HFC-134a), CHF₂H₂F (HFC-143), CF₃CH₃F (HFC-143a), CHF₂CH₃ (HFC-152a), CH₂FCH₃ (HFC-161), CH₂FCH₂CF₃ (HFC-254fb), CF₃CH₂CH₃ (HFC-263fb), CH₃CF₂CH₂F (HFC-263ca), CH₃CF₂CH₃ (HFC-72ca), CH₃CHFCH₂F (HFC-272ea), CH₂FCH₂CH₂F (HFC-272fa), CH₃CH₂CF₂H (HFC-272fb), CH₃CHFCH₃ (HFC-81ea), CH₃CH₂CH₂F (HFC-281fa), CHF₂CF₂CF₂CF₂H (HFC-338pcc), CH₃CH₂CF₂CH₃ (HFC-365mfc) y CF₃CHFCHCF₂CF₃ (HFC-43-10mee). Estos refrigerantes hidrofluorocarbonos se pueden adquirir comercialmente o se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica.

Los refrigerantes hidrofluorocarbonos de la presente invención pueden comprender además composiciones azeotrópicas, similares a azeotrópicas y no azeotrópicas, incluidas HFC-125/HFC-143a/HFC-134a (conocida como R404 o R404A por la designación ASHRAE), HFC-32/HFC-125/HFC-134a (conocida como R407, R407A, R407B o R407C por la designación ASHRAE), HFC-32/HFC-125 (R410 o R410A) y HFC-125/HFC-134a (conocida como R507 o R507A por la designación ASHRAE), R41-3A (una mezcla de R134a/R218/isobutano), R423A (una mezcla de R124a/R227ea), R507A (una mezcla de R125/R143a) y otras.

Los refrigerantes clorofluorocarbonos de la presente invención que puedan necesitar ser reemplazados incluyen R22 (CHF₂Cl), R123 (CHCl₂CF₃), R124 (CHClCF₃), R502 [que es una mezcla de CFC-115 (CClF₂CF₃) y R22], R503 [que es una mezcla de R23/R13 (CClF₃)] y otros.

Los refrigerantes hidroclorofluorocarbonos de la presente invención que puedan necesitar ser reemplazados incluyen R12 (CF₂Cl₂), R11 (CCl₃F), R113 (CCl₂FCClF₂), R114 (CF₂ClCF₂Cl), R401A o R401B [que son mezclas de R22/R152a/R124], R408A (una mezcla de R22/R125/R143a) y otros.

Los refrigerantes fluoroéteres de la presente invención que pueden necesitar ser reemplazados pueden comprender compuestos similares a hidrofluorocarbonos que contienen también por lo menos un átomo de oxígeno de un grupo éter. Los refrigerantes fluoroéteres incluyen, pero sin carácter limitativo, C₄F₉OCH₃ y C₄F₉OC₂H₅. (ambos disponibles comercialmente).

Las composiciones originales de refrigerantes o fluidos de transferencia de calor de la presente composición que pueden necesitar ser reemplazadas pueden comprender además opcionalmente combinaciones de refrigerantes que contienen hasta 10 por ciento en peso de dimetil éter o por lo menos un hidrocarburo C₃ a C₅, por ejemplo, propano, propileno, ciclopropano, n-butano, isobutano, n-pentano, ciclopentano y neopentano (2,2-dimetilpropano). Ejemplos de refrigerantes que contienen dichos hidrocarburos C₃ a C₅ son composiciones azeotrópicas de HCFC-22/HFC-

5 125/propano (conocida como R402 o R402A y R402B por la designación ASHRAE), HCFC-22/octafluoropropano/propano (conocida como R403 o R403A y R403B por la designación ASHRAE), octafluoropropano/HFC-134a/isobutano (conocida como R413 o R413A por la designación ASHRAE), HCFC-22/HCFC.124/HCFC-142b/isobutano (conocida como R414 o R414A y R414B por la designación ASHRAE), HFC-134a/HCFC-124/n-butano (conocida como R416 o R416A por la designación ASHRAE), HFC-125/HFC-134a/n-butano (conocida como R417 o R417A por la designación ASHRAE), HFC-125/HFC-134a/dimetil éter (conocida como R419 o R419A por la designación ASHRAE) y HFC-125/HFC-134a (conocida como R422, R422A, R422B o R422D) por la designación ASHRAE).

10 La presente invención se refiere además a un método para reemplazar una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor, siendo la citada composición original R113 (CFC-113, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$), en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, en el que el citado método comprende sustituir una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno (F13E) y 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno (F22E).

15 La presente invención se refiere además a un método de reemplazar una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor, siendo la citada composición original R43-10mee (HFC-43-10mee), 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano, $\text{CF}_3\text{CHFCHCF}_2\text{CF}_3$, en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, en el que el citado método comprende sustituir una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno (F13E) y 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno (F22E).

20 La presente invención se refiere además a un método para reemplazar una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor, siendo la citada composición original $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ (perfluorobutil metil éter), en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, en el que el citado método comprende sustituir una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno (F13E) y 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno (F22E).

25 La presente invención se refiere además a un método para reemplazar una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor, siendo la citada composición original R365mfc (HFC-365mfc, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$), en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, en el que el citado método comprende sustituir una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno (F13E) y 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno (F22E).

30 La presente invención se refiere además a un método para reemplazar una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor, siendo la citada composición original R11 (CFC-11, triclorofluorometano, CFCl_3), en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, en el que el citado método comprende sustituir una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (F11E) y 1,1,1,4,4,5,5-octafluoro-2-penteno (F12E).

35 La presente invención se refiere además a un método para reemplazar una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor, siendo la citada composición original R123 (HCFC-123, 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano, CF_3CHCl_2), en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, en el que el citado método comprende sustituir una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (F11E) y 1,1,1,4,4,5,5-octafluoro-2-penteno (F12E).

40 La presente invención se refiere además a un método para reemplazar una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor, siendo la citada composición original R245fa (HFC-245fa, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$), en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, en el que el citado método comprende sustituir una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (F11E).

45 En todos los métodos antes descritos para reemplazar refrigerantes, las fluoroolefinas se pueden usar para reemplazar refrigerante en equipos existentes. Adicionalmente, las fluoroolefinas se pueden usar para reemplazar refrigerante en equipos existentes diseñados para usar el citado refrigerante sin necesidad de cambiar o reemplazar el lubricante.

50 La presente invención se refiere a un método para reducir el riesgo de incendio en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, comprendiendo el citado método introducir una composición de la presente invención en el citado aparato refrigerante o aparato de acondicionamiento de aire.

El refrigerante que puede fugar de un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor es un problema importante cuando se considera la inflamabilidad. Si se produce una fuga en un aparato de refrigeración o aparato de acondicionamiento de aire, del sistema se pueden desprender refrigerante y potencialmente una cantidad pequeña de lubricante. Si el material fugado contacta con una fuente de ignición, se puede originar un incendio. Riesgo de incendio significa la probabilidad de que se produzca un incendio en o en la proximidad de un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor. La reducción del riesgo de incendio en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor se puede conseguir usando un refrigerante o fluido de transferencia de calor que no se considera inflamable, determinado y definido por las normas y métodos descritos anteriormente en la presente memoria. Adicionalmente, las fluoroolefinas no inflamables de la presente invención se pueden añadir en el aparato a un refrigerante o fluido de transferencia de calor inflamable, al mismo tiempo o antes de su adición al aparato. Las fluoroolefinas no inflamables de la presente invención reducen la probabilidad de incendio en el caso de una fuga y/o reduce el grado de riesgo de incendio por reducir la temperatura o tamaño de cualquier llama producida.

La presente invención se refiere además a un método para reducir el riesgo de incendio en o en la proximidad de un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, comprendiendo el citado método combinar por lo menos una fluoroolefina no inflamable con un refrigerante inflamable e introducir la combinación en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor.

La presente invención se refiere además a un método para reducir el riesgo de incendio en o en la proximidad de un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, comprendiendo el citado método combinar por lo menos una fluoroolefina no inflamable con un lubricante e introducir la combinación en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor que comprenden refrigerante inflamable.

La presente invención se refiere además a un método para reducir el riesgo de incendio en o en la proximidad de un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, comprendiendo el citado método introducir por lo menos una fluoroolefina en los citados aparatos.

La presente invención se refiere además a un método de usar un refrigerante inflamable en un aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o aparato de bomba de calor, comprendiendo el citado método combinar el citado refrigerante inflamable con por lo menos una fluoroolefina.

La presente invención se refiere además a un método para reducir la inflamabilidad de un refrigerante o fluido de transferencia de calor inflamable, comprendiendo el citado método combinar el refrigerante inflamable con por lo menos una fluoroolefina.

La presente invención se refiere además a un proceso para la transferencia de calor desde una fuente de calor a un disipador de calor, en el que las composiciones de la presente invención actúan como fluidos de transferencia de calor. El citado proceso de transferencia de calor comprende transportar las composiciones de la presente invención desde una fuente de calor a un disipador de calor.

Se utilizan fluidos de transferencia de calor para transferir, trasladar o eliminar calor de un espacio, posición, objeto o cuerpo a otro espacio, posición, objeto o cuerpo diferente por radiación, conducción o convección. El fluido de transferencia de calor puede funcionar como refrigerante secundario por proporcionar medios de transferir enfriamiento (o calentamiento) desde un sistema distante de refrigeración (o calentamiento). En algunos sistemas, el fluido de transferencia de calor puede permanecer en estado invariable durante todo el proceso de transferencia (esto es, no se evapora ni condensa). Alternativamente, el proceso de enfriamiento por evaporación puede utilizar también fluidos de transferencia de calor.

“Fuente de calor” se puede definir como cualquier espacio, posición, objeto o cuerpo desde el que es deseable transferir, trasladar o eliminar calor. Ejemplos de fuentes de calor pueden ser espacios (abiertos o cerrados) que requieren refrigeración o enfriamiento, como refrigeradores o congeladores de supermercados, espacios de edificios que requieran acondicionamiento de aire o el compartimento de pasajeros de un automóvil que requiera acondicionamiento de aire. “Disipador de calor” se puede definir como cualquier espacio, posición, objeto o cuerpo capaz de absorber calor. Un sistema de refrigeración por compresión de vapor es un ejemplo de dicho disipador de calor.

50 Ejemplos

Ejemplo 1

Datos funcionales

La tabla 7 muestra datos funcionales de refrigeración, como presión en el evaporador y en el condensador, temperatura de descarga, eficiencia energética y capacidad de fluoroolefinas de la presente invención comparadas con CFC-113, HFC-43-10mee C₄F₉OCH₃ y otras fluoroolefinas seleccionadas. Los datos se basan en las siguientes condiciones.

ES 2 429 567 T3

| | |
|--------------------------------|--------|
| Temperatura del evaporador | 4,4°C |
| Temperatura del condensador | 43,3°C |
| Temperatura de subenfriamiento | 5,5°C |
| Temperatura del gas de retorno | 23,8°C |
| 5 Eficiencia del compresor | 70% |

Tabla 7

| Compuesto | Presión (kPa) | | Temperatura de descarga (°C) | Eficiencia energética | Capacidad (kW) |
|---|---------------|-------------|------------------------------|-----------------------|----------------|
| | Evaporador | Condensador | | | |
| CFC-113 | 18,6 | 88,3 | 69,1 | 4,18 | 0,26 |
| HFC-43-10mee | 13,4 | 71,9 | 56,0 | 3,94 | 0,21 |
| C ₄ F ₉ OCH ₃ | 10,1 | 57,0 | 55,2 | 3,93 | 0,17 |
| HFC-365mfc | 25,1 | 112,1 | 63,5 | 4,11 | 0,38 |
| 1,1,1,3,4,5,5,5-octafluoro-4-(trifluorometil)-2-buteno (HFC-152-11mmyyz) | 14,4 | 71,9 | 52,8 | 3,83 | 0,24 |
| 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-(trifluorometil)-2-penteno (HFC-152-11mmtz) | 13,4 | 71,9 | 52,9 | 3,83 | 0,23 |
| 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-3-hexeno (FC-151-12mcy) | 17,3 | 85,1 | 49,9 | 3,69 | 0,24 |
| 1,1,1,3-tetrafluoro-2-buteno (HFC-1354mzy) | 17,4 | 80,1 | 72,2 | 4,25 | 0,28 |
| 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-bis(trifluorometil)-2-buteno (FC-151-12mmtt) | 13,5 | 69,2 | 50,4 | 3,73 | 0,20 |
| 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorociclohexeno (FC-C151-10y) | 14,4 | 72,9 | 52,6 | 3,84 | 0,22 |
| 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-2-metil-1-penteno (HFC-1567fts) | 14,1 | 68,5 | 54,4 | 3,92 | 0,21 |
| 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexeno (PFBE) | 11,0 | 59,4 | 54,8 | 3,92 | 0,18 |
| 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-2-hexeno (HFC-1567szz) | 9,2 | 51,3 | 58,8 | 4,04 | 0,16 |
| 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno (F13E) | 13,7 | 73,8 | 55,1 | 3,90 | 0,22 |
| 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-2-penteno (FC-151-12mmzz) | 17,3 | 85,1 | 49,9 | 3,69 | 0,24 |
| 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno (F22E) | 16,6 | 86,7 | 53,3 | 3,83 | 0,25 |

Ejemplo 2

Datos funcionales

La tabla 8 muestra datos funcionales de refrigeración, como presión en el evaporador y en el condensador, temperatura de descarga, eficiencia energética y capacidad de fluoroolefinas de la presente invención comparadas con CFC-11, HCFC-123 y otras fluoroolefinas seleccionadas. Los datos se basan en las siguientes condiciones.

- 5 Temperatura del evaporador 4,4°C
- Temperatura del condensador 43,3°C
- Temperatura de subenfriamiento 5,5°C
- Temperatura del gas de retorno 23,8°C
- Eficiencia del compresor 70%

Tabla 8

| Compuesto | Presión (kPa) | | Temperatura de descarga (°C) | Eficiencia energética | Capacidad (kW) |
|--|---------------|-------------|------------------------------|-----------------------|----------------|
| | Evaporador | Condensador | | | |
| CFC-11 | 49,0 | 192,8 | 88,1 | 4,29 | 0,72 |
| HCFC-123 | 40,3 | 172,4 | 79,0 | 4,25 | 0,62 |
| 1,2,3,3,4,4,5,5-octafluorociclopenteno (FC-C1418y) | 41,6 | 174,6 | 55,4 | 3,87 | 0,55 |
| 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoro-2-penteno (FC-141-10myy) | 51,8 | 206,6 | 51,6 | 3,66 | 0,62 |
| 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (HFC-1429myz) | 37,9 | 163,1 | 55,6 | 3,85 | 0,51 |
| 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (HFC-1429mzy) | 37,9 | 163,1 | 55,6 | 3,85 | 0,51 |
| 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno (HFC-1447fz) | 37,0 | 159,3 | 57,4 | 3,92 | 0,51 |
| 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (F-11E) | 32,3 | 143,4 | 65,6 | 4,11 | 0,48 |
| 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-(trifluorometil)-2-buteno (HFC-1429mzt) | 33,0 | 144,9 | 55,9 | 3,88 | 0,45 |
| 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno (F12E) | 37,9 | 168,0 | 58,3 | 3,93 | 0,54 |

10 Ejemplo 3

Datos funcionales

La tabla 9 muestra datos funcionales de refrigeración, como presión en el evaporador y en el condensador, temperatura de descarga, eficiencia energética y capacidad de fluoroolefinas de la presente invención comparadas con HCFC-245fa y otras fluoroolefinas seleccionadas. Los datos se basan en las siguientes condiciones.

- 15 Temperatura del evaporador 4,4°C
- Temperatura del condensador 43,3°C
- Temperatura de subenfriamiento 5,5°C
- Temperatura del gas de retorno 23,8°C
- Eficiencia del compresor 70%

20

Tabla 9

| Compuesto | Presión (kPa) | | Temperatura de descarga (°C) | Eficiencia energética | Capacidad (kW) |
|---|---------------|-------------|------------------------------|-----------------------|----------------|
| | Evaporador | Condensador | | | |
| HFC-245fa | 68,8 | 268,5 | 69,3 | 4,10 | 0,93 |
| 2,3,3-trifluoropropeno (HCF-1243yf) | 87,1 | 313,0 | 78,2 | 4,19 | 1,15 |
| 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (F11E) | 85,9 | 327,4 | 64,9 | 3,99 | 1,10 |
| 1,3,33-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze) | 83,4 | 315,6 | 81,6 | 4,19 | 1,15 |
| 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno (HFC-1327mv) | 72,5 | 275,0 | 61,3 | 3,94 | 0,91 |
| 1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ye) | 66,3 | 254,6 | 80,5 | 4,21 | 0,93 |
| Pentafluoroetil trifluorovinil éter (PEVE)) | 90,4 | 339,8 | 54,8 | 3,69 | 1,04 |

Ejemplo 4

Inflamabilidad

- 5 Los compuestos inflamables se pueden identificar ensayándolos de acuerdo con la norma E681-01 de la American Society of Testing and Materiales (ASTM) con una fuente de ignición electrónica. Dichos ensayos de inflamabilidad se realizaron en composiciones de la presente invención y en otras composiciones a 101 kPa, 50 por ciento de humedad relativa y a la temperatura indicada, a diversas concentraciones en aire para determinar si eran inflamables y, si lo eran, encontrar el límite inferior de inflamabilidad (LII). Los resultados se dan en la tabla 10.

Tabla 10

| Composición | Temperatura (°C) | Límite inferior de inflamabilidad (% en volumen en aire) |
|------------------------------------|------------------|--|
| HFC-1225ye | 100 | No inflamable |
| HFC-1243yf | 100 | 5,0 |
| E-HFC-1234ze | 100 | 6,0 |
| HFC-1429myz/mzy | 23 | No inflamable |
| F12E | 23 | No inflamable |
| HFC-1225ye/HFC-32 (65/35% en peso) | 60 | No inflamable |
| HFC-1225ye/HFC-32 (63/37% en peso) | 60 | No inflamable |
| HFC-1225ye/HFC-32 (62/38% en peso) | 60 | 13,0 |
| HFC-1225ye/HFC-32 (60/40% en peso) | 60 | 13,0 |

- 10 Los resultados indican que HFC-1234yf y E-HFC-1234ze son inflamables mientras que HFC-1225ye, HFC-1429myz/mzy y F12E son no inflamables. Se ha determinado que, en mezclas de HFC-1225ye y HFC-32 (que se sabe son inflamables en estado puro), 37 por ciento en peso de HFC-32 es la cantidad mayor que puede estar presente para conservar las características de no inflamables. Las composiciones que comprenden fluoroolefinas que son no inflamables son candidatas más aceptables como composiciones refrigerantes o fluidos de transferencia de calor.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos una fluoroolefina de fórmula E- o Z-R¹CH=CHR² en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C₁ a C₆.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un refrigerante inflamable.
- 5 3. Un proceso para enfriar, comprendiendo el citado proceso condensar la composición de acuerdo con la reivindicación 1 y evaporar después la citada composición en la proximidad de un cuerpo que ha de ser enfriado.
4. Un proceso para calentar, comprendiendo el citado proceso evaporar la composición de acuerdo con la reivindicación 1 y condensar después la citada composición en la proximidad de un cuerpo que ha de ser calentado.
- 10 5. Un método para producir calentamiento o enfriamiento en un aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor, comprendiendo el citado método introducir una composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor en el citado aparato que tiene (a) un compresor centrífugo, (b) un compresor centrífugo de varias etapas, o (c) un cambiador de calor de una sola placa/un solo paso, en el que la citada composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor comprende por lo menos una fluoroolefina de fórmula E- o Z-R¹CH=CHR² en la que R¹ y R² son, independientemente, grupos perfluoroalquilo C₁ a C₆.
- 15 6. Un método de usar la composición de acuerdo con la reivindicación 1 para reducir el riesgo de incendio en un aparato de refrigeración, un aparato de acondicionamiento de aire o un aparato de bomba de calor, en el que los citados aparatos comprenden un refrigerante inflamable y el citado método comprende introducir la citada composición en los citados aparatos y añadir opcionalmente un lubricante a la citada composición añadida.
- 20 7. Un método de usar la composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor de acuerdo con la reivindicación 1 para reducir la inflamabilidad de un refrigerante inflamable, comprendiendo el citado método combinar el citado refrigerante inflamable con la citada composición.
- 25 8. Un método para reemplazar el uso de un refrigerante de potencial de calentamiento global alto, comprendiendo el citado método proporcionar la composición de acuerdo con la reivindicación 1 en un aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor en lugar de, o combinado con, un refrigerante de potencial de calentamiento global alto en el citado aparato.
- 30 9. Un método de usar la composición de acuerdo con la reivindicación 1 para bajar el potencial de calentamiento global de una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor, comprendiendo el citado método combinar la citada composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor con la composición de acuerdo con la reivindicación 1 para producir una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor, en el que la segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor tiene un potencial de calentamiento global menor que la citada composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor.
- 35 10. Un método para reducir el potencial de calentamiento global de una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor en un aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor, en el que el citado refrigerante o fluido de transferencia de calor original tiene un potencial de calentamiento global de aproximadamente 150 o más, comprendiendo el citado método introducir en el citado aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor con un potencial de calentamiento global menor.
- 40 11. Un método para reemplazar una composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor por una segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor, que comprende proporcionar como segunda composición de refrigerante o fluido de transferencia de calor una composición que comprende por lo menos una fluoroolefina, en el que la citada composición original de refrigerante o fluido de transferencia de calor se selecciona del grupo que consiste en:
 - 45 (i) 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (R113) y en el que el citado R113 está sustituido por una segunda composición de refrigerante o de fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno (F13E) y 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno (F22E),
 - 50 (ii) 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano (R43-10mee) y en el que el citado R43-10mee está sustituido por una segunda composición de refrigerante o de fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno (F13E) y 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno (F22E),
 - (iii) C₄F₉OCH₃ y en el que el citado C₄F₉OCH₃ está sustituido por una segunda composición de refrigerante o de fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno (F13E) y 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno (F22E).

- (iv) 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (R365mfc) y en el que el citado R365mfc está sustituido por una segunda composición de refrigerante o de fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluoro-2-hexeno (F13E) y 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-decafluoro-3-hexeno (F22E),
- 5 (v) fluorotriclorometano (R11) y en el que el citado R11 está sustituido por una segunda composición de refrigerante o de fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (F11E) y 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno (F12E),
- (vi) 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (R123) y en el que el citado R123 está sustituido por una segunda composición de refrigerante o de fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (F11E) y 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno (F12E),
- 10 (vii) 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R245fa) y en el que el citado R245fa está sustituido por una segunda composición de refrigerante o de fluido de transferencia de calor que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (R11E).
- 15 12. Un método de usar la composición de acuerdo con la reivindicación 1 como composición de fluido de transferencia de calor, comprendiendo el citado método transportar la citada composición desde una fuente de calor a un disipador de calor.
13. Un método para preparar la composición de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el citado método (i) tomar de un contenedor de refrigerante un volumen de uno o más componentes de una composición refrigerante, (ii)
- 20 eliminar impurezas lo suficientemente para permitir la reutilización de los citados uno o más componentes tomados, y opcionalmente (iii) combinar todo o parte del volumen tomado de componentes con por lo menos un componente o composición de refrigerante adicional.
14. Un aparato de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor que contiene una composición de acuerdo con la reivindicación 1.
- 25 15. Un aparato móvil de refrigeración o acondicionamiento de aire que contiene la composición de acuerdo con la reivindicación 1.