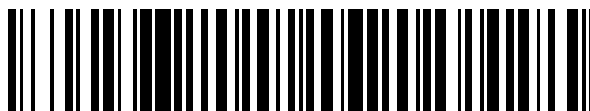


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 122**

51 Int. Cl.:

B60H 1/32 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2005** **E 10011471 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014** **EP 2314655**

54 Título: **Uso, en calidad de refrigerante, de una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) en un sistema de acondicionamiento de aire en automóviles**

30 Prioridad:

29.04.2004 US 837525

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

07.01.2015

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road, P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

PHAM, HANG T.;
SINGH, RAJIV R. y
SHANKLAND, IAN ROBERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 526 122 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

Uso, en calidad de refrigerante, de una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) en un sistema de acondicionamiento de aire en automóviles

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 Esta invención se refiere a composiciones que tienen utilidad en sistemas de refrigeración en particular, y a métodos y sistemas que utilizan este tipo de composiciones.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los fluidos basados en fluorocarburos han encontrado un amplio uso en muchas aplicaciones comerciales e industriales. Por ejemplo, fluidos basados en fluorocarburos se utilizan frecuentemente como un fluido de trabajo en sistemas tales como acondicionamiento de aire, bomba de calor y aplicaciones de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor es uno de los métodos tipo más comúnmente utilizados para conseguir un enfriamiento o calentamiento en un sistema de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor generalmente implica el cambio de fase del refrigerante de la fase líquida a la fase vapor a través de la absorción de calor a una presión relativamente baja y luego desde la fase de vapor a la fase líquida a través de la eliminación de calor a una presión y temperatura relativamente bajas, comprimiendo el vapor a una presión relativamente elevada, condensando el vapor a la fase líquida a través de la eliminación de calor a esta presión y temperatura relativamente elevadas, y luego reduciendo la presión para iniciar el ciclo de nuevo.

20 Mientras que el propósito principal de la refrigeración es eliminar calor de un objeto u otro fluido a una temperatura relativamente baja, el propósito primario de una bomba de calor es añadir calor a una temperatura más alta en relación con el medio ambiente.

25 Determinados fluorocarburos han sido un componente preferido en muchos fluidos de intercambio de calor, tales como refrigerantes, durante muchos años en muchas aplicaciones. Por, ejemplo, fluoroalcanos tales como derivados de clorofluorometano y clorofluoroetano han alcanzado un uso generalizado como fluidos refrigerantes en aplicaciones que incluyen el acondicionamiento de aire y aplicaciones de bomba de calor, debido a su combinación única de propiedades químicas y físicas. Muchos de los refrigerantes utilizados comúnmente en los sistemas de compresión de vapor son o fluidos componentes individuales o mezclas azeotrópicas.

30 La preocupación ha aumentado en los últimos años acerca de los daños potenciales a la atmósfera y el clima de la Tierra, y determinados compuestos basados en cloro han sido identificados como particularmente problemáticos en este sentido. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como los clorofluorocarburos (CFCs), hidroclorofluorocarburos (HCFCs) y similares) como refrigerantes en sistemas de acondicionamiento de aire y refrigeración se ha convertido en desfavorecido debido a las propiedades de agotamiento del ozono asociados con muchos de este tipo de compuestos. Por lo tanto, ha habido una necesidad creciente de nuevos compuestos y composiciones de fluorocarburos y de hidrofluorocarburos que ofrezcan alternativas para aplicaciones de refrigeración y de bomba de calor. Por ejemplo, se ha vuelto deseable actualizar los sistemas de refrigeración con contenido en cloro reemplazando refrigerantes con contenido en cloro por compuestos refrigerantes sin contenido en cloro que no agotarán la capa de ozono tales como los hidrofluorocarburos (HFCs).

40 En general se considera importante, sin embargo, que cualquier refrigerante sustituto potencial debe poseer también aquellas propiedades presentes en muchos de los fluidos más ampliamente utilizados tales como excelentes propiedades de transferencia de calor, estabilidad química, toxicidad baja o ninguna toxicidad, no inflamabilidad y compatibilidad con lubricantes, entre otras.

45 La solicitante ha logrado apreciar que la compatibilidad con lubricantes es de particular importancia en muchas de las aplicaciones. Más particularmente, es altamente deseable para los fluidos de refrigeración que sean compatibles con el lubricante utilizado en la unidad de compresor, utilizada en la mayoría de los sistemas de refrigeración. Desgraciadamente, muchos fluidos de refrigeración sin contenido en cloro, incluido HFCs, son relativamente insolubles y/o inmiscibles en los tipos de lubricantes utilizados tradicionalmente con CFCs y HFCs, incluidos, por ejemplo, aceites minerales, alquilbencenos o poli(alfa-olefinas). Con el fin de que una combinación de fluido de refrigeración-lubricante funcione a un nivel deseable de manera eficiente dentro de un sistema de refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire y/o de bomba de calor, el lubricante debería ser suficientemente soluble en el líquido de refrigeración en un amplio intervalo de temperaturas de trabajo. Dicha solubilidad reduce la viscosidad del lubricante y permite que fluya más fácilmente a lo largo del sistema. En ausencia de dicha solubilidad, los lubricantes tienden a quedar atrapados en las bobinas del evaporador del sistema de refrigeración,

acondicionamiento de aire o de bomba de calor, así como otras partes del sistema y, por lo tanto, reducen la eficiencia del sistema.

En cuanto a la eficiencia en el uso, es importante señalar que una pérdida en el rendimiento termodinámico o eficiencia energética del refrigerante puede tener impactos ambientales secundarios a través de un uso incrementado de combustibles fósiles que surgen de una demanda incrementada de energía eléctrica.

Además, se considera generalmente deseable para los sustitutos de refrigerante de CFC que sean eficaces sin grandes cambios de ingeniería a la tecnología de compresión de vapor convencional utilizada actualmente con los refrigerantes de CFC.

La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Es decir, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluidas particularmente aplicaciones de transferencia de calor, el uso de composiciones que no sean inflamables. Por lo tanto, frecuentemente es beneficioso utilizar en este tipo de composiciones compuestos que no sean inflamables. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones que se determinan como no inflamables, según se establece de acuerdo con la norma ASTM E-681 estándar, de fecha de 2002, que se incorpora en esta memoria como referencia. Desafortunadamente, muchos HFCs, que de otro modo podrían ser deseables para ser utilizados en composiciones refrigerantes, no son no inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son cada uno inflamables y, por lo tanto, no son viables para su uso en muchas aplicaciones.

Fluoralquenos superiores, es decir, alquenos sustituidos con flúor que tienen al menos cinco átomos de carbono, han sido sugeridos para su uso como refrigerantes. La patente de EE.UU. n° 4.788.352 - Smutny se dirige a la producción de compuestos C_5 a C_8 fluorados que tienen al menos cierto grado de insaturación. La patente de Smutny identifica tales olefinas superiores que se sabe que tienen utilidad como refrigerantes, plaguicidas, fluidos dieléctricos, fluidos de transferencia de calor, disolventes y compuestos intermedios en diversas reacciones químicas. (Véase la columna 1, líneas 11-22).

Mientras que las olefinas fluoradas descritas en Smutny pueden tener un cierto nivel de eficacia en aplicaciones de transferencia de calor, se cree que este tipo de compuestos pueden tener también ciertas desventajas. Por ejemplo, algunos de estos compuestos pueden tender a atacar sustratos, particularmente plásticos de uso general tales como resinas acrílicas y resinas ABS. Además, los compuestos olefínicos superiores descritos en Smutny pueden ser también indeseables en determinadas aplicaciones debido al nivel potencial de toxicidad de compuestos de este tipo que pueden surgir como resultado de la actividad plaguicida señalada en Smutny. Además, compuestos de este tipo pueden tener un punto de ebullición que es demasiado alto para hacerlos útiles como refrigerante en determinadas aplicaciones.

Derivados de bromofluorometano y bromoclorofluorometano, particularmente bromotrifluorometano (Halon 1301) y bromoclorodifluorometano (Halon 1211) han ganado un amplio uso como agentes extintores de incendio en zonas cerradas tales como cabinas de aviones y salas de ordenadores. Sin embargo, el uso de diversos halones está siendo eliminado gradualmente debido a su elevado agotamiento del ozono. Además de ello, dado que los halones se utilizan frecuentemente en zonas en las que están presentes seres humanos, reemplazos adecuados deben ser también seguros para los seres humanos a concentraciones necesarias para suprimir o extinguir el fuego.

El documento JP 04 110 388 A describe medios de transferencia de calor para uso en fines de transferencia de calor que son adecuados para bombas de calor y motores térmicos. La invención descrita es un medio de transferencia de calor que comprende un compuesto orgánico que puede representarse por la fórmula molecular $C_3H_mF_n$, en que m es de 1 a 5, n es de 1 a 5 y $m+n=6$, y que tiene un doble enlace en la estructura molecular.

El documento US 6.111.150 describe un método para producir un alcano fluorado, a saber, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, que se dice que es útil como un agente espumante, un refrigerante y similares. El método incluye una etapa de añadir fluoruro de hidrógeno a 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en una fase líquida, en presencia de un catalizador de hidrohaleogénación. También se describe un método para formar 1,3,3,3-tetrafluoropropano, que se dice que es útil como un compuesto intermedio en medicinas, de productos químicos agrícolas y como materiales funcionales, y un refrigerante y similares.

"Current and Projected Use of Refrigerants in Europe", ASHRAE/NIST REFRIGERANTS CONFERENCE, octubre de 1997, páginas 38-34, describe el uso de 1,2,2,2-tetrafluoroetano (R-134a) en sistemas de acondicionamiento de aire en coches.

Por tanto, la solicitante ha llegado a apreciar la necesidad de composiciones de transferencia de calor, útiles en sistemas y métodos de calentamiento y refrigeración, evitando al mismo tiempo uno o más de los inconvenientes señalados anteriormente.

SUMARIO

- 5 La presente invención proporciona el uso, en calidad de refrigerante, de una composición que comprende al menos 50% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) en un sistema de acondicionamiento de aire en automóviles.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

LAS COMPOSICIONES

- 10 El término "HFO-1234" se utiliza en esta memoria para aludir a todos los tetrafluoropropenos. El término "HFO-1234ze" se utiliza en esta memoria genéricamente para aludir a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, independientemente de si está en la forma cis o trans. Los términos "cisHFO-1234ze" y "transHFO-1234ze" se utilizan en esta memoria para describir las formas cis y trans de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, respectivamente. El término "HFO-1234ze" incluye, por lo tanto, dentro de su alcance cisHFO-1234ze, transHFO-1234ze, y todas las combinaciones y mezclas de éstos.

- 15 Aunque las propiedades de cisHFO-1234ze y transHFO-1234ze difieren al menos en algunos aspectos, se contempla que cada uno de estos compuestos sea adaptable para su uso, ya sea solos o junto con otros compuestos, incluyendo su estereoisómero, en la presente invención.

- 20 Compuestos HFO-1234 son materiales conocidos y se enumeran en las bases de datos de Chemical Abstracts. La producción de fluoropropenos tales como $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ por fluoración catalítica en fase vapor de diversos compuestos C_3 halogenados, saturados e insaturados, se describe en las patentes de EE.UU. n°s 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia. El documento EP 974 571, que también se incorpora aquí como referencia, describe la preparación de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno poniendo en contacto 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en fase vapor con un catalizador basado en cromo a temperatura elevada, o en fase líquida con una disolución alcohólica de KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Además, métodos para la producción de compuestos de acuerdo con la presente invención se describen en general en relación con la solicitud de patente de Estados Unidos en tramitación titulada "Procedimiento para Producir Fluoropropenos" con el número de expediente del Agente (H0003789 (26267)), que también se incorpora aquí como referencia.

- 30 Se piensa que las composiciones para uso en la presente invención, que comprenden HFO-1234ze, poseen propiedades que son ventajosas por un cierto número de razones importantes. Por ejemplo, la solicitante piensa, basándose, al menos en parte, en modelos matemáticos, que las fluoro-olefinas útiles en la presente invención no tendrán un efecto negativo sustancial sobre la química atmosférica, siendo contribuyentes despreciables para el agotamiento del ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas. Las composiciones preferidas de la presente invención tienen, por lo tanto, la ventaja de no contribuir sustancialmente en el agotamiento del ozono.
- 35 Las composiciones preferidas tampoco contribuyen sustancialmente en el calentamiento global en comparación con muchos de los hidrofluoroalcanos actualmente en uso.

- 40 En determinadas formas preferidas, las composiciones de la presente invención tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP - siglas en inglés) no mayor que aproximadamente 1000, más preferiblemente no mayor que aproximadamente 500, e incluso más preferiblemente no mayor que aproximadamente 150. En determinadas realizaciones, el GWP de las presentes composiciones no es mayor que aproximadamente 100 e incluso más preferiblemente no es mayor que aproximadamente 75. Tal como se utiliza en esta memoria, "GWP" se mide en relación con el del dióxido de carbono y en un horizonte en el tiempo de 100 años, según se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", que se incorpora aquí como referencia.

- 45 En determinadas formas preferidas, las presentes composiciones también tienen preferiblemente un Potencial de Agotamiento del Ozono (ODP - siglas en inglés) no mayor que 0,05, más preferiblemente no mayor que 0,02 e incluso más preferiblemente de aproximadamente cero. Tal como se utiliza en esta memoria, "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", que se incorpora aquí como referencia.

Muchos compuestos adicionales pueden incluirse en las composiciones para uso en la presente invención, y la presencia de todos estos compuestos está dentro del amplio alcance de la invención. En determinadas realizaciones preferidas, las presentes composiciones incluyen, además de HFO-1234ze, uno o más de los siguientes:

- Difluorometano (HFC-32)
- 5 Pentafluoroetano (HFC-125)
- 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134)
- 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a)
- Difluoroetano (HFC-152a)
- 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea)
- 10 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)
- 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)
- 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)
- agua
- CO₂.
- 15 La cantidad relativa de cualquiera de los componentes anteriores señalados, así como cualesquiera componentes adicionales que pueden incluirse en las presentes composiciones, puede variar ampliamente dentro del amplio alcance general de la presente invención de acuerdo con la aplicación particular para la composición, y todas estas cantidades relativas se consideran dentro del alcance de la misma.
- 20 Las composiciones para uso en la presente invención incluyen HFO-1234ze en una cantidad que es al menos 50% en peso, e incluso más preferiblemente al menos 70% en peso de la composición. En muchas realizaciones, se prefiere que las composiciones de transferencia de calor de la presente invención comprendan transHFO-1234ze. En determinadas realizaciones preferidas, las composiciones de transferencia de calor de la presente invención comprenden una combinación de cisHFO-1234ze y transHFO-1234ze en una relación ponderal cis:trans de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 10:99, más preferiblemente de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 5:95, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 3:97.
- 25 Las composiciones de la presente invención pueden incluir otros componentes con el fin de potenciar o proporcionar una cierta funcionalidad a la composición o, en algunos casos, para reducir el coste de la composición. Por ejemplo, las composiciones de refrigerante de acuerdo con la presente invención, especialmente las utilizadas en sistemas de compresión de vapor, incluyen un lubricante, generalmente en cantidades de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición. Además, las presentes composiciones pueden incluir también un compatibilizador tal como propano, con el propósito de ayudar a la compatibilidad y/o solubilidad del lubricante. Tales compatibilizadores, que incluyen propano, butanos y pentanos, están preferiblemente presentes en cantidades de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición. Combinaciones de agentes tensioactivos y agentes solubilizantes pueden añadirse también a las presentes composiciones para ayudar a la solubilidad en aceite, según se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.516.837, cuya descripción se incorpora como referencia. Lubricantes de refrigeración utilizados comúnmente tales como poliol-ésteres (POEs) y polialquilenglicoles (PAGs), aceite de silicona, aceite mineral, alquilbencenos (ABS) y poli(alfa-olefina) (PAO) que se utilizan en maquinaria de refrigeración con refrigerantes de hidrofluorocarburos (HFC) se pueden utilizar con las composiciones refrigerantes de la presente invención.
- 30 Las composiciones de la presente invención pueden incluir otros componentes con el fin de potenciar o proporcionar una cierta funcionalidad a la composición o, en algunos casos, para reducir el coste de la composición. Por ejemplo, las composiciones de refrigerante de acuerdo con la presente invención, especialmente las utilizadas en sistemas de compresión de vapor, incluyen un lubricante, generalmente en cantidades de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición. Además, las presentes composiciones pueden incluir también un compatibilizador tal como propano, con el propósito de ayudar a la compatibilidad y/o solubilidad del lubricante. Tales compatibilizadores, que incluyen propano, butanos y pentanos, están preferiblemente presentes en cantidades de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición. Combinaciones de agentes tensioactivos y agentes solubilizantes pueden añadirse también a las presentes composiciones para ayudar a la solubilidad en aceite, según se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.516.837, cuya descripción se incorpora como referencia. Lubricantes de refrigeración utilizados comúnmente tales como poliol-ésteres (POEs) y polialquilenglicoles (PAGs), aceite de silicona, aceite mineral, alquilbencenos (ABS) y poli(alfa-olefina) (PAO) que se utilizan en maquinaria de refrigeración con refrigerantes de hidrofluorocarburos (HFC) se pueden utilizar con las composiciones refrigerantes de la presente invención.
- 35 Las composiciones de la presente invención pueden incluir otros componentes con el fin de potenciar o proporcionar una cierta funcionalidad a la composición o, en algunos casos, para reducir el coste de la composición. Por ejemplo, las composiciones de refrigerante de acuerdo con la presente invención, especialmente las utilizadas en sistemas de compresión de vapor, incluyen un lubricante, generalmente en cantidades de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición. Además, las presentes composiciones pueden incluir también un compatibilizador tal como propano, con el propósito de ayudar a la compatibilidad y/o solubilidad del lubricante. Tales compatibilizadores, que incluyen propano, butanos y pentanos, están preferiblemente presentes en cantidades de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición. Combinaciones de agentes tensioactivos y agentes solubilizantes pueden añadirse también a las presentes composiciones para ayudar a la solubilidad en aceite, según se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.516.837, cuya descripción se incorpora como referencia. Lubricantes de refrigeración utilizados comúnmente tales como poliol-ésteres (POEs) y polialquilenglicoles (PAGs), aceite de silicona, aceite mineral, alquilbencenos (ABS) y poli(alfa-olefina) (PAO) que se utilizan en maquinaria de refrigeración con refrigerantes de hidrofluorocarburos (HFC) se pueden utilizar con las composiciones refrigerantes de la presente invención.
- 40 Muchos sistemas de refrigeración existentes están adaptados actualmente para uso en relación con los refrigerantes existentes, y se piensa que las composiciones de la presente invención son adaptables para uso en muchos de estos sistemas, ya sea con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones de la presente invención pueden proporcionar una ventaja como un sustituto en sistemas que se basan actualmente en refrigerantes que tienen una capacidad relativamente alta. Además, en realizaciones en las que se desea utilizar una composición refrigerante de menor capacidad de la presente invención, por razones de coste, por ejemplo, para reemplazar un refrigerante de mayor capacidad, tales realizaciones de las presentes composiciones proporcionan
- 45 Muchos sistemas de refrigeración existentes están adaptados actualmente para uso en relación con los refrigerantes existentes, y se piensa que las composiciones de la presente invención son adaptables para uso en muchos de estos sistemas, ya sea con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones de la presente invención pueden proporcionar una ventaja como un sustituto en sistemas que se basan actualmente en refrigerantes que tienen una capacidad relativamente alta. Además, en realizaciones en las que se desea utilizar una composición refrigerante de menor capacidad de la presente invención, por razones de coste, por ejemplo, para reemplazar un refrigerante de mayor capacidad, tales realizaciones de las presentes composiciones proporcionan

una ventaja potencial. Por lo tanto, se prefiere en determinadas realizaciones utilizar composiciones de la presente invención, particularmente composiciones que comprendan una proporción sustancial de, y en algunas realizaciones que consistan esencialmente en transHFO-1234ze, como un reemplazo para refrigerantes existentes tales como HFC-134a. En determinadas aplicaciones, los refrigerantes de la presente invención permiten potencialmente el uso

5 beneficioso de compresores de desplazamiento más grande, resultando con ello en una mejor eficiencia energética que otros refrigerantes tales como HFC-134a. Por lo tanto, las composiciones refrigerantes de la presente invención, particularmente composiciones que comprenden transHFP-1234ze, ofrecen la posibilidad de lograr una ventaja competitiva sobre una base de energía para aplicaciones de reemplazo de refrigerante.

EJEMPLOS

10 Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar la presente invención, pero sin limitar el alcance de la misma.

EJEMPLO 1

El coeficiente de rendimiento (COP - siglas en inglés) es una medida universalmente aceptada del rendimiento de un refrigerante, especialmente útil en la representación de la eficiencia termodinámica relativa de un refrigerante en un ciclo de calentamiento o de refrigeración específico que implica la evaporación o condensación del refrigerante. En la ingeniería de la refrigeración, esta expresión expresa la relación de refrigeración útil a la energía aplicada por el compresor en la compresión del vapor. La capacidad de un refrigerante representa la cantidad de refrigeración o calefacción que ofrece y proporciona una cierta medida de la capacidad de un compresor para bombear cantidades de calor para un caudal volumétrico dado de refrigerante. En otras palabras, dado un compresor específico, un refrigerante con una capacidad superior entregará más potencia de refrigeración o calefacción. Uno de los medios para estimar el COP de un refrigerante en condiciones específicas de trabajo es el de las propiedades termodinámicas del refrigerante utilizando técnicas estándares de análisis del ciclo de refrigeración (véase, por ejemplo, RC Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).

Se proporciona un sistema de ciclo de refrigeración/acondicionamiento de aire, en que la temperatura del condensador es de alrededor de 150°F (65,6°C) y la temperatura del evaporador es de aproximadamente -35°F (-37,2°C) bajo compresión nominalmente isentrópica con una temperatura de entrada del compresor de aproximadamente 50°F (10°C). El COP se determina para varias composiciones de la presente invención a lo largo de un intervalo de temperaturas del condensador y del evaporador y se reseña en la Tabla 1 que figura a continuación, basado en HFC-134a que tiene un valor COP de 1,00, un valor de capacidad de 1,00 y una temperatura de descarga de 175°F (79,4°C).

TABLA 1

COMPOSICIÓN REFRIGERANTE	COP RELATIVO	CAPACIDAD RELATIVA	TEMPERATURA DE DESCARGA °F (°C)
* HFO 1225ye	1,02	0,76	158 (70)
HFO trans-1234ze	1,04	0,70	165 (73,9)
HFO cis-1234ze	1,13	0,36	155 (68,3)
*HFO 1234yf	0,98	1,10	168 (75,6)

* No cubierta por la presente invención

Este ejemplo demuestra que los compuestos para uso en la presente invención tienen cada uno una mejor eficiencia energética que HFC-134a (1,04 y 1,13 en comparación con 1,00) y el compresor que utilice las presentes composiciones refrigerantes producirá temperaturas de descarga (165 (73,9°C) y 155 (68,3°C) en comparación con 175 (79,4°C)), lo cual es ventajoso, puesto que un resultado de este tipo conducirá probablemente a problemas de mantenimiento reducidos.

EJEMPLO 2

Se somete a ensayo la miscibilidad de HFO-1234ze con diversos lubricantes de refrigeración. Los lubricantes sometidos a ensayo son aceite mineral (C3), alquil-benceno (Zerol 150), aceite de éster (Mobil EAL 22 cc y Solest 120), aceite de polialquilenglicol (PAG) (Goodwrench Refrigeration Oil para sistemas 134a) y un aceite de poli(alfa-olefina) (CP-6005-100). Para cada una de las combinaciones de refrigerante/aceite, se someten a ensayo tres composiciones, a saber 5, 20 y 50 por ciento en peso de lubricante, siendo el resto de cada una el compuesto de la presente invención que se está sometiendo a ensayo.

Las composiciones lubricantes se colocan en tubos de vidrio de paredes gruesas. Se hace el vacío en los tubos, se añade el compuesto refrigerante de acuerdo con la presente invención, y los tubos se sellan después. Los tubos se colocan luego en una cámara ambiental con baño de aire, cuya temperatura varía de aproximadamente -50°C a 70°C. A intervalos de aproximadamente 10° C, se realizan observaciones visuales de los contenidos de los tubos en cuanto a la existencia de una o más fases líquidas. En un caso en el que se observa más de una fase líquida, se informa que la mezcla es inmiscible. En un caso en el que sólo se observa una fase líquida, se informa que la mezcla es miscible. En los casos en los que se observaron dos fases líquidas, pero con una de las fases líquidas ocupando sólo un volumen muy pequeño, se informa que la mezcla es parcialmente miscible.

Los lubricantes de polialquilenglicol y aceite de éster se consideraron miscibles en todas las proporciones ensayadas a lo largo de todo el intervalo de temperaturas.

EJEMPLO 3

Se somete a ensayo la compatibilidad de HFO-1234ze de aceites lubricantes de PAG mientras están en contacto con los metales utilizados en sistemas de refrigeración y acondicionamiento de aire a 350°C, lo que representa unas condiciones mucho más severas que las que se encuentran en muchas aplicaciones de refrigeración y acondicionamiento de aire.

Muestras de aluminio, cobre y acero para pruebas se añaden a tubos de vidrio de paredes gruesas. A los tubos se añaden dos gramos de aceite. Se hace luego el vacío en los tubos y se añade un gramo de refrigerante. Los tubos se colocan en una estufa a 350°F (176,7°C) durante una semana y se realizan observaciones visuales. Al final del período de exposición, se retiran los tubos.

Este procedimiento se realiza para las siguientes combinaciones de aceite y el compuesto de la presente invención:

a) HFO-1234ze y aceite de PAG GM Goodwrench

b) HFO-1234ze y aceite de PAG MOPAR-56

En todos los casos, existe un cambio mínimo en el aspecto de los contenidos del tubo. Esto indica que los compuestos y las composiciones refrigerantes de la presente invención son estables en contacto con aluminio, acero y cobre encontrados en sistemas de refrigeración y acondicionamiento de aire, y los tipos de aceites lubricantes que puedan ser incluidos en tales composiciones o utilizados con tales composiciones en estos tipos de sistemas.

EJEMPLO COMPARATIVO

Muestras de aluminio, cobre y acero para pruebas se añaden a un tubo de vidrio de paredes gruesas con aceite mineral y CFC-12 y se calienta durante una semana a 350°C, como en el Ejemplo 3. Al final del período de exposición, se retira el tubo y se realizan observaciones visuales. Se observa que los contenidos de líquido se vuelven negros, lo que indica que existe una seria descomposición de los contenidos del tubo.

CFC-12 y aceite mineral han sido hasta ahora la combinación de elección en muchos sistemas y métodos refrigerantes. Así, los compuestos y composiciones refrigerantes de la presente invención poseen una estabilidad con muchos aceites lubricantes comúnmente utilizados que la combinación de refrigerante-aceite lubricante ampliamente utilizada de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Uso, en calidad de refrigerante, de una composición que comprende al menos 50% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) en un sistema de acondicionamiento de aire en automóviles.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho HFO-1234ze comprende trans HFO-1234ze.
- 5 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho al menos un HFO-1234ze comprende cis HFO-1234ze.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho HFO-1234ze comprende trans HFO-1234ze y cis HFO-1234ze en una relación ponderal cis:trans de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 10:99.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde dicho HFO-1234ze comprende trans HFO-1234ze y cis HFO-1234ze en una relación ponderal cis:trans de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 5:95.
- 10 6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho HFO-1234ze comprende al menos 70% en peso de dicha composición.
7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición comprende, además, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en difluorometano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-365mfc), agua, CO₂ y combinaciones de dos o más de éstos.
- 15 8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición comprende, además, un lubricante.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dicho lubricante se selecciona de lubricantes de poliol-éster, polialquilenglicol, aceite de silicona, aceite mineral, alquilbenceno y poli(alfa-olefina).
- 20 10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que aproximadamente 1000.
11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 500.
- 25 12. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición tiene un GWP no mayor que 150.
13. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición tiene un GWP no mayor que 100.

Figura 1

