

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 696**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C09K 3/30 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

A61K 9/12 (2006.01)

A61L 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2005 E 05742057 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 1751245**

54 Título: **Composiciones semejantes a azeótropo de tetrafluoropropeno e hidrofluorocarbonos**

30 Prioridad:

29.04.2004 US 837526

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

14.04.2015

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US**

72 Inventor/es:

**SINGH, RAJIV R.;
PHAM, HANG T.;
HERENA, LOUIS E. y
DIRINGER, JEREMY N.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 533 696 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 semejantes a azeótropo de tetrafluoropropeno e hidrofluorocarbonos.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere en general a composiciones que comprenden 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Más específicamente, la presente invención proporciona composiciones semejantes a azeótropo que comprenden 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y usos de las mismas.

ANTECEDENTES

10 Los fluidos basados en fluorocarbonos han encontrado uso generalizado en la industria en diversas aplicaciones, que incluyen refrigerantes, propelentes de aerosoles, agentes de soplado, medios de transmisión de calor, y dieléctricos gaseosos. Debido a los problemas ambientales que se sospecha están asociados con el uso de algunos de estos fluidos, con inclusión de los potenciales de calentamiento global relativamente altos asociados con ellos, es deseable utilizar fluidos que tengan potencial de agotamiento del ozono escaso o incluso nulo, tales como hidrofluorocarbonos ("HFCs"). Así pues, es deseable el uso de fluidos que no contengan clorofluorocarbonos ("CFCs") o hidroclorofluorocarbonos ("HCFCs"). Adicionalmente, algunos fluidos HFC pueden tener potenciales de calentamiento global relativamente altos asociados con ellos, siendo deseable utilizar hidrofluorocarbonos u otros fluidos fluorados que tengan potenciales de calentamiento global lo más bajos posible, manteniendo al mismo tiempo la eficiencia deseada en las propiedades de utilización. Adicionalmente, es deseable el uso de fluidos monocomponente o mezclas semejantes a azeótropo, que no se fraccionan sustancialmente durante la ebullición y evaporación. Sin embargo, la identificación de nuevas mezclas ambientalmente seguras y que no se fraccionen es complicada debido al hecho de que la formación de azeótropos no es fácilmente predecible.

La industria está buscando continuamente nuevas mezclas basadas en fluorocarbonos que ofrezcan alternativas, y se consideran sustitutos ambientalmente más seguros para los CFCs y HCFCs. De interés particular son mezclas que contengan a la vez hidrofluorocarbonos y otros compuestos fluorados, ambos con potenciales de agotamiento del ozono bajos. Tales mezclas y sus usos son el objeto de esta invención.

25 JP 04 110388 describe un medio de transmisión de calor que comprende un compuesto de la fórmula molecular $C_3H_mF_n$ (donde m es de 1 a 5, n es de 1 a 5 y $m+n = 6$) y que tiene un enlace doble en la estructura molecular.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

30 Los presentes inventores han desarrollado varias composiciones que contribuyen a satisfacer la necesidad continuada de alternativas a los CFCs y HCFCs. De acuerdo con ciertas realizaciones, la presente invención proporciona composiciones semejantes a azeótropo que consisten esencialmente en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno: ("HFO-1234ze"), preferiblemente trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno ("transHFO-1234ze") y al menos un componente compuesto seleccionado del grupo consistente en 1,1-difluoroetano ("HFC-152a"), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ("HFC-227ea"), 1,1,1,2-tetrafluoroetano ("HFC-134a"), 1,1,1,2,2-pentafluoroetano ("HFC-125") y combinaciones de dos o más de éstos.

35 En particular, la invención proporciona una composición semejante a azeótropo que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (transHFO-1234ze) y un compuesto seleccionado del grupo consistente en 1,1-difluoroetano ("HFC-152a"), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ("HFC-227ea"), 1,1,1,2-tetrafluoroetano ("HFC-134a"), y 1,1,1,2,2-pentafluoroetano ("HFC-125") que consiste esencialmente en desde más de cero a 75% en peso de transHFO-1234ze y desde 25 hasta menos de 100% en peso de HFC-134a; o que consiste esencialmente en desde más de cero a 75% en peso de transHFO-1234ze y desde 25 hasta menos de 100% en peso de HFC-125; o que consiste esencialmente en desde más de cero hasta 75% en peso de transHFO-1234ze y desde 25 hasta menos de 100% en peso de HFC-152a; o que consiste esencialmente en desde más de cero a 75% en peso de HFC-227ea y desde aproximadamente 25 hasta menos de 100% en peso de transHFO-1234ze. Así, la presente invención resuelve los inconvenientes arriba mencionados por proporcionar composiciones semejantes a azeótropo que están, en realizaciones preferidas, sustancialmente exentas de CFCs y HCFCs y que exhiben características de punto de ebullición y presión de vapor relativamente constantes.

50 Las composiciones preferidas de la invención tienden a exhibir características que las hacen particularmente deseables para uso en varias aplicaciones, que incluyen refrigerantes de acondicionamiento de aire para automóviles y sistemas de bomba de calor, y en acondicionamiento y refrigeración de aire estacionarios. En particular, los solicitantes han reconocido que las presentes composiciones tienden a exhibir potenciales de calentamiento global ("GWPs") relativamente bajos, con preferencia menores que aproximadamente 1000, con más preferencia menores que aproximadamente 500, y de modo aún más preferible menores que aproximadamente 150. Realizaciones preferidas de las presentes composiciones tienden también a exhibir capacidad de refrigeración similar o mayor que muchos refrigerantes HFC convencionales, por ejemplo, HFC-134a. De acuerdo con ello, los solicitantes han reconocido que tales composiciones pueden utilizarse con gran ventaja en varias aplicaciones, que incluyen sustitutos de CFCs tales como diclorodifluorometano (CFC-12), HCFCs, tales como clorodifluorometano (HCFC-22), y HFCs, tales como tetrafluoroetano (HFC-134a) y combinaciones de HFCs y CFCs, tales como la

combinación de CFC-12 y 1,1-difluoroetano (HFC-152a) (la combinación CFC-12:HFC-152a en una ratio másica 73,8:26,2 que se conoce como R-500) en aplicaciones refrigerantes, de aerosoles, y otras.

Adicionalmente, los solicitantes han reconocido sorprendentemente que las presentes composiciones semejantes a azeótropo de la presente invención existen y pueden formarse fácilmente teniendo en cuenta la doctrina contenida en esta memoria. De acuerdo con ello, se describen métodos de producción de composiciones semejantes a azeótropo que comprenden el paso de combinar HFO-1234, preferiblemente HFO-1234ze, y de modo aún más preferible transHFO-1234ze, y un compuesto seleccionado del grupo consistente en 1,1-difluoroetano ("HFC-152a"), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ("HFC-227ea"), 1,1,1,2-tetrafluoroetano ("HFC-134a"), 1,1,1,2,2-pentafluoroetano ("HFC-125") y combinaciones de dos o más de éstos, en cantidades eficaces para producir una composición semejante a un azeótropo.

El término "HFO-1234" se utiliza en esta memoria para hacer referencia a todos los tetrafluoropropenos. Entre los tetrafluoropropenos se incluyen HFO-1234yf y tanto cis- como trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze). El término HFO-1234ze se utiliza en esta memoria genéricamente para hacer referencia a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, con independencia de si es 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 tanto dentro de su alcance cisHFO-1234ze, transHFO-1234ze, y todas las combinaciones y mezclas de éstos.

Aunque las propiedades de cisHFO-1234ze y transHFO-1234ze difieren en al menos algunos aspectos, y si bien las presentes composiciones semejantes a azeótropo están basadas principalmente en transHFO-1234ze, se contempla que la forma cisHFO-1234ze puede estar presente en ciertas realizaciones en cantidades que no niegan la naturaleza esencial de la composición semejante a azeótropo. De acuerdo con ello, debe entenderse que los términos "HFO-1234ze" y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se refieren a ambos estereoisómeros, y el uso de este término tiene por objeto indicar que cada una de las formas cis y trans se aplica y/o es útil para el propósito expuesto a no ser que se indique otra cosa.

Los compuestos HFO-1234 son materiales conocidos y se enumeran en 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 C3 saturados e insaturados que contienen halógeno se describe en las patentes U.S. Nos. 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786.

EP 974571 da a conocer la preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno por contacto de 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 solución alcohólica de KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Adicionalmente, métodos para producción de compuestos de acuerdo con la presente invención se describen generalmente en conexión con la solicitud de Patente de los Estados Unidos pendiente, titulada "Process for Producing Fluoropropenes" que lleva el número de expediente de abogado (H0003789 (26267)).

Adicionalmente, los solicitantes han reconocido que las composiciones semejantes a azeótropo de la presente invención exhiben propiedades que los hacen ventajosos para uso como, o en, numerosas aplicaciones, con inclusión de composiciones de transmisión de calor (que incluyen refrigerantes en acondicionamiento de aire para automóviles y sistemas de bomba de calor, y en acondicionamiento de aire estacionario, bombas de calor y sistemas de refrigeración), agentes de soplado, propelentes y agentes esterilizantes. De acuerdo con ello, otros aspectos adicionales de la presente invención proporcionan una o más composiciones semejantes a azeótropo de la presente invención y métodos asociados con estos y otros usos.

En otra realización, las composiciones de esta invención pueden utilizarse como propelentes en composiciones susceptibles de pulverización, sea solas o en combinación con propelentes conocidos. Las composiciones propelentes comprenden, más preferiblemente están constituidas esencialmente en, y de modo aún más preferible se componen de las composiciones de la invención. El ingrediente activo a pulverizar junto con ingredientes inertes, disolventes, y otros materiales puede estar presente también en la mezcla pulverizable. Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol. Materiales activos adecuados para ser pulverizados incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes, pulverizaciones para el cabello, disolventes de limpieza, lubricantes, así como materiales medicinales tales como medicaciones antiasmáticas.

Las presentes composiciones encuentran ventaja particular en métodos y sistemas que implican composiciones de aerosol, particularmente en composiciones medicinales, composiciones de limpieza, y otras composiciones pulverizables. Los expertos en la técnica podrán adaptar fácilmente las presentes composiciones para uso en tales aplicaciones sin experimentación excesiva.

Composiciones Semejantes a Azeótropos

Como se utiliza en esta memoria, el término "semejante a azeótropo" tiene por objeto en su sentido amplio incluir tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. A partir de los principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por presión,

temperatura, composición del líquido, y composición del vapor. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en el que la composición del líquido y la composición del vapor son iguales a la presión y temperatura indicadas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica hierven a temperatura constante y no pueden separarse durante un cambio de fase.

- 5 Las composiciones semejantes a azeótropo hierven a temperatura constante o temperatura esencialmente constante. Dicho de otro modo, para las composiciones semejantes a azeótropo, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es idéntica, o sustancialmente idéntica, a la composición del líquido original. Así, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia, si acaso, sólo en una proporción mínima o insignificante. Esto contrasta con las composiciones no semejantes a azeótropo en las cuales, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia en un grado sustancial. Todas las composiciones semejantes a azeótropo de la invención dentro de los intervalos indicados, así como ciertas composiciones fuera de estos intervalos son semejantes a azeótropo.

- 15 Las composiciones semejantes a azeótropo de la invención pueden incluir componentes adicionales que no forman nuevos sistemas semejantes a azeótropo, o componentes adicionales que no se encuentran en el primer corte de destilación. El primer corte de destilación es la primera fracción separada después que la columna de destilación exhibe operación en estado estacionario en condiciones de reflujo total. Una manera de determinar si la adición de un componente forma un nuevo sistema semejante a azeótropo de tal modo que queda fuera de esta invención consiste en destilar una muestra de la composición con el componente en condiciones que podría esperarse separaran una mezcla no azeotrópica en sus componentes separados. Si la mezcla que contiene el componente adicional no es semejante a un azeótropo, el componente adicional se separará por fraccionamiento de los componentes semejantes a azeótropo. Si la mezcla es semejante a un azeótropo, se obtendrá cierta cantidad finita de un primer corte de destilación que contiene la totalidad de los componentes de la mezcla que es de ebullición constante o se comporta como una sustancia simple.

- 25 De ello se sigue que otra característica de las composiciones semejantes a azeótropo es que existe una gama de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son semejantes a azeótropo o hierven a temperatura constante. Debe entenderse que la totalidad de dichas composiciones están abarcadas por los términos "semejante a azeótropo" y "de punto de ebullición constante". Como ejemplo, es bien conocido que a presiones diferentes, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, como lo hace el punto de ebullición de la composición. Así, un azeótropo de A y B representa un tipo singular de relación, pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o la presión. Se sigue que, para las composiciones semejantes a azeótropo, existe un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son semejantes a azeótropo. Debe entenderse que la totalidad de dichas composiciones están abarcadas por el término semejante a azeótropo como se utiliza en esta memoria.

- 35 Está bien reconocido en la técnica que no es posible predecir la formación de azeótropos. (Véanse, por ejemplo, la Patente U.S. No. 5.648.017 (columna 3, líneas 64-65) y la Patente U.S. No. 5.182.040 (columna 3, líneas 62-63). Los solicitantes han descubierto inesperadamente que HFO-1234 y HFCs, particularmente los HFCs arriba descritos, forman composiciones semejantes a azeótropo.

- 40 Conforme a ciertas realizaciones preferidas, las composiciones semejantes a azeótropo de la presente invención comprenden, y preferiblemente consisten esencialmente en, cantidades eficaces de HFO-1234 y los HFCs arriba indicados. El término "cantidades eficaces", como se utiliza en esta memoria, se refiere a la cantidad de cada componente que, por combinación con el otro componente, da como resultado la formación de una composición semejante a azeótropo de la presente invención.

- 45 Las composiciones semejantes a azeótropo de la presente invención se pueden producir por combinación de cantidades eficaces de HFO-1234 y un componente, preferiblemente en forma fluida, seleccionado del grupo consistente en 1,1-difluoroetano ("HFC-152a"), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ("HFC-227ea"), 1,1,1,2-tetrafluoroetano ("HFC-134a"), 1,1,1,2,2-pentafluoroetano ("HFC-125") y combinaciones de dos o más de éstos. Cualquiera de una gran diversidad de métodos conocidos en la técnica para combinar dos o más componentes a fin de formar una composición puede adaptarse para uso en los presentes métodos a fin de producir una composición semejante a azeótropo. Por ejemplo, transHFO-1234ze y HFC-152a pueden mezclarse físicamente, mezclarse más íntimamente, o combinarse de otro modo a mano y/o mecánicamente, como parte de un lote o reacción y/o proceso continuo, o por combinaciones de dos o más de tales pasos. A la vista de la descripción de esta memoria, los expertos en la técnica podrán fácilmente preparar composiciones semejantes a azeótropo de acuerdo con la presente invención sin experimentación excesiva.

- 55 Será apreciado por los expertos en la técnica que la producción de transHFO-1234ze dará comúnmente como resultado un producto que incluye una pequeña proporción de compuesto que no es transHFO-1234ze. Por ejemplo, sería común esperar que un producto designado como transHFO-1234ze incluyera un porcentaje menor, por ejemplo aproximadamente 0,5% en peso hasta aproximadamente 1% en peso de otros componentes, con inclusión particularmente de cisHFO-1234ze y/o HFO-1234yf. El término "constituido esencialmente en transHFO-1234ze" utilizado en esta memoria tiene por objeto incluir generalmente tales composiciones.

A no ser que se indique otra cosa, todos los porcentajes en peso consignados en esta memoria están basados en el peso total del HFO-1234 y el uno o más componentes seleccionados del grupo indicado en la composición semejante a azeótropo.

De acuerdo con ciertas realizaciones preferidas, las presentes composiciones semejantes a azeótropo de transHFO-1234ze tienen un punto de ebullición que va desde aproximadamente -15°C hasta aproximadamente -50°C , y de modo aún más preferible desde aproximadamente -28°C a aproximadamente -50°C , a aproximadamente 96500 Pa (14 psia). En ciertas realizaciones preferidas, las presentes composiciones tienen un punto de ebullición de aproximadamente $-23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. En otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones tienen un punto de ebullición de aproximadamente $-18^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Adicionalmente, en otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones tienen un punto de ebullición de aproximadamente $-47^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Preferiblemente, las composiciones que contienen HFO-1234 de la presente invención son composiciones semejantes a azeótropo sustancialmente homogéneas.

HFO-1234/HFC-134a

Ciertas realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan composiciones semejantes a azeótropo que comprenden transHFO-1234ze y HFC-134a. Preferiblemente, las nuevas composiciones semejantes a azeótropo de la presente invención comprenden cantidades eficaces de transHFO-1234ze y HFO-134a. Estas realizaciones proporcionan composiciones semejantes a azeótropo que consisten esencialmente en, Desde más de cero a aproximadamente 75% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 25% en peso a menos de 100% en peso de HFC-134a, más preferiblemente Desde más de cero a aproximadamente 60% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 40% en peso a menos de 100% en peso de HFO-134a, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 1% a aproximadamente 40% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 99% en peso de HFC-134a. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones semejantes a azeótropo comprenden, y con preferencia consisten esencialmente en, desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 35% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 95% en peso de HFO-134a.

Preferentemente, las composiciones de HFO-1234/HFC-134a de la presente invención tienen un punto de ebullición de aproximadamente -26°C hasta aproximadamente -23°C a aproximadamente 96500 Pa (14 psia).

Preferiblemente, las composiciones de HFO-1234/HFO-134a de la presente invención tienen un punto de ebullición de aproximadamente $-25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ a aproximadamente 96500 Pa (14 psia). En ciertas realizaciones, las composiciones tienen preferiblemente un punto de ebullición de aproximadamente $-25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, y de modo aún más preferible $-25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, medido siempre a aproximadamente 96500 Pa (14 psia).

Preferiblemente, el HFO-1234 de estas realizaciones es transHFO-1234ze.

HFO-1234/HFC-125

En ciertas otras realizaciones preferidas, la presente invención proporciona composiciones semejantes a azeótropo que comprenden transHFO-1234ze y HFC-125. Preferiblemente, tales composiciones nuevas semejantes a azeótropo de la presente invención comprenden, o consisten esencialmente en, cantidades eficaces de transHFO-1234ze y HFC-125. Estas realizaciones proporcionan preferiblemente composiciones semejantes a azeótropo que consisten esencialmente en,

Desde más de cero a aproximadamente 75% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 25% en peso a menos de 100% en peso de HFC-125, de modo aún más preferible desde aproximadamente mayor que cero a aproximadamente 60% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 40 a menos de 100% en peso de HFC-125, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 1% a aproximadamente 40% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 99% en peso de HFC-125. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones semejantes a azeótropo comprenden, y con preferencia consisten esencialmente en, desde aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 15% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 85% en peso a aproximadamente 98% en peso de HFO-125.

Otras composiciones preferidas comprenden, o consisten esencialmente en, Desde más de cero a aproximadamente 45% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 55 a menos de 100% en peso de HFC-125.

Preferiblemente, las composiciones de HFO-1234/HFC-125 de la presente invención tienen un punto de ebullición de aproximadamente -44°C hasta aproximadamente -50°C , a aproximadamente 96500 Pa (14 psia).

Preferiblemente, las composiciones de HFO-1234/HFC-125 de la presente invención tienen un punto de ebullición de aproximadamente -47°C hasta aproximadamente $\pm 2^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $-47^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ a aproximadamente 96500 Pa (14 psia).

HFO-1234/HFC-152a

En ciertas otras realizaciones preferidas, la presente invención proporciona composiciones semejantes a azeótropo que comprenden transHFO-1234ze y HFC-152a. Preferiblemente, tales composiciones nuevas semejantes a azeótropo de la presente invención comprenden, o consisten esencialmente en, cantidades eficaces de transHFO-1234ze y HFC-152a. Estas realizaciones proporcionan preferiblemente composiciones semejantes a azeótropo que consisten de modo esencialmente preferible en,

Desde más de cero a aproximadamente 50% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 50% en peso a menos de 100% en peso de HFC-152a, y de modo aún más preferible desde aproximadamente mayor que cero a aproximadamente 40% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 60 a menos de 100% en peso de HFC-152a. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones semejantes a azeótropo comprenden, y con preferencia consisten esencialmente en, desde aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 30% en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 85% en peso de HFO-152a.

Preferiblemente, las composiciones de HFO-1234/HFC-152a de la presente invención tienen un punto de ebullición de aproximadamente -22°C hasta aproximadamente -24°C a aproximadamente 96500 Pa (14 psia).

Preferiblemente, las composiciones de HFO-1234/HFO-152a de la presente invención tienen un punto de ebullición de aproximadamente -23°C ± 2°C a aproximadamente 96500 Pa (14 psia). En ciertas realizaciones, las composiciones tienen con preferencia un punto de ebullición de aproximadamente -23°C ± 1°C medido a aproximadamente 96500 Pa (14 psia).

Preferiblemente, el HFO-1234 de estas realizaciones es transHFO-1234ze.

HFO-1234/HFC-227ea

Ciertas realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan composiciones semejantes a azeótropo que comprenden transHFO-1234ze y HFC-227ea. Preferiblemente, las nuevas composiciones semejantes a azeótropo de la presente invención comprenden cantidades eficaces de transHFO-1234ze y HFO-227ea. Estas realizaciones proporcionan preferiblemente composiciones semejantes a azeótropo que consisten esencialmente en desde más de cero a aproximadamente 75 por ciento en peso de HFC-227ea y desde aproximadamente 25% en peso a menos de 100% en peso de transHFO-1234ze, más preferiblemente Desde más de cero a aproximadamente 60% en peso de HFC-227ea y desde aproximadamente 40% en peso a menos de 100% en peso de transHFO-1234ze, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 1% a aproximadamente 40 por ciento en peso de HFC-227ea y desde aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 99% en peso de transHFO-1234ze. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones semejantes a azeótropo comprenden, y con preferencia consisten esencialmente en, desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 35% en peso de HFC-227ea y desde aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 95% en peso de transHFO-1234ze.

Preferiblemente, las composiciones de HFO-1234/HFC-227ea de la presente invención tienen un punto de ebullición de aproximadamente -17°C hasta aproximadamente -19°C a aproximadamente 96500 Pa (14 psia).

Preferiblemente, las composiciones HFO-1234/HFO-227ea de la presente invención tienen un punto de ebullición de aproximadamente -18°C ± 2°C a aproximadamente 96500 Pa (14 psia), y de modo aún más preferible aproximadamente -18°C ± 1°C, medido a aproximadamente 96500 Pa (14 psia).

Preferiblemente, el HFO-1234 de estas realizaciones es transHFO-1234ze.

Aditivos de la Composición

Las composiciones semejantes a azeótropo de la presente invención pueden incluir además cualquiera de una diversidad de aditivos opcionales que incluyen lubricantes, estabilizadores, pasivadores de metales, inhibidores de corrosión, supresores de inflamabilidad, y análogos.

Conforme a ciertas realizaciones, las composiciones semejantes a azeótropo de la presente invención comprenden además un estabilizador. Puede utilizarse cualquiera de una diversidad de compuestos adecuados para estabilizar una composición semejante a azeótropo de la presente invención. Ejemplos de ciertos estabilizadores preferidos incluyen composiciones estabilizadoras que comprenden compuestos estabilizadores basados en dienos, y/o compuestos fenólicos, y/o epóxidos seleccionados del grupo consistente en epóxidos aromáticos, epóxidos de alquilo, epóxidos de alqueno, y combinaciones de dos o más de ellos.

En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención comprenden además un lubricante. Cualquiera de una diversidad de lubricantes convencionales y no convencionales puede utilizarse en las composiciones de la presente invención. Un requerimiento importante para el lubricante es que, cuando se utiliza en un sistema refrigerante, debe existir suficiente lubricante que retorne al compresor del sistema a fin de que se lubrique el compresor. Así, la idoneidad de un lubricante para cualquier sistema dado viene determinada en parte por las características refrigerantes/lubricantes y en parte por las características del sistema en el que está propuesta su utilización. Ejemplos de lubricantes adecuados incluyen los que se utilizan por regla general comúnmente en maquinaria de refrigeración que utilice o esté diseñada para utilizar refrigerantes de

hidrofluorocarbonos (HFC), refrigerantes de clorofluorocarbonos y refrigerantes de hidroclorofluorocarbonos, con inclusión de aceite mineral, aceite de silicona, polialquilbencenos (a los que se hace referencia a veces como (PABs), ésteres de polioles (a los que se hace referencia a veces como POEs), polialquilenglicoles (a los que se hace referencia a veces como (PAGs), ésteres de polialquilenglicol (a los que se hace referencia a veces como

5 ésteres PAG), polivinil-éteres (a los que se hace referencia a veces como PVEs), poli(alfa-olefinas) (a los que se hace referencia a veces como PAOs) y aceites de halocarbonos, particularmente poli(clorotrifluoroetileno) y análogos. Aceites minerales, que comprenden aceites parafínicos o aceites nafténicos, están disponibles comercialmente. Aceites minerales disponibles comercialmente incluyen Witco LP 250 (marca registrada) de Witco, Zerol300 (marca registrada) de Shrieve Chemical, Surisco 3GS de Witco, y Calumet R015 de Calumet. Lubricantes

10 de polialquilbenceno disponibles comercialmente incluyen Zerol 150 (marca registrada). Ésteres disponibles comercialmente incluyen dipelargonato de neopentil-glicol, que está disponible como Emery 2917 (marca registrada), y Hatcol 2370 (marca registrada). PAGs disponibles comercialmente incluyen Motorcraft PAG Refrigerant Compressor Oil, disponible de Ford, estando disponibles productos similares de Dow. PAOs disponibles comercialmente incluyen CP-4600 de CPI Engineering. PVEs disponibles comercialmente están disponibles de

15 Idemitsu Kosan. Ésteres de PAG disponibles comercialmente están disponibles de Chrysler. Otros ésteres útiles incluyen ésteres fosfato, ésteres de ácidos dibásicos, y fluoroésteres.

Para sistemas de refrigeración que utilicen o estén diseñados para utilizar HFCs, se prefiere generalmente utilizar como lubricantes PAGs, ésteres de PAG, PVEs, y POEs, en particular para sistemas que comprenden refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire (especialmente para acondicionamiento de aire de automóviles) y

20 bombas de calor. Para sistemas de refrigeración que utilicen o estén diseñados para utilizar CFCs o HCFCs, se prefiere generalmente utilizar como lubricantes aceite mineral o PAB. En ciertas realizaciones preferidas, los lubricantes de esta invención son compuestos orgánicos que están constituidos por carbono, hidrógeno y oxígenos con cierta ratio de oxígeno a carbono y se incluyen para proporcionar, en combinación con las cantidades utilizadas, solubilidad y/o miscibilidad eficaces con el refrigerante a fin de asegurar un retorno suficiente del lubricante al

25 compresor. Esta solubilidad o miscibilidad existe preferiblemente a al menos una temperatura de aproximadamente -30°C y 70°C.

Los PAGs y ésteres de PAG son muy preferidos en ciertas realizaciones, dado que los mismos están actualmente en uso en aplicaciones particulares tales como sistemas de acondicionamiento de aire móviles para equipo original. Los ésteres de polioles son muy preferidos en ciertas otras realizaciones dado que los mismos están actualmente en

30 uso particularmente en aplicaciones no móviles tales como acondicionamiento y refrigeración de aire residencial, comercial e industrial. Por supuesto, pueden utilizarse mezclas diferentes de diferentes tipos de lubricantes.

Usos de las Composiciones

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

35 comprenden una composición semejante a azeótropo de la presente invención. Las composiciones de transmisión de calor de la presente invención son adaptables generalmente para uso en aplicaciones de transmisión de calor, es decir, como medio de calentamiento y/o enfriamiento. Aunque se contempla que las composiciones de la presente invención pueden incluir la presente composición semejante a azeótropo en combinación con uno o más compuestos o combinaciones de compuestos distintas en cantidades ampliamente variables, se prefiere

40 generalmente que las composiciones de transmisión de calor de la presente invención, que incluyen composiciones refrigerantes, estén constituidas esencialmente por, y en algunas realizaciones consistan en las presentes composiciones semejantes a azeótropo.

Las composiciones de transmisión de calor de la presente invención pueden utilizarse en cualquiera de una gran diversidad de sistemas de refrigeración que incluyen acondicionamiento de aire (con inclusión tanto de sistemas de

45 acondicionamiento de aire estacionarios como móviles), refrigeración, sistemas de bomba de calor, y análogos. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención se utilizan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para uso con un refrigerante de HFC, tal como, por ejemplo, refrigerante de HFC-134a o refrigerante de HCFC, tal como, por ejemplo, HCFC-22. Las composiciones preferidas de la presente invención tienden a exhibir muchas de las características deseables de los refrigerantes de HFC-134a y otros refrigerantes de

50 HFC, con inclusión de ininflamabilidad, y un GWP que es tan bajo como, o menor que el de los refrigerantes de HFC convencionales, y una capacidad que es sustancialmente similar a o coincide sustancialmente, y preferiblemente es tan alta como o mayor que la de tales refrigerantes. En particular, los solicitantes han reconocido que las presentes composiciones tienden a exhibir potenciales de calentamiento global ("GWPs"), preferiblemente menores que aproximadamente 1000, con más preferencia menores que aproximadamente 500, y de modo aún más preferible

55 menores que aproximadamente 150. Adicionalmente, la naturaleza de ebullición relativamente constante de las composiciones de la presente invención hace que las mismas sean más deseables que ciertos HFCs convencionales, tales como R-404A o combinaciones de HFC-32, HFC-125 y HFC-134a (a la combinación HFC-32:HFC-125:HFC-134a en ratios aproximadas en peso 23:25:52 se hace referencia como R-407C), para uso como refrigerantes en muchas aplicaciones. Las composiciones de transmisión de calor de la presente invención son

60 particularmente preferidas como sustitutivos para HFC-134, HFC-152a, HFC-22, R12 y R500. Se cree que las

presentes composiciones son adecuadas también como sustitutivos para las composiciones arriba indicadas en otras aplicaciones, tales como aerosoles, agentes de soplado y análogos.

En ciertas otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones se utilizan en sistemas de transmisión de calor en general, y en sistemas de refrigeración en particular, diseñados originalmente para uso con un refrigerante de CFC. Composiciones de refrigeración preferidas de la presente invención pueden utilizarse en sistemas de refrigeración que contienen un lubricante utilizado convencionalmente con refrigerantes de CFC, tales como aceites minerales, polialquilbenceno, polialquilenglicoles, y análogos, o pueden utilizarse con otros lubricantes utilizados tradicionalmente con refrigerantes de HFC.

Como se utiliza en esta memoria, el término "sistema de refrigeración" se refiere generalmente a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de un sistema o aparato de este tipo que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, congeladores (con inclusión de congeladores que utilizan compresores centrífugos), sistemas de refrigeración del transporte, sistemas de refrigeración comerciales y análogos.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención pueden utilizarse para readaptar sistemas de refrigeración que contienen HFC, HCFC, y/o refrigerantes de CFC y lubricantes utilizados convencionalmente con ellos. Preferiblemente, los presentes métodos implican recargar un sistema refrigerante que contiene un refrigerante a reemplazar y un lubricante que comprende los pasos de (a) retirar el refrigerante a reemplazar del sistema de refrigeración mientras se retiene una porción sustancial del lubricante en dicho sistema; y (b) introducir en el sistema una composición de la presente invención. Como se utiliza en esta memoria, el término "porción sustancial" se refiere generalmente a una cantidad de lubricante que es al menos aproximadamente 50% (en peso) de la cantidad de lubricante contenida en el sistema de refrigeración antes de la retirada del refrigerante que contiene cloro. Preferiblemente, la porción sustancial de lubricante en el sistema de acuerdo con la presente invención es una cantidad de al menos aproximadamente 60% del lubricante contenido originalmente en el sistema de refrigeración, y más preferiblemente una cantidad de al menos aproximadamente 70%. Como se utiliza en esta memoria, el término "sistema de refrigeración" se refiere en general a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de dicho sistema o aparato, que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, congeladores, sistemas de refrigeración del transporte, sistemas de refrigeración comerciales y análogos.

Muchos sistemas de refrigeración existentes están adaptados actualmente para uso en conexión con refrigerantes existentes, y se cree que las composiciones de la presente invención son adaptables para uso en muchos de tales sistemas, sea con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones de la presente invención pueden proporcionar ventaja como sustitutivo en sistemas más pequeños basados corrientemente en ciertos refrigerantes, por ejemplo aquéllos que requieren una pequeña capacidad de refrigeración y que por tanto dictan una necesidad de desplazamiento del compresor relativamente pequeña. Adicionalmente, en realizaciones en las que se desea utilizar una composición refrigerante de menor capacidad de la presente invención, por razones de eficiencia por ejemplo, para reemplazar un refrigerante de mayor capacidad, tales realizaciones de las presentes composiciones proporcionan una ventaja potencial. Así, en ciertas realizaciones se prefiere utilizar composiciones de la presente invención, en particular composiciones que comprenden una proporción sustancial de, y en algunas realizaciones que consisten esencialmente en las presentes composiciones semejantes a azeótropo, como sustitutivo de refrigerantes existentes, tales como: HFC-134a; CFC-12; HCFC-22; HFC-152a; combinaciones de pentafluoroetano (HFC-125), trifluoroetano (HFC-143a) y tetrafluoroetano (HFC-134a) (a la combinación HFC-125:HFC-143a:HFC-134a en ratio en peso aproximada 44:52:4 se hace referencia como R-404A); combinaciones de HFC-32, HFC-125 y HFC-134a (a la combinación HFC-32:HFC-125:HFC-134a en ratio en peso aproximada 23:25:52 se hace referencia como R-407C); combinaciones de fluoruro de metileno (HFC-32) y pentafluoroetano (HFC-125) (a la combinación HFC-32:HFC-125 en ratio en peso aproximada 50:50 se hace referencia como como R-410A); la combinación de CFC-12 y 1,1-difluoroetano (HFC-152a) (a la combinación CFC-12:HFC-152a en una ratio en peso 73,8-26,2 se hace referencia como R-500); y combinaciones de HFC-125 y HFC-143a) (a la combinación HFC-125:HFC-143a en ratio en peso aproximada 50:50 se hace referencia como R-507A). En ciertas realizaciones puede ser beneficioso también utilizar las presentes composiciones en conexión con la reemplazamiento de refrigerantes formados a partir de la combinación HFC-32:HFC-125:HFC-134a en ratio en peso aproximada 20:40:40, que se conoce como R-407A, o en ratio en peso aproximada 15:15:70, que se conoce como R-407D. Las composiciones de transmisión de calor de la presente invención son particularmente preferidas como sustitutivos para R-22, R-32, R-404A, R-407A, R-407C, R-407D, R-410A y R-507A. Las presentes composiciones se consideran también adecuadas como sustitutivos para las composiciones arriba indicadas en otras aplicaciones, tales como aerosoles, agentes de soplado y análogos.

En ciertas aplicaciones, los refrigerantes de la presente invención permiten potencialmente el uso ventajoso de compresores de mayor desplazamiento, dando así como resultado mejor eficiencia energética que otros refrigerantes, tales como HFC-134a. Por tanto, las composiciones refrigerantes de la presente invención proporcionan la posibilidad de alcanzar una ventaja competitiva sobre una base energética para aplicaciones de reemplazamiento de refrigerantes. Se considera que las composiciones de la presente invención presentan ventaja también (sea en sistemas originales o cuando se utilizan como sustitutivo para refrigerantes tales como CFC-12,

5 HCFC-22, HFC-134a, HFC-152a, R-404A, R-410A, R-407C, R500 y R-507A), en congeladores utilizados típicamente en conexión con sistemas comerciales de acondicionamiento de aire y refrigeración. En algunas de tales realizaciones, se prefiere incluir en las presentes composiciones desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30%, y en ciertos casos más preferiblemente 0,5% a aproximadamente 15% en peso de un supresor de la inflamabilidad suplementario. En este sentido, debe indicarse que el componente HFO-1234ze y el otro compuesto en la composición semejante a azeótropo de las presentes composiciones pueden actuar en ciertas realizaciones como supresor de la inflamabilidad con respecto a otros componentes de la composición. Por ejemplo, en casos en que otros componentes más inflamables que HFO-1234ze se incluyen en la composición, HFO-1234ze puede funcionar como supresor de la inflamabilidad de dicho otro componente. Así, cualesquiera componentes adicionales que tengan funcionalidad supresora de la inflamabilidad en la composición se hará referencia a veces en esta memoria como supresor de la inflamabilidad suplementario.

En ciertas realizaciones, pueden incluirse en las composiciones de transmisión de calor de la presente invención co-refrigerantes, con inclusión por ejemplo de HFCs, HCFCs y CFCs, con inclusión de uno o más de los compuestos siguientes, incluyendo cualquiera y la totalidad de los isómeros de los mismos:

15 Triclorofluorometano (CFC-11)
 Diclorodifluorometano (CFC-12)
 Difluorometano (HFC-32)
 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)
 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)
 20 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)
 Agua
 CO₂.

25 La cantidad relativa de cualquiera de los componentes arriba indicados, así como cualesquiera componentes adicionales que puedan incluirse en las presentes composiciones, se pueden incorporar en cantidades dependientes de la aplicación particular de la composición, y se considera que la totalidad de dichas cantidades relativas están dentro del alcance de la presente invención, con la condición preferiblemente de que tales componentes no invaliden la naturaleza semejante a azeótropo de las composiciones preferidas descritas en esta memoria.

30 Los presentes métodos, sistemas y composiciones son adaptables por tanto para uso en conexión con sistemas y dispositivos de acondicionamiento de aire de automóviles, sistemas y dispositivos de refrigeración comerciales, congeladores (con inclusión de sistemas que utilizan compresores centrífugos), refrigeradores y congeladores residenciales, sistemas generales de acondicionamiento de aire, bombas de calor y análogos.

35 Cualquiera de una amplia gama de métodos conocidos puede utilizarse para eliminar los refrigerantes a reemplazar de un sistema de refrigeración mientras que se retira menos que una proporción principal del lubricante contenido en el sistema. Por ejemplo, dado que los refrigerantes son muy volátiles con relación a los lubricantes tradicionales basados en hidrocarburos (los puntos de ebullición de los refrigerantes son generalmente inferiores a 10°C, mientras que los puntos de ebullición de los aceites minerales son generalmente mayores que 200°C), en realizaciones en las que el lubricante es un lubricante basado en hidrocarburos, el paso de retirada puede realizarse fácilmente extrayendo por bombeo los refrigerantes que contienen cloro en estado gaseoso de un sistema de refrigeración que contiene lubricantes en estado líquido. Dicha retirada puede realizarse por cualquiera de varios procedimientos conocidos en la técnica, con inclusión del uso de un sistema de recuperación de refrigerante, tal como el sistema de recuperación fabricado por Robinair de Ohio. Alternativamente, un recipiente de refrigerante evacuado y refrigerado puede conectarse al lado de baja presión de un sistema de refrigeración de tal modo que el refrigerante gaseoso se aspira al recipiente evacuado y se retira. Además, puede conectarse un compresor a un sistema de refrigeración para bombear el refrigerante del sistema a un recipiente evacuado. A la vista de la descripción anterior, quienes poseen experiencia ordinaria en la técnica podrán retirar fácilmente los lubricantes que contienen cloro de los sistemas de refrigeración y proporcionar un sistema de refrigeración que contiene un lubricante basado en hidrocarburos y no contiene prácticamente cantidad alguna de refrigerante que contiene cloro conforme a la presente invención.

50 Cualquiera de una extensa gama de métodos para introducir las presentes composiciones refrigerantes en un sistema de refrigeración puede utilizarse en la presente invención. Por ejemplo, un método comprende conectar un recipiente de refrigerante al lado de baja presión de un sistema de refrigeración y poner en funcionamiento el compresor del sistema de refrigeración para aspirar el refrigerante en el sistema. En tales realizaciones, el recipiente del refrigerante puede estar colocado en una balanza, de tal modo que la cantidad de composición refrigerante que entra en el sistema puede monitorizarse. Cuando se ha introducido en el sistema una cantidad deseada de composición refrigerante, se interrumpe la carga. Alternativamente, está disponible en el comercio una extensa gama de instrumentos de carga, conocidos por los expertos en la técnica. De acuerdo con ello, a la vista de la descripción que antecede, los expertos en la técnica podrán introducir fácilmente las composiciones refrigerantes de la presente invención en los sistemas de refrigeración con arreglo a la presente invención sin experimentación excesiva.

De acuerdo con ciertas otras realizaciones, la presente invención proporciona sistemas de refrigeración que comprenden un refrigerante de la presente invención y métodos de producción de calentamiento o enfriamiento por condensación y/o evaporación de una composición de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos para refrigeración que incluyen enfriamiento de otro fluido directa o indirectamente o un cuerpo directa o indirectamente, comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición semejante a azeótropo de la presente invención y evaporar después de ello dicha composición refrigerante en la proximidad del fluido o cuerpo a enfriar. Ciertos métodos preferidos para calentamiento de un artículo comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición semejante a azeótropo de la presente invención en la proximidad del fluido o cuerpo a calentar y evaporar después de ello dicha composición refrigerante. Como se utiliza en esta memoria, debe entenderse que el término "cuerpo" se refiere no sólo a objetos inanimados sino también a tejido vivo, con inclusión de tejido animal en general y tejido humano en particular. Por ejemplo, ciertos aspectos de la presente composición implicaban la aplicación de la presente composición a tejido humano para uno o más propósitos terapéuticos, tales como una técnica de alivio del dolor, como anestésico preparatorio, o como parte de una terapia que implica reducir la temperatura del cuerpo que se está tratando. En ciertas realizaciones, la aplicación al cuerpo comprende proporcionar las presentes composiciones en forma líquida a presión, preferiblemente en un recipiente presurizado que tiene una válvula y/o tobera de descarga de una sola vía, y liberar el líquido del recipiente presurizado por pulverización o aplicación de otro modo de la composición al cuerpo. A la vista de la exposición de esta memoria, los expertos en la técnica podrán calentar y enfriar fácilmente artículos de acuerdo con la presente invención sin experimentación excesiva.

Los solicitantes han encontrado que en los sistemas de la presente invención muchos de los parámetros importantes de eficiencia del sistema de refrigeración están relativamente próximos a los parámetros para R-134A. Dado que muchos sistemas de refrigeración existentes han sido diseñados para R-134A, o para otros refrigerantes con propiedades similares a R-134A, los expertos en la técnica apreciarán la ventaja sustancial de un refrigerante de GWP bajo y/o de agotamiento del ozono bajo que puede utilizarse como sustitutivo para R-134A o refrigerantes similares con modificaciones relativamente mínimas del sistema. Se considera que en ciertas realizaciones la presente invención proporciona métodos de readaptación que comprenden reemplazar el refrigerante en un sistema existente con una composición de la presente invención, sin modificación sustancial del sistema. En ciertas realizaciones preferidas, el paso de reemplazamiento es un reemplazamiento directo en el sentido de que no se requiere rediseño sustancial alguno del sistema y no precisa ser reemplazada ninguna parte importante del equipo para acomodar el refrigerante de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden un reemplazamiento directo en el que la capacidad del sistema es al menos aproximadamente 70%, con preferencia al menos aproximadamente 85%, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 90% de la capacidad del sistema antes del reemplazamiento. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden un reemplazamiento directo en el que la presión de aspiración y/o la presión de descarga del sistema, y aún más preferiblemente ambas, es/son al menos aproximadamente 70%, de modo más preferible al menos aproximadamente 90% y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 95% de la capacidad del sistema antes del reemplazamiento. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden un reemplazamiento directo en el que el flujo másico del sistema tiene al menos aproximadamente 80%, y de modo aún más preferible al menos 90% de la capacidad del sistema antes del reemplazamiento.

En otra realización, las composiciones semejantes a azeótropo de esta invención pueden utilizarse como propelentes en composiciones pulverizables, sea solas o en combinación con propelentes conocidos. La composición propelente comprende, más preferiblemente consiste esencialmente en, y, de modo aún más preferible, se compone de las composiciones semejantes a azeótropo de la invención. El ingrediente activo a pulverizar junto con ingredientes inertes, disolventes, y otros materiales puede estar presente también en la mezcla pulverizable. Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol. Materiales activos adecuados a pulverizar incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes, pulverizaciones para el cabello, y disolventes de limpieza, así como materiales medicinales tales como medicaciones anti-asma. El término materiales medicinales se utiliza en esta memoria en su sentido más amplio para incluir cualquiera y todos los materiales que son, o al menos se cree que son, eficaces en conexión con tratamientos terapéuticos, de diagnóstico, de alivio del dolor, y similares, y como tales podrían incluir por ejemplo fármacos y sustancias biológicamente activas.

Otra realización adicional de la presente invención se refiere a un agente de soplado que comprende una o más composiciones semejantes a azeótropo de la invención. En general, el agente de soplado puede incluir las composiciones semejantes a azeótropo de la presente invención en cantidades que varían ampliamente. Generalmente se prefiere, sin embargo, que los agentes de soplado comprendan las presentes composiciones semejantes a azeótropo en cantidades de al menos aproximadamente 5% en peso, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 15% en peso, del agente de soplado. En ciertas realizaciones preferidas, el agente de soplado comprende al menos aproximadamente 50% en peso de las presentes composiciones, y en ciertas realizaciones el agente de soplado consiste esencialmente en la presente composición semejante a azeótropo. En ciertas realizaciones preferidas, el agente de soplado incluye, además de las presentes composiciones, uno o más co-agentes de soplado, cargas, modificadores de la presión de vapor, supresores de la llama, estabilizadores y adyuvantes análogos.

En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones susceptibles de transformarse en espuma. Las composiciones susceptibles de transformarse en espuma de la presente invención incluyen generalmente uno o más componentes capaces de transformarse en espuma que tienen una estructura generalmente alveolar y un agente de soplado de acuerdo con la presente invención. En ciertas realizaciones, los uno o más componentes comprenden una composición termoendurecible capaz de transformarse en espuma y/o composiciones susceptibles de transformarse en espuma. Ejemplos de composiciones termoendurecibles incluyen composiciones de espumas de poliuretano y poliisocianurato, así como composiciones de espuma fenólicas, y métodos de preparación de espumas. En tales realizaciones de espuma termoendurecible, una o más las presentes composiciones semejantes a azeótropo se incluyen como agente de soplado en una composición susceptible de transformarse en espuma, o como una parte de una composición susceptible de transformarse en espuma de dos o más partes, composición que incluye preferiblemente uno o más componentes adicionales capaces de reaccionar y transformarse en espuma en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura alveolar, como es bien conocido en la técnica. En ciertas otras realizaciones, los uno o más componentes comprenden materiales termoplásticos, particularmente polímeros y/o resinas termoplásticos(as). Ejemplos de componentes de espuma termoplásticos incluyen poliolefinas, tales como poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP) y poli(tereftalato de etileno) (PET), así como espumas formadas a partir de los mismos, preferiblemente espumas de baja densidad. En ciertas realizaciones, la composición termoplástica susceptible de transformarse en espuma es una composición extrudible.

Será apreciado por los expertos en la técnica, especialmente a la vista de la exposición contenida en esta memoria, que el orden y la manera en la que se forma y/o se añade el agente de soplado de la presente invención a la composición susceptible de transformarse en espuma no afecta generalmente a la operatividad de la presente invención. Por ejemplo, en el caso de espumas extrudibles, es posible que los diversos componentes del agente de soplado, e incluso los componentes de la presente composición, no se mezclen con anterioridad a la introducción del equipo de extrusión, o incluso que los componentes no se añadan al mismo punto del equipo de extrusión. Así, en ciertas realizaciones, puede ser deseable introducir uno o más componentes del agente de soplado en una primera localización en el extrusor, que se encuentra aguas arriba del sitio de adición de uno o más componentes distintos del agente de soplado, con la expectativa de que los componentes se reunirán en el extrusor y/u operarán más eficazmente de esta manera. Sin embargo, en ciertas realizaciones, dos o más componentes del agente de soplado se combinan previamente y se introducen juntos en la composición susceptible de transformarse en espuma, sea directamente o como parte de una premezcla que se añade entonces ulteriormente a otras partes de la composición susceptible de transformarse en espuma.

La invención se refiere también a espuma, y preferiblemente espuma de celdillas cerradas, preparada a partir de una formulación de espuma de polímero que contiene una composición de la invención, preferiblemente como parte del agente de soplado.

En ciertas realizaciones preferidas, agentes dispersantes, estabilizadores de celdillas, surfactantes y otros aditivos pueden incorporarse también en las composiciones de agente de soplado de la presente invención. Los surfactantes se añaden, opcional pero preferiblemente, para servir como estabilizadores de las celdillas. Algunos materiales representativos se venden bajo los nombres de DC-193, B-8404, y L-5340 que son, generalmente, copolímeros de bloques polisiloxano-polioxilquileno tales como los dados a conocer en las Patentes U.S. Nos. 2.834.748, 2.917.480, y 2.846.458.

Otros aditivos opcionales para la mezcla de agente de soplado pueden incluir retardantes o supresores de la llama tales como tri(2-cloroetil)fosfato, tri(2-cloropropil)fosfato, tri(2,3-dibromopropil)-fosfato, tri(1,3-dicloropropil)-fosfato, fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, poli(cloruro de vinilo), y análogos.

Cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en "Polyurethanes Chemistry and Technology," Volúmenes I y II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, NY, puede utilizarse o adaptarse para uso de acuerdo con las realizaciones de espuma de la presente invención.

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

50 EJEMPLOS

La invención se ilustra adicionalmente en el ejemplo que sigue que tiene por objeto ser ilustrativo, pero no limitante en modo alguno. Para los ejemplos 1-4, se utilizó un ebuliómetro del tipo general descrito por Swietolski en su libro "Ebulliometric Measurements" (Reinhold, 1945).

Ejemplo 1

55 Se utiliza un ebuliómetro consistente en un tubo con camisa de vacío provisto de un condensador en cabeza que está equipado adicionalmente con un Termómetro de Cuarzo. Se cargan aproximadamente 21 g de HFC-134a en el ebuliómetro y se añade luego HFO-1234ze en incrementos pequeños medidos. Se observa descenso de la

5 temperatura cuando se añade HFO-1234 a HFC-134a, lo que indica que se forma un azeótropo binario de punto de ebullición mínimo. Desde más de aproximadamente 0 a aproximadamente 51 por ciento en peso de HFO-1234ze, el punto de ebullición de la composición cambiaba en aproximadamente 1,3°C o menos. Se estudiaron las mezclas binarias que se muestran en la Tabla 1 y el punto de ebullición de las composiciones cambiaba en menos de aproximadamente 2°C. Las composiciones exhiben propiedades de azeótropo y/o semejantes a azeótropo a lo largo de este intervalo.

Tabla 1

Composiciones HFO-1234/HFC-134a a 14,41 psia

T (C)	% peso 134a	% peso Trans-1234ze
-25,288	100,00	0,00
-25,522	99,07	0,93
-25,581	95,01	4,99
-25,513	91,74	8,26
-25,444	86,21	13,79
-25,366	77,87	22,13
-24,926	67,47	32,53
-24,633	61,67	38,33
-24,291	55,23	44,77
-23,998	51,05	48,95

10 **Ejemplo 2**

15 Se utiliza un ebulliómetro consistente en un tubo con camisa de vacío provisto de un condensador en cabeza que está equipado adicionalmente con un Termómetro de Cuarzo. Se cargan aproximadamente 35 g de HFC-125 en el ebulliómetro y se añade luego HFO-1234ze en incrementos pequeños medidos. Se observa descenso de la temperatura cuando se añade HFO-1234ze a HFC-125, lo que indica que se está formando un azeótropo binario de punto de ebullición mínimo. Desde más de aproximadamente 0 a aproximadamente 24 por ciento en peso de HFO-1234ze, el punto de ebullición de la composición cambiaba aproximadamente en 2°C o menos. Se estudiaron las mezclas binarias que se muestran en la Tabla 1 y el punto de ebullición de las composiciones cambiaba en menos de aproximadamente 6°C. Las composiciones exhiben propiedades de azeótropo y/o semejantes a azeótropo a lo largo de este intervalo.

20 Tabla 2

Composiciones HFO-1234/HFC-125 a 14,40 psia

T (C)	% Peso 125	% Peso Trans- 1234ze
-48,446	100,00	0,00
-48,546	99,42	0,58
-48,898	96,35	3,65
-48,697	92,27	7,73
-47,842	84,68	15,32
-46,686	77,49	22,51
-44,856	68,02	31,98
-43,177	59,57	40,43
-42,513	56,97	43,03

Ejemplo 3

25 Se utiliza un ebulliómetro consistente en un tubo con camisa de vacío provisto de condensador en cabeza, que está equipado adicionalmente con un Termómetro de Cuarzo. Se cargan aproximadamente 17 g de HFC-152a en el ebulliómetro y se añade luego HFO-1234 en incrementos pequeños medidos. Se observa descenso de la temperatura cuando se añade HFO-1234 a HFC-152a, lo que indica que se está formando un azeótropo binario de punto de ebullición mínimo. Desde más de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso de HFO-

1234, el punto de ebullición de la composición cambiaba aproximadamente en 0,8°C o menos. Se estudiaron las mezclas binarias que se muestran en la Tabla 1, y el punto de ebullición de las composiciones cambiaba en menos de aproximadamente 1°C. Las composiciones exhiben propiedades de azeótropo y/o semejantes a azeótropo a lo largo de este intervalo.

5 Tabla 3

Composiciones HFO-1234/HFC-152a a 14,39 psia

T (C)	% Peso 152a	% Peso Trans-1234ze
-23,455	100,00	0,00
-23,504	99,34	0,66
-23,631	96,83	3,17
-23,778	94,99	5,01
-23,817	87,22	12,78
-24,160	81,49	18,51
-23,797	70,59	29,41

Ejemplo 4

- 10 Se utiliza un ebulliómetro consistente en un tubo con camisa de vacío provisto de condensador en cabeza, que está equipado adicionalmente con un Termómetro de Cuarzo. Se cargan aproximadamente 18 g de HFO-1234 en el ebulliómetro y se añade luego HFC-227ea en incrementos pequeños medidos. Se observa descenso de la temperatura cuando se añade HFC-227ea a HFO-1234, lo que indica la formación de un azeótropo binario de punto de ebullición mínimo. Desde más de aproximadamente 0 a aproximadamente 53 por ciento en peso de HFC-227ea, el punto de ebullición de la composición cambiaba aproximadamente en 0,7°C o menos.
- 15 binarias que se muestran en la Tabla 1 y el punto de ebullición de las composiciones cambiaba en menos de aproximadamente 1°C. Las composiciones exhiben propiedades de azeótropo y/o semejantes a azeótropo a lo largo de este intervalo.

Tabla 4

Composiciones HFO-1234/HFC-227ea a 14,44 psia

T (C)	% Peso Trans- 1234ze	% Peso 227ea
-18,124	100,00	0,00
-18,310	98,87	1,13
-18,506	93,23	6,77
-18,653	86,62	13,38
-18,741	76,24	23,76
-18,555	66,40	33,60
-18,359	58,18	41,82
-18,114	52,63	47,37
-18,055	46,56	53,44

REIVINDICACIONES

1. Una composición semejante a azeótropo que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (transHFO-1234ze) y un compuesto seleccionado del grupo consistente en 1,1-difluoroetano ("HFC-152a"), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ("HFC-227ea"), 1,1,1,2-tetrafluoroetano ("HFC-134a"), y 1,1,1,2,2-pentafluoroetano ("HFC-125") que consiste esencialmente en desde más de cero a 75 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 25 hasta menos de 100 por ciento en peso de HFC-134a; o que consiste esencialmente en desde más de cero a 75 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 25 hasta menos de 100 por ciento en peso de HFC-125; o que consiste esencialmente en desde más de cero hasta 75 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 25 hasta menos de 100 por ciento en peso de HFC-152a; o que consiste esencialmente en desde más de cero a 75 por ciento en peso de HFC-227ea y desde aproximadamente 25 hasta menos de 100 por ciento en peso de transHFO-1234ze.
2. La composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1 que consiste esencialmente en desde más de cero hasta 60 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 40 a menos de 100 por ciento en peso de HFC-134a.
3. La composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1 que consiste esencialmente en 5 a 35 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 65 a 95 por ciento en peso de HFC-134a.
4. Una composición semejante a azeótropo conforme a la reivindicación 1 que consiste esencialmente en desde más de cero a 75 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 25 a menos de 100 por ciento en peso de HFC-134a, que tiene un punto de ebullición que va desde -26°C a -23°C a una presión de aproximadamente 99 kPa (14,4 psia).
5. Una composición semejante a azeótropo conforme a la reivindicación 2 o la reivindicación 3 que tiene un punto de ebullición que va desde -26°C a -23°C a una presión de aproximadamente 99 kPa (14,4 psia).
6. La composición semejante a un azeótropo de la reivindicación 1 que consiste esencialmente en 2 a 15 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 85 a 98 por ciento en peso de HFC-125.
7. Una composición semejante a un azeótropo conforme a la reivindicación 1 que consiste esencialmente en desde más de cero a 75 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 25 a menos de 100 por ciento en peso de HFC-125, que tiene un punto de ebullición de -50°C a -44°C a una presión de aproximadamente 96 kPa (14 psia).
8. Una composición semejante a azeótropo conforme a la reivindicación 6 que tiene un punto de ebullición que va desde -50°C a -44°C a una presión de aproximadamente 96 kPa (14 psia).
9. La composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1 que consiste esencialmente en desde más de cero a 50 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 50 a menos de 100 por ciento en peso de HFC-152a.
10. La composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1, que consiste esencialmente en desde más de cero a 40 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 60 a menos de 100 por ciento en peso de HFC-152a.
11. Una composición semejante a azeótropo conforme a la reivindicación 1 que consiste esencialmente en 15 a 30 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 70 a 85 por ciento en peso de HFC-152a, que tiene un punto de ebullición que va desde -26°C a -23°C a una presión de aproximadamente 99 kPa (14,4 psia).
12. La composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1, que consiste esencialmente en desde más de cero a 60 por ciento en peso de HFC-227ea y desde 40 a menos de 100 por ciento en peso de transHFO-1234ze.
13. La composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1, que consiste esencialmente en desde 1 a 40 por ciento en peso de HFC-227ea y desde 60 a 99 por ciento en peso de transHFO-1234ze.
14. Una composición semejante a azeótropo conforme a la reivindicación 1, que consiste esencialmente en desde 5 a 35 por ciento en peso de HFC-227ea y desde 65 a 95 por ciento en peso de transHFO-1234ze que tiene un punto de ebullición que va desde -17°C a -19°C a una presión de aproximadamente 99 kPa (14,4 psia).
15. Una composición que comprende la composición de la reivindicación 1 y al menos un adyuvante seleccionado del grupo consistente en lubricantes, compatibilizadores, surfactantes, supresores de la llama, agentes solubilizantes, agentes dispersantes, estabilizadores de celdillas, cosméticos, agentes de pulimentación, medicamentos, limpiadores, agentes retardantes de la llama, colorantes, esterilizadores químicos, estabilizadores, polioles, componentes de premezclas de polioliol y combinaciones de dos o más de éstos.
16. Una composición de transmisión de calor que comprende la composición de la reivindicación 15 y en la que dicho adyuvante comprende al menos un lubricante.
17. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 16, en la que dicho lubricante se selecciona del grupo consistente en aceite mineral, aceite de silicona, polialquibencenos (PABs), ésteres polioliol (POEs),

polialquilenglicoles (PAGs), ésteres de polialquilenglicol (ésteres PAG), polivinil-éteres (PVEs), poli(alfa-olefinas) (PAOs), y combinaciones de éstos.

18. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 17, en la que dicho adyuvante incluye adicionalmente al menos un compatibilizador.

5 19. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 18, en la que dicho o dichos lubricantes están presentes juntos en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición de transmisión de calor.

20. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 16, que comprende uno o más supresores de la llama.

10 21. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 16 en la que dicho(s) uno o más supresores de la llama están presentes juntos en una cantidad de 0,5% a 30% en peso de la composición de transmisión de calor.

22. Una composición de transmisión de calor que comprende una composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1.

15 23. Una composición de transmisión de calor que comprende al menos 50% en peso de la composición de la reivindicación 1.

24. Un sistema de refrigeración que comprende una composición de transmisión de calor de la reivindicación 16.

20 25. Un sistema de refrigeración de la reivindicación 24 seleccionado del grupo consistente en sistemas de acondicionamiento de aire para automóviles, sistemas de acondicionamiento de aire residenciales, sistemas de acondicionamiento de aire comerciales, sistemas de refrigeración residenciales, sistemas congeladores residenciales, sistemas refrigeradores comerciales, sistemas congeladores comerciales, sistemas enfriadores de acondicionamiento de aire, sistemas de refrigeración de congeladores, sistemas de bomba de calor, y combinaciones de dos o más de éstos.

26. Un agente de soplado que comprende una composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1.

25 27. Un agente de soplado que comprende al menos 5% en peso de la composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1.

28. Un agente de soplado que comprende al menos 50% en peso de la composición de la reivindicación 1.

29. Una composición susceptible de transformación en espuma que comprende uno o más componentes capaces de formar espuma y la composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1.

30 30. La composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 29 en la que dichos uno o más componentes capaces de formar espuma comprenden uno o más componentes capaces de formar espuma seleccionados del grupo consistente en espumas termoplásticas, espumas de poliestireno, espumas de polietileno, espumas de polietileno de baja densidad, espumas termoplásticas extrudidas, espumas de poliuretano, espumas fenólicas y espumas de poliisocianurato.

35 31. La composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 30 que comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado del grupo consistente en agentes dispersantes, estabilizadores de celdillas, surfactantes, retardantes de la llama y combinaciones de dos o más de éstos.

32. La composición susceptible de transformación en espuma de cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31, que es una composición susceptible de transformación en espuma de dos o más partes.

40 33. Una espuma formada a partir de la composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 29.

34. Una espuma de celdillas cerradas que comprende la espuma de la reivindicación 33.

45 35. Un método de reemplazamiento de un refrigerante existente contenido en el sistema refrigerante que comprende retirar al menos una porción de dicho refrigerante existente de dicho sistema y reemplazar al menos una porción de dicho refrigerante existente por introducción en dicho sistema de una composición refrigerante que comprende la composición de la reivindicación 1.

36. El método de la reivindicación 35 en el que dicho refrigerante existente se selecciona del grupo consistente en HFC-134a, R-12, R-500, HFC-152a y HFC-22, y combinaciones de éstos.

37. El método de la reivindicación 35, en el que dicho sistema refrigerante existente comprende al menos un primer compresor que tiene un primer desplazamiento y que comprende adicionalmente el paso de retirar dicho

primer compresor del sistema e insertar en dicho sistema al menos un segundo compresor que tiene un desplazamiento mayor que dicho primer compresor.

5 38. El método de la reivindicación 35, en el que dicho sistema refrigerante existente se selecciona del grupo consistente en sistemas de acondicionamiento de aire para automóviles, sistemas de acondicionamiento de aire residenciales, sistemas de acondicionamiento de aire comerciales, sistemas de refrigeración residenciales, sistemas congeladores residenciales, sistemas refrigeradores comerciales, sistemas congeladores comerciales, sistemas enfriadores de acondicionamiento de aire, sistemas congeladores de refrigeración, sistemas de bomba de calor, y combinaciones de dos o más de éstos.

10 39. El método de la reivindicación 35, en el que dicho refrigerante conforme a la reivindicación 1 tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que aproximadamente 1000.

40. Una composición susceptible de pulverización que comprende un material a pulverizar y un propelente que comprende una composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1.

41. Un método de esterilización de un artículo que comprende poner en contacto dicho artículo con una composición que comprende la composición de la reivindicación 1.

15 42. Un método para enfriamiento de un artículo que comprende condensar una composición de la reivindicación 1 y evaporar después de ello dicha composición en la proximidad del artículo a enfriar.

43. Un método para calentamiento de un artículo que comprende condensar una composición de la reivindicación 1 en la proximidad del artículo a calentar y evaporar después de ello dicha composición.

20 44. Uso de una composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 como propelente en una composición susceptible de pulverización, opcionalmente en combinación con propelentes conocidos.