

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 009**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2010 E 10718018 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2427527**

54 Título: **Composiciones y métodos de transferencia térmica**

30 Prioridad:

08.05.2009 US 176773 P
29.07.2009 US 511954
09.09.2009 US 240786 P
01.10.2009 US 247816 P
30.04.2010 US 329955 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2016

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

YANA MOTTA, SAMUEL F.;
SPATZ, MARK W.;
VOGL, RONALD P. y
VERA BECERRA, ELIZABET DEL CARMEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 559 009 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 y métodos de transferencia térmica

CAMPO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a composiciones, métodos y sistemas que tienen utilidad particular en aplicaciones de refrigeración a baja temperatura y, en particular, a aspectos relacionados con composiciones refrigerantes para la sustitución de refrigerante HFC-404A para aplicaciones de calefacción y refrigeración y para la reconversión de sistemas refrigerantes a baja temperatura, incluyendo los sistemas diseñados para su uso con HFC-404A.

ANTECEDENTES

10 Sistemas mecánicos de refrigeración y dispositivos de transferencia de calor relacionados tales como bombas de calor y acondicionadores de aire que utilizan líquidos refrigerantes son bien conocidos en la técnica para usos industriales, comerciales y domésticos. Fluidos a base de fluorocarbonos han encontrado un amplio uso en muchas aplicaciones residenciales, comerciales e industriales, incluyendo como el fluido de trabajo en sistemas tales como aire acondicionado, bomba de calor y sistemas de refrigeración. Debido a ciertos problemas medioambientales sospechosos, incluyendo los relativamente altos potenciales de calentamiento global asociados con el uso de algunas de las composiciones que hasta ahora se han utilizado en estas aplicaciones, se ha hecho cada vez más deseable utilizar fluidos que tengan un bajo o incluso cero agotamiento del ozono y potenciales de calentamiento global, tales como los hidrofluorocarbonos ("HFCs"). Por ejemplo, algunos gobiernos han firmado el Protocolo de Kyoto para proteger el medio ambiente global y que establece una reducción de las emisiones de CO₂ (calentamiento global). Por lo tanto, existe la necesidad de una alternativa poco o nada inflamable, no tóxica, para reemplazar algunos de los HFCs de elevado calentamiento global.

15

20

Un tipo importante de sistema de refrigeración es conocido como un "sistema de refrigeración de baja temperatura". Sistemas de este tipo son particularmente importantes para las industrias de fabricación, distribución y comercio minorista de alimentos, ya que juegan un papel vital para garantizar que los alimentos que llegan al consumidor sean a la vez frescos y aptos para el consumo. En tales sistemas de refrigeración a baja temperatura, un líquido refrigerante comúnmente utilizado ha sido HFC-404A (a la combinación de HFC-125:HFC-143a:HFC134a en una relación ponderal aproximada de 44: 52:4 se la alude en la técnica como HFC-404A o R-404A). R-404A tiene un alto Potencial del Calentamiento Global (GWP) estimado de 3922.

25

Por lo tanto ha habido una creciente necesidad de nuevos compuestos y composiciones de fluorocarbonos e hidrofluorocarbonos que sean alternativas atractivas a las composiciones utilizadas hasta ahora en estas y otras aplicaciones. Por ejemplo, se ha vuelto deseable actualizar los sistemas de refrigeración que contienen cloro mediante la sustitución de refrigerantes que contienen cloro con compuestos refrigerantes que no contienen cloro que no agotan la capa de ozono tales como los hidrofluorocarbonos (HFC). La industria en general y la industria de transferencia de calor, en particular, están buscando continuamente nuevas mezclas basadas en fluorocarbonos que ofrezcan alternativas a, y se consideren sustitutos ambientalmente más seguros para CFCs y HCFCs. En general, se considera importante, sin embargo, al menos con respecto a los fluidos de transferencia de calor, que cualquier sustituto potencial tiene que poseer también aquellas propiedades presentes en muchos de los fluidos más ampliamente utilizados, tales como excelentes propiedades de transferencia de calor, estabilidad química, baja o ninguna toxicidad, no inflamabilidad y/o compatibilidad del lubricante, entre otros.

30

35

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

40

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

45 La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Es decir, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluyendo particularmente en aplicaciones de transferencia de calor, utilizar composiciones que sean no inflamables. Por lo tanto, frecuentemente es beneficioso utilizar en tales compuestos composiciones que sean no inflamables. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones que están establecidos para ser no inflamables, según se determina de conformidad

con la norma ASTM E-681, de fecha 2002. Desafortunadamente, muchos HFCs que de otro modo podrían ser deseables para utilizarlos en composiciones refrigerantes no son inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluorpropeno (HFO-1243zf) son cada uno de ellos inflamable y, por lo tanto, no son viables para su uso en muchas aplicaciones.

5 El documento US 2006/243945 describe composiciones para uso en aplicaciones de transferencia térmica y como agentes de soplado, propulsores de aerosol y agentes supresores de incendio y agentes extintores. El documento US 2006/243945 describe un gran número de mezclas, incluida una mezcla cuaternaria de HFO-1234yf, HFC-32, HFC-125 y CF₃I.

10 El documento US 2008/314073 describe un método para detectar una fuga en un sistema de transferencia térmica de bucle cerrado. El documento US 2008/314073 describe que se puede utilizar una amplia diversidad de composiciones de transferencia térmica en el sistema de transferencia térmica, incluyendo una mezcla cuaternaria de HFO-1234yf, HFC-32, HFC-125 y HFC-134a.

15 Por lo tanto, la solicitante ha llegado a apreciar la necesidad de composiciones y, en particular, composiciones de transferencia térmica, que sean altamente ventajosas en sistemas y métodos de calefacción y refrigeración, particularmente sistemas de calefacción y refrigeración por compresión de vapor, e incluso más particularmente los sistemas refrigerantes a baja temperatura, incluyendo sistemas que se utilizan con y/o han sido diseñados para su uso con HFC-404A.

SUMARIO

20 La solicitante ha encontrado que las necesidades mencionadas anteriormente, y otras necesidades, pueden ser satisfechas mediante composiciones, métodos y sistemas que comprenden o utilizan una mezcla de múltiples componentes que comprende: (a) de aproximadamente 10% a aproximadamente 35% en peso de difluorometano (HFC-32); (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 35% en peso de pentafluoroetano (HFC-125); (c) de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de HFO-1234ze, HFO-1234yf y combinaciones de estos; (d) de aproximadamente 15% a aproximadamente 35% en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a); y (e) opcionalmente (e) hasta aproximadamente 10% en peso de CF₃I y hasta aproximadamente 5% en peso de HFCO-1233ze, basándose el porcentaje en peso en el total de los componentes (a) - (e) en la composición, con la condición de que dicha composición de transferencia térmica no sea una de las siguientes composiciones:

25 a) una composición que contiene 35% en peso de HFO-1234yf, 25% en peso de HFC-134a, 30% en peso de HFC-125 y 10% en peso de HFC-32;

30 b) una composición que contiene 50% en peso de HFO-1234yf, 20% en peso de HFC-134a, 20% en peso de HFC-125 y 10% en peso de HFC-32;

c) una composición que contiene 40% en peso de HFO-1234yf, 25% en peso de HFC-134a, 25% en peso de HFC-125 y 10% en peso de HFC-32;

35 d) una composición que contiene 40% en peso de HFO-1234yf, 20% en peso de HFC-134a, 20% en peso de HFC-125 y 20% en peso de HFC-32;

e) una composición que contiene 30% en peso de HFO-1234yf, 25% en peso de HFC-134a, 25% en peso de HFC-125 y 20% en peso de HFC-32;

f) una composición que contiene 25% en peso de HFO-1234yf, 30% en peso de HFC-134a, 25% en peso de HFC-125 y 20% en peso de HFC-32;

40 g) una composición que contiene 25% en peso de HFO-1234yf, 25% en peso de HFC-134a, 30% en peso de HFC-125 y 20% en peso de HFC-32;

h) una composición que contiene 40% en peso de HFO-1234yf, 15% en peso de HFC-134a, 15% en peso de HFC-125 y 30% en peso de HFC-32;

45 i) una composición que contiene 30% en peso de HFO-1234yf, 20% en peso de HFC-134a, 20% en peso de HFC-125 y 30% en peso de HFC-32;

j) una composición que contiene 20% en peso de HFO-1234yf, 30% en peso de HFC-134a, 20% en peso de HFC-125 y 30% en peso de HFC-32; y

k) una composición que contiene 20% en peso de HFO-1234yf, 20% en peso de HFC-134a, 30% en peso de HFC-125 y 30% en peso de HFC-32.

50 La composición de transferencia térmica de la invención puede comprender: (a) de aproximadamente 10 a aproximadamente 35% en peso de HFC-32; (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 35% en peso de HFC-125; (c) de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de HFO-1234ze; y (d) de aproximadamente 15% a aproximadamente 35% en peso de HFC-134a, basándose el porcentaje en peso en el total de los componentes (a) - (d) en la composición.

5 La composición de transferencia térmica de la invención puede comprender: (a) de aproximadamente 10 a aproximadamente 35% en peso de HFC-32; (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 35% en peso de HFC-125; (c) de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de una combinación de HFO-1234ze y HFO-1234yf; y (d) de aproximadamente 15% a aproximadamente 35% en peso de HFC-134a, basándose el porcentaje en peso en el total de los componentes (a) - (d) en la composición.

10 En determinadas realizaciones preferidas, las composiciones comprenden una mezcla multi-componente que comprende: (a) de aproximadamente 15% a aproximadamente 25% en peso de HFC-32; (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de HFC-125; (c) de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de HFO-1234ze, HFO-1234yf, y combinaciones de estos; (d) de aproximadamente 15% a aproximadamente 35% en peso de HFC-134a; y opcionalmente (e) hasta aproximadamente 5% en peso de CF3I y hasta aproximadamente 5% en peso de HFCO-1233ze, basándose el porcentaje en peso en el total de los componentes (a) - (e) en la composición.

15 La presente invención proporciona también métodos y sistemas que utilizan las composiciones de la presente invención, incluyendo métodos y sistemas para la transferencia térmica y para la actualización de sistemas de transferencia térmica existentes. Determinados aspectos de método preferidos de la presente invención se refieren a métodos para proporcionar refrigeración a temperatura relativamente baja tal como en sistemas de refrigeración a baja temperatura. Otros aspectos del método de la presente invención proporcionan métodos de actualización de un sistema de refrigeración de baja temperatura existente diseñado para contener y/o que contienen el refrigerante R-404A, que comprende introducir una composición de la presente invención en el sistema sin modificación sustancial de la ingeniería de dicho sistema de refrigeración existente.

20 El término HFO-1234ze se utiliza genéricamente en esta memoria para referirse a 1,1,1,3-tetrafluoropropeno, independiente 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 1,1,1,3-tetrafluoropropeno, respectivamente. El término "HFO-1234ze", por lo tanto, incluye dentro de su alcance cisHFO-1234ze, transHFO-1234ze, y todas las combinaciones y mezclas de los mismos.

25 El término "HFO-1233" se utiliza en esta memoria para referirse a todos los trifluoro,monocloropropenos. Entre los trifluoro,monocloropropenos se incluyen 1,1,1, trifluoro-2,cloro-propeno (HFCO-1233xf), tanto cis- como trans-1,1,1-trifluoro-3,clororopropeno (HFCO-1233zd). El término HFCO-1233zd se utiliza en esta memoria genéricamente para referirse a 1,1,1-trifluoro-3,cloro-propeno, independientemente de si está en la forma cis o trans. Los términos "cisHFCO-1233zd" y "transHFCO-1233zd" se utilizan en esta memoria para describir las formas cis y trans de 1,1,1-trifluoro-3,clororopropeno, respectivamente. El término "HFCO-1233zd", por lo tanto, incluye dentro de su alcance cisHFCO-1233zd, transHFCO-1233zd y todas las combinaciones y mezclas de éstos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

35 Sistemas de refrigeración de baja temperatura son importantes en muchas aplicaciones tales como en industrias de fabricación, distribución y comercio minorista de alimentos. Sistemas de este tipo desempeñan un papel vital para garantizar que los alimentos que llegan al consumidor sean a la vez frescos y aptos para el consumo. En sistemas de refrigeración a baja temperatura de este tipo, uno de los líquidos refrigerantes que se ha utilizado comúnmente ha sido HFC-404A, que tiene un elevado Potencial de Calentamiento Global (GWP) estimado de 3922. La solicitante ha encontrado que las composiciones de la presente invención satisfacen de una manera excepcional e inesperada la necesidad de alternativas y/o sustitutos de los refrigerantes en tales aplicaciones, en particular y preferiblemente HFC-404A, que a la vez tienen valores más bajos de GWP y proporcionan fluidos sustancialmente no inflamables, no tóxicos que tienen una estrecha correspondencia en la capacidad de enfriamiento y/o eficiencia de HFC-404A en este tipo de sistemas.

COMPOSICIONES DE TRANSFERENCIA TÉRMICA

45 Las composiciones de la presente invención son generalmente adaptables para su uso en aplicaciones de transferencia térmica, es decir, como un medio de calentamiento y/o refrigeración, pero están particularmente bien adaptadas para su uso, tal como se mencionó anteriormente, en sistemas de refrigeración de baja temperatura que hasta ahora utilizaban HFC-404A y/o sistemas que hasta ahora han utilizado R-22.

50 La solicitante ha encontrado que el uso de los componentes de la presente invención dentro de los intervalos amplios y preferidos descritos en esta memoria es importante para lograr las combinaciones de propiedades, ventajosas pero difíciles de conseguir, exhibidas por las presentes composiciones, particularmente en los sistemas y

5 métodos preferidos, y que el uso de estos mismos componentes, pero sustancialmente fuera de los intervalos identificados, puede tener un efecto perjudicial en una o más de las propiedades importantes de las composiciones, sistemas o métodos de la invención. Combinaciones altamente preferidas de las propiedades se consiguen para composiciones que tienen una relación ponderal de HFC-32:HFC-125 de aproximadamente 0,9:1,2 a aproximadamente 1,2:0,9, siendo preferida una relación de aproximadamente 1:1 en determinadas realizaciones. La solicitante ha encontrado que también se consiguen combinaciones altamente preferidas de propiedades para composiciones que tienen una relación ponderal de HFO-1234ze:HFO-1234yf de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 3:1, siendo preferida una relación de aproximadamente 4:1 en determinadas realizaciones.

10 Por fines de conveniencia, a la combinación HFO-1234ze y HFO-1234yf se la alude en esta memoria como el "componente tetrafluoropropeno" o "TFC", y en determinadas realizaciones combinaciones muy preferidas de propiedades se pueden conseguir para la composición que comprende una relación ponderal de HFC-134a:TFC de aproximadamente 5:7 a aproximadamente 1:1, siendo preferida una relación de aproximadamente 4: 6 en determinadas realizaciones.

15 Aunque se contempla que se puede utilizar con ventaja en determinados aspectos de la presente invención cualquiera de los isómeros de HFO-1234ze, la solicitante ha encontrado que se prefiere en determinadas realizaciones que el HFO-1234ze comprenda transHFO-1234ze, y preferiblemente comprenda transHFO-1234ze en mayor proporción, y en determinadas realizaciones consista esencialmente en transHFO-1234ze.

20 Tal como se mencionó anteriormente, la solicitante ha encontrado que las composiciones de la presente invención son capaces de lograr una combinación de propiedades difícil de lograr, incluyendo particularmente un bajo GWP. A modo de ejemplo no limitativo, la siguiente Tabla A ilustra la mejora sustancial en el GWP exhibido por determinadas composiciones de la presente invención en comparación con el GWP de HFC-404A, que tiene un GWP de 3922.

TABLA A

Composición de la invención (fracción en peso, basada en componentes identificados)	Nombre	GWP	GWP como un porcentaje de R404A GWP
R125/R134a/R143a (0,44/0,04/0,52)	R404A	3922	
R32/R125/R134a/1234yf (0,25/0,25/0,2/0,3)	A1	1331	34%
R32/R125/R134a/1234ze (0,325/0,325/0,147/0,203)	A2	1568	40%
R32/R125/R134a/1234ze/1234yf (0,3/0,3/0,168/0,16/0,072)	A3	1494	38%
R32/R125/R134a/1234yf (0,13/0,13/0,3/0,44)	A4	974	25%
R32/R125/R134a/1234ze (0,125/0,125/0,315/0,435)	A5	975	25%
R32/R125/R134a/1234ze/1234yf (0,125/0,125/0,315/0,3/0,135)	A6	975	25%

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 refrigerantes de acuerdo con la presente invención, especialmente las utilizadas en los sistemas de compresión de vapor, incluyen un lubricante, generalmente en cantidades de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición, y en algunos casos potencialmente en una cantidad mayor que aproximadamente 50 por ciento, y en otros casos en cantidades tan bajas como aproximadamente 5 por

30 ciento. Además de ello, las presentes composiciones pueden incluir también un compatibilizador tal como propano, con el fin de ayudar a la compatibilidad y/o solubilidad del lubricante. Tales compatibilizadores, incluyendo 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, tal como se describe en la

35 Patente de EE.UU. N° 6.516.837, cuya descripción se incorpora como referencia. Lubricantes de refrigeración utilizados comúnmente tales como ésteres de poliol (POEs) y polialquilenglicoles (PAGs), aceites de PAG, aceite de silicona, aceite mineral, alquilbencenos (ABs) y poli(alfa-olefina) (PAO) que se utilizan en maquinaria de refrigeración con refrigerantes de hidrofluorocarbono (HFC) se pueden utilizar con las composiciones refrigerantes de la presente invención. Aceites minerales comercialmente disponibles incluyen Witco LP 250 (marca registrada) de Witco, Zerol

40 300 (marca registrada) de Shrieve Chemical, Sunisco 3GS de Witco y Calumet R015 de Calumet. Lubricantes de alquilbenceno comercialmente disponibles incluyen Zerol 150 (marca registrada). Ésteres comercialmente disponibles incluyen dipelargonato de neopentilo, que está disponible como Emery 2917 (marca registrada) y Hatcol 2370 (marca registrada). Otros ésteres útiles incluyen ésteres de fosfato, ésteres de ácidos dibásicos y fluoroésteres. En algunos casos, los aceites basados en hidrocarburos tienen suficiente solubilidad con el

45 refrigerante que se compone de un yodocarbono, la combinación de yodocarbono y aceite de hidrocarburos podría

ser más estable que otros tipos de lubricante. Por lo tanto, una combinación de este tipo puede ser ventajosa. Lubricantes preferidos incluyen polialquilenglicoles y ésteres. Los polialquilenglicoles son muy preferidos en determinadas realizaciones, ya que están actualmente en uso en aplicaciones particulares tales como aire acondicionado móvil. Por supuesto, se pueden utilizar diferentes mezclas de diferentes tipos de lubricantes.

5 MÉTODOS Y SISTEMAS DE TRANSFERENCIA TÉRMICA

Los presentes métodos, sistemas y composiciones son, por lo tanto, adaptables para su uso en relación con una amplia diversidad de sistemas de transferencia térmica en general y, en particular, de sistemas de refrigeración tales como aire acondicionado (incluyendo tanto los sistemas de aire acondicionado estacionarias como móviles), refrigeración, sistemas de bombeo de calor, y similares. En determinadas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención se utilizan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para su uso con un refrigerante HFC tal como, por ejemplo, R-404. Las composiciones preferidas de la presente invención tienden a exhibir muchas de las características deseables de R-404A, pero tienen un GWP que es sustancialmente menor que el de R-404A, mientras que al mismo tiempo tienen una capacidad y/o eficiencia que es sustancialmente similar a o se iguala sustancialmente, y preferiblemente es tan alta como o superior a R-404A. En particular, la solicitante ha reconocido que determinadas realizaciones preferidas de las presentes composiciones tienden a exhibir potenciales de calentamiento global ("GWPs") relativamente bajos, preferiblemente menores que aproximadamente 2500, más preferiblemente menores que aproximadamente 2400, e incluso más preferiblemente no mayores que aproximadamente 2300. En determinadas realizaciones, las presentes composiciones tienen un GWP de aproximadamente 1500 o menor, y aún más preferible menor que aproximadamente 1000.

En determinadas otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones se utilizan en sistemas de refrigeración que habían contenido y/u originalmente habían sido diseñadas para su uso con R-404A. Composiciones de refrigeración preferidas de la presente invención pueden utilizarse en sistemas de refrigeración que contienen un lubricante utilizado convencionalmente con R-404A tales como aceites minerales, polialquilbenceno, aceites de polialquilenglicol y similares, o pueden utilizarse con otros lubricantes utilizados tradicionalmente con refrigerantes HFC. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "sistema de refrigeración" se refiere generalmente a cualquier sistema o aparato, o a cualquier parte o porción de un sistema o aparato de este tipo, que emplea un refrigerante para proporcionar refrigeración. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, frigoríficos (incluidos los frigoríficos que utilizan compresores centrífugos), y similares.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la presente invención consigue una ventaja excepcional en relación con los sistemas conocidos como sistemas de refrigeración a baja temperatura. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "sistema de refrigeración a baja temperatura" se refiere a sistemas de refrigeración por compresión de vapor que utilizan uno o más compresores y una temperatura de condensador de aproximadamente 35°C a aproximadamente 45°C. En realizaciones preferidas de sistemas de este tipo, los sistemas tienen una temperatura del evaporador de aproximadamente -25°C a aproximadamente -35°C, con una temperatura del evaporador preferiblemente de aproximadamente -32°C. Además de ello, en realizaciones preferidas de este tipo de sistemas, los sistemas tienen un grado de sobrecalentamiento en la salida del evaporador de aproximadamente 0°C a aproximadamente 10°C, con un grado de sobrecalentamiento en la salida del evaporador preferiblemente de aproximadamente 4°C a aproximadamente 6°C. Además de ello, en realizaciones preferidas de sistemas de este tipo, los sistemas tienen un grado de sobrecalentamiento en la tubería de succión de aproximadamente 15°C a aproximadamente 25°C, con un grado de sobrecalentamiento en la tubería de succión preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 25°C.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1: Parámetros de Rendimiento

El coeficiente de rendimiento (COP) es una medida universalmente aceptada de rendimiento refrigerante, especialmente útil en la representación de la eficiencia termodinámica relativa de un refrigerante en un ciclo de calefacción o refrigeración específica 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 elevada suministrará más potencia de refrigeración o calefacción. Un medio para estimar el COP de un refrigerante en condiciones específicas de funcionamiento es de las propiedades termodinámicas del refrigerante

utilizando técnicas estándares del análisis del ciclo de refrigeración (véase, por ejemplo, R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).

Se proporciona un sistema de refrigeración de baja temperatura. En el caso de un sistema de este tipo ilustrado en este Ejemplo, la temperatura del condensador se establece en 40,55°C, que corresponde generalmente a una temperatura exterior de aproximadamente 35°C. El grado de sub-enfriamiento en la entrada del dispositivo de expansión se establece en 5,55°C. La temperatura de evaporación se establece en -31,6°C, lo que corresponde a una temperatura de la carcasa de aproximadamente -26°C. El grado de sobrecalentamiento en la salida del evaporador se establece en 5,55°C. El grado de sobrecalentamiento en la tubería de aspiración se establece en 13,88°C, y de la eficiencia del compresor se establece en 65%. La caída de presión y la transferencia térmica en las tuberías de conexión (tuberías de succión y de líquidos) se consideran despreciables, y se ignora la fuga de calor a través de la envuelta del compresor. Varios parámetros de funcionamiento se determinan para las composiciones A1 - A6 identificadas en la Tabla A anterior de acuerdo con la presente invención, y estos parámetros de funcionamiento se presentan en la Tabla 1 que figura a continuación, en base a HFC-404A que tiene un valor COP de 100%, un valor de capacidad de 100% y una temperatura de descarga de 97,6°C.

TABLA 1

Nombre	GWP	Deslizamiento del Evaporador (°C)	Capacidad (%)	COP (%)
R404A	3922	0,5	100%	100%
A1	1331	3,3	105%	108%
A2	1568	4,7	107%	108%
A3	1494	4,2	106%	108%
A4	974	2,8	82%	109%
A5	975	4,2	68%	110%
A6	975	3,6	73%	109%

Como puede verse de la Tabla 1 anterior, la solicitante ha encontrado que las composiciones de la presente invención son capaces de a la vez el logro de muchos de los parámetros de rendimiento del sistema de refrigeración importantes cercanos a los parámetros para R-404A y, en particular, suficientemente cercanos para permitir que composiciones de este tipo sean utilizadas como un reemplazo inmediato para R-404A en sistemas de refrigeración a baja temperatura y/o para uso en tales sistemas existentes sólo con modificaciones menores del sistema. Por ejemplo, las composiciones A1 - A3 exhiben capacidades y eficiencias (COP) en este sistema de refrigeración a baja temperatura que están dentro de aproximadamente el 8%, e incluso más preferiblemente dentro de aproximadamente el 6% de las del R404A, y preferiblemente dentro de tales límites, pero superiores a la capacidad del R404A. Especialmente a la vista del GWP mejorado de las composiciones A1 - A3, estas composiciones de la presente invención son excelentes candidatos para su uso como reemplazos inmediatos para sistemas de refrigeración a baja temperatura que originalmente contienen y/o están diseñados para contener R-404A. Por otro lado, las composiciones A4 - A6 tiene una menor capacidad (68% a 82%) y una eficiencia superior (9% a 10% mayor), mientras que, al mismo tiempo, exhiben una mejora sustancial en el GWP, preferiblemente como se muestra tienen un GWP de menos de aproximadamente 1000, lo cual minimiza el impacto medioambiental total. Las composiciones A3 - A6 de la presente invención son excelentes candidatos para su uso en la actualización de los sistemas de refrigeración a baja temperatura que originalmente contienen y/o están diseñados para contener R-404A, pero con sólo menor ajuste del sistema, tales como algún re-dimensionamiento de determinados componentes del sistema tales como compresores y válvulas de expansión.

Dado que muchos sistemas de refrigeración a baja temperatura existentes han sido diseñados para R-404A, o para otros refrigerantes con propiedades similares a R-404A, los expertos en la técnica apreciarán la ventaja sustancial de un refrigerante con bajo GWP y eficiencia superior que se puede utilizar como reemplazo para R-404A o refrigerantes similares con modificaciones relativamente mínimas en el sistema. Además de ello, los expertos en la técnica apreciarán que las presentes composiciones son capaces de proporcionar una ventaja sustancial para el uso en sistemas de refrigeración nuevos o de nuevo diseño, incluyendo preferiblemente los sistemas de refrigeración a baja temperatura.

EJEMPLO 2: Parámetros de Actualización

Se contempla que en determinadas realizaciones, la presente invención proporciona métodos de actualización, que comprenden retirar al menos una porción del refrigerante existente del sistema y sustituir al menos una porción del refrigerante separado con una composición de la presente invención, preferiblemente sin modificación sustancial del sistema, y aún más preferiblemente sin ningún cambio en los principales componentes del sistema tales como

compresores, condensadores, evaporadores y válvulas de expansión. Debido a determinadas características de los sistemas de refrigeración a baja temperatura, incluyendo en particular los sistemas de refrigeración a baja temperatura que contengan o estén diseñados para contener refrigerante R404A, es importante en determinadas realizaciones que sistemas de este tipo sean capaces de exhibir parámetros operativos del sistema fiables con refrigerantes inmediatos. Parámetros de funcionamiento de este tipo incluyen:

- Presión Secundaria Alta que está dentro de aproximadamente 105%, e incluso más preferiblemente dentro de aproximadamente 103% de la presión secundaria alta del sistema utilizando R404A. Este parámetro es importante en este tipo de realizaciones, ya que permite el uso de componentes de presión existentes.
- El sobrecalentamiento del evaporador es mayor que aproximadamente 0°C cuando se utiliza un tamaño adecuado de válvula de expansión de R404A, que permite el uso de las composiciones de la presente invención, sin la necesidad de reemplazar las válvulas existentes, minimizando así el costo y el impacto de actualización.
- Temperatura de descarga que es preferiblemente inferior a aproximadamente 130°C, e incluso más preferiblemente inferior a aproximadamente 125°C. La ventaja de una característica de este tipo es que permite el uso de los equipos existentes sin activación de los aspectos de protección térmica del sistema, que preferiblemente están diseñados para proteger los componentes del compresor. Este parámetro es ventajoso, ya que evita el uso de controles costosos tales como inyección de líquido para reducir la temperatura de descarga.

Los parámetros de funcionamiento indicados anteriormente y otros se determinan para las composiciones A1 - A6 identificadas en la Tabla A anterior, de acuerdo con la presente invención, y estos parámetros de funcionamiento se presentan en la Tabla 2 que figura a continuación:

TABLA 2

Nombre	Presión de Descarga (%)	Temp. de Descarga (°C)	Presión de Succión (%)	Flujo de Masa (%)	Densidad del Líquido en Entrada TXV (%)	Sobrecalentamiento (°C)
R404A	100%	91,9	100%	100%	100,0%	5,55
HDR-21	100%	113,1	89%	79%	108,6%	1,19
HDR-31	100%	123,5	89%	73%	100,1%	0,25
HDR-34	100%	120,2	88%	74%	102,4%	0,41
HDR-23	81%	101,8	69%	67%	110,3%	-3,51
HDR-33	69%	106,5	54%	52%	105,1%	-9,01
HDR-36	74%	104,5	59%	57%	106,4%	-6,92

En determinadas realizaciones preferidas, la etapa de reemplazo es un reemplazo inmediato en el sentido de que no se requiere un rediseño o una modificación sustancial del sistema y no se necesita reemplazar ningún elemento importante del equipo con el fin de acomodar el refrigerante de la presente invención. Ese es el caso con las composiciones A1 - A3, que en general se puede utilizar en la mayoría de los procedimientos de actualización sin ningún cambio de los componentes principales. En todas las composiciones A1 - A3, la presión de descarga y la temperatura están por debajo del límite y la válvula de expansión producirá un sobrecalentamiento suficiente en la salida del evaporador.

Aunque las composiciones A4 - A6 proporcionan un rendimiento relativamente bueno de reemplazo, el uso de estas composiciones como un reemplazo para R-404A en muchos sistemas de baja temperatura requerirá al menos un nuevo dispositivo de expansión. Como tales, estas composiciones proporcionan ventajas en los casos en los que sea posible el cambio de la válvula de expansión y/u otro equipo. Por supuesto, todas las composiciones A1 - A6 proporcionan una excelente ventaja para su uso en equipos nuevos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de transferencia térmica, que comprende: (a) de aproximadamente 10% a aproximadamente 35% en peso de HFC-32; (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 35% en peso de HFC-125; (c) de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de HFO-1234ze, HFO-1234yf y combinaciones de éstos; (d) de aproximadamente 15% a aproximadamente 35% en peso de HFC-134a, basándose el porcentaje en peso en el total de los componentes (a) - (d) en la composición, con la condición de que dicha composición de transferencia térmica no sea una de las siguientes composiciones:
- a) una composición que contiene 35% en peso de HFO-1234yf, 25% en peso de HFC-134a, 30% en peso de HFC-125 y 10% en peso de HFC-32;
 - b) una composición que contiene 50% en peso de HFO-1234yf, 20% en peso de HFC-134a, 20% en peso de HFC-125 y 10% en peso de HFC-32;
 - c) una composición que contiene 40% en peso de HFO-1234yf, 25% en peso de HFC-134a, 25% en peso de HFC-125 y 10% en peso de HFC-32;
 - d) una composición que contiene 40% en peso de HFO-1234yf, 20% en peso de HFC-134a, 20% en peso de HFC-125 y 20% en peso de HFC-32;
 - e) una composición que contiene 30% en peso de HFO-1234yf, 25% en peso de HFC-134a, 25% en peso de HFC-125 y 20% en peso de HFC-32;
 - f) una composición que contiene 25% en peso de HFO-1234yf, 30% en peso de HFC-134a, 25% en peso de HFC-125 y 20% en peso de HFC-32;
 - g) una composición que contiene 25% en peso de HFO-1234yf, 25% en peso de HFC-134a, 30% en peso de HFC-125 y 20% en peso de HFC-32;
 - h) una composición que contiene 40% en peso de HFO-1234yf, 15% en peso de HFC-134a, 15% en peso de HFC-125 y 30% en peso de HFC-32;
 - i) una composición que contiene 30% en peso de HFO-1234yf, 20% en peso de HFC-134a, 20% en peso de HFC-125 y 30% en peso de HFC-32;
 - j) una composición que contiene 20% en peso de HFO-1234yf, 30% en peso de HFC-134a, 20% en peso de HFC-125 y 30% en peso de HFC-32; y
 - k) una composición que contiene 20% en peso de HFO-1234yf, 20% en peso de HFC-134a, 30% en peso de HFC-125 y 30% en peso de HFC-32.
2. Una composición de transferencia térmica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende: (a) de aproximadamente 10 a aproximadamente 35% en peso de HFC-32; (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 35% en peso de HFC-125; (c) de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de HFO-1234ze y (d) de aproximadamente 15% a aproximadamente 35% en peso de HFC-134a, basándose el porcentaje en peso en el total de los componentes (a) - (d) en la composición.
3. Una composición de transferencia térmica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende: (a) de aproximadamente 10 a aproximadamente 35% en peso de HFC-32; (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 35% en peso de HFC-125; (c) de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de una combinación de HFO-1234ze y HFO-1234yf y (d) de aproximadamente 15% a aproximadamente 35% en peso de HFC-134a, basándose el porcentaje en peso en el total de los componentes (a) - (d) en la composición.
4. La composición de transferencia térmica de acuerdo con la reivindicación 3, que tiene una relación ponderal de HFO-1234ze:HFO-1234yf de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 3:1.
5. La composición de transferencia térmica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende (a) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de HFC-32; y (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de HFC-125.
6. La composición de transferencia térmica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde dicha HFO-1234ze comprende trans-HFO-1234ze.
7. La composición de transferencia térmica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que tiene una relación ponderal de HFO-32:HFO-125 de aproximadamente 0,9:1,2 a aproximadamente 1,2:0,9.
8. Un método de reemplazar un fluido de transferencia térmica existente contenido en un sistema de transferencia térmica, que comprende separar al menos una porción de dicho fluido de transferencia térmica existente, siendo dicho fluido de transferencia térmica existente HFC-404A, y reemplazando al menos una porción de dicho fluido de

- 5 transferencia térmica existente introduciendo en dicho sistema una composición de transferencia térmica que comprende (a) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de HFC-32; (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de HFC-125; (c) de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de HFO-1234ze, HFO-1234yf y combinaciones de éstos, (d) de aproximadamente 15% a aproximadamente 35% en peso de HFC-134a, basándose el porcentaje en peso en el total de los componentes (a) - (d) en la composición.
9. El método de la reivindicación 8, en el que dicha composición de transferencia térmica es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7.
10. Un sistema de transferencia térmica que comprende un compresor, un condensador y un evaporador en comunicación de fluido, una composición de transferencia térmica en dicho sistema, comprendiendo dicha
10 composición de transferencia térmica (a) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de HFC-32; (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de HFC-125; (c) de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de HFO-1234ze, HFO-1234yf y combinaciones de éstos; (d) de aproximadamente 15% a aproximadamente 35% en peso de HFC-134a, basándose el porcentaje en peso en el total de los
15 componentes (a) - (d) en la composición, teniendo dicho condensador una temperatura de trabajo de aproximadamente 35°C a aproximadamente 45°C, con la condición de que la composición de transferencia térmica no sea una composición que contenga 35% en peso de HFO-1234yf, 25% en peso de HFC-134a, 30% en peso de HFC-125 y 10% en peso de HFC-32.
11. El sistema de transferencia térmica de la reivindicación 10, en donde dicho evaporador tiene una temperatura de trabajo de aproximadamente -25°C a aproximadamente -35°C.
- 20 12. El sistema de transferencia térmica de la reivindicación 10 o de la reivindicación 11, en donde dicha composición de transferencia térmica es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7.
13. Un sistema de transferencia térmica que comprende un compresor, un condensador y un evaporador en comunicación de fluido, una composición de transferencia térmica en dicho sistema, comprendiendo dicha
25 composición de transferencia térmica (a) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de HFC-32; (b) de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de HFC-125; (c) de aproximadamente 20% a aproximadamente 50% en peso de HFO-1234ze, HFO-1234yf y combinaciones de éstos; (d) de aproximadamente 15% a aproximadamente 35% en peso de HFC-134a, basándose el porcentaje en peso en el total de los
30 componentes (a) - (d) en la composición, teniendo dicho condensador una temperatura de trabajo de aproximadamente 35°C a aproximadamente 45°C y teniendo dicho evaporador una temperatura de trabajo en el intervalo de aproximadamente -25°C a aproximadamente -35°C."
14. Uso de una composición de transferencia térmica según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, como un reemplazo para R-404A.
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, en un sistema de transferencia térmica que comprende un compresor,
35 un condensador y un evaporador en comunicación de fluido, en donde el condensador tiene una temperatura de trabajo de aproximadamente 35°C a aproximadamente 45°C.
16. Uso de acuerdo con la reivindicación 14 o la reivindicación 15, en donde dicho evaporador tiene una temperatura del evaporador de aproximadamente -25°C a aproximadamente -35°C.
17. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 y 14 a 16, en un sistema de refrigeración que ha contenido y/o ha sido originalmente diseñado para uso con R-404A.