

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 114**

51 Int. Cl.:

**C09K 3/30** (2006.01)

**C09K 5/04** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

**C11D 7/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2011 E 11802478 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2646520**

54 Título: **Composiciones a base de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y de 3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-eno**

30 Prioridad:

**03.12.2010 FR 1060066**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.10.2016**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BOUTIER, JEAN-CHRISTOPHE y  
RACHED, WISSAM**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 586 114 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 a base de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y de 3,3,4,4,4,-pentafluorobut-1-eno

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno mezclado con 3,3,4,4,4,-pentafluorobut-1-eno y su utilización, principalmente como fluidos de transferencia de calor.

**Antecedentes técnicos**

10 Los fluidos a base de compuestos fluorocarbonados se han usado ampliamente en los sistemas de transferencia de calor por compresión de vapor, principalmente en los dispositivos de climatización, de bomba de calor, de refrigeración o de congelación. Estos dispositivos tienen en común basarse en un ciclo termodinámico que comprende la vaporización del fluido a baja presión (en la que el fluido absorbe calor); la compresión del fluido vaporizado hasta una presión elevada; la condensación del fluido vaporizado en líquido a presión elevada (en la que el fluido emite calor); y la descompresión del fluido para terminar el ciclo.

15 La elección de un fluido de transferencia de calor (que puede ser un compuesto puro o una mezcla de compuestos) viene dada por una parte por las propiedades termodinámicas del fluido y, por otra parte, por las restricciones suplementarias. Así, un criterio particularmente importante es el del impacto del fluido considerado sobre el medio ambiente. En particular, los compuestos clorados (clorofluorocarbonos e hidroclofluorocarbonos) presentan la desventaja de dañar la capa de ozono. Se prefieren, por lo tanto, de ahora en adelante, generalmente los compuestos no clorados, tales como los hidrofluorocarbonos, los fluoroéteres y las fluoroolefinas.

20 Por lo tanto, es necesario poner a punto otros fluidos de transferencia de calor que presenten un potencial de calentamiento global (GWP) inferior al de los fluidos de transferencia de calor actualmente utilizados, y que presenten prestaciones equivalentes o mejoradas.

El documento WO 2007/053697 describe composiciones a base de fluoroolefinas en varios usos, y principalmente como fluidos de transferencia de calor. El documento menciona el 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno.

25 El documento WO 2008/134061 describe composiciones azeotrópicas o cuasi-azeotrópicas que comprenden (Z)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno en combinación con formato de metilo, pentano, 2-metilbutano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, trans-1,2-dicloroetileno o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

El documento WO 2008/154612 describe composiciones azeotrópicas o cuasi-azeotrópicas que comprenden (E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno en combinación con formato de metilo, n-pentano, 2-metilbutano, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, n-butano o isobutano.

30 El documento WO 2010/055146 describe fluoroolefinas y su procedimiento de fabricación. El documento menciona en particular el (E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno.

El documento WO 2010/100254 describe tetrafluorobutenos, eventualmente mezclados con hexafluorobutenos, y su utilización en varias aplicaciones, entre ellas la transferencia de calor.

35 Sin embargo, todavía existe una necesidad de poner a punto otros fluidos de transferencia de calor que presenten un GWP relativamente pequeño y susceptibles de reemplazar los fluidos de transferencia de calor usuales.

En particular, se desea poner a punto otros fluidos de transferencia de calor de bajo GWP que sean cuasi-azeotrópicos y/o que presenten buen rendimiento energético con respecto a los fluidos de transferencia de calor usuales (tal como el isobutano) y/o un rendimiento energético mejorado con respecto a los fluidos de transferencia de calor de bajo GWP conocidos (tal como el 1,3,3,3-tetrafluoropropano).

**40 Resumen de la invención**

La invención se refiere en primer lugar a una composición que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y 3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-eno.

Según un modo de realización, la composición comprende o preferentemente consiste en:

- 45
- de 0,1 a 99,9% de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y de 0,1 a 99,9% de 3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-eno; o
  - de 1 a 99% de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y de 1 a 99% de 3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-eno.

Según un modo de realización, el 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno está en forma de isómero trans o de isómero cis, o de una mezcla del isómero trans y del isómero cis, y preferentemente está en forma de isómero trans.

La invención tiene igualmente como objetivo la utilización de la composición anterior como fluido de transferencia de calor.

La invención tiene igualmente como objetivo una composición de transferencia de calor que comprende la composición anterior así como uno o varios aditivos elegidos entre los lubricantes, los estabilizantes, los tensioactivos, los agentes marcadores, los agentes fluorescentes, los agentes odoríferos, los agentes de solubilización y sus mezclas.

- 5 La invención tiene igualmente como objetivo una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene la composición anterior como fluido de transferencia de calor o que contiene una composición de transferencia de calor tal como la que se ha descrito anteriormente.

Según un modo de realización, la instalación se elige entre las instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, de climatización, de refrigeración, de congelación y los ciclos de Rankine.

- 10 La invención tiene igualmente como objetivo un procedimiento de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo por medio de un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente, la evaporación del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de calor y la descompresión del fluido de transferencia de calor, en el que el fluido de transferencia de calor es la composición anterior.

- 15 Según un modo de realización, este procedimiento es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15°C a 15°C, y preferentemente de -10°C a 10°C, de forma más particularmente preferida de -5°C a 5°C; o es un procedimiento de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30°C a 90°C, y preferentemente de 35°C a 60°C, de forma más particularmente preferida de 40°C a 50°C.

- 20 La invención tiene igualmente como objetivo un procedimiento de reducción del impacto medioambiental de una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor inicial, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de reemplazo del fluido de transferencia de calor inicial en el circuito de compresión de vapor por un fluido de transferencia final, presentando el fluido de transferencia final un GWP inferior al fluido de transferencia de calor inicial, en el que el fluido de transferencia de calor final es la composición anterior.

La invención tiene igualmente como objetivo la utilización de la composición anterior como disolvente.

La invención tiene igualmente como objetivo la utilización de la composición anterior como agente de expansión.

La invención tiene igualmente como objetivo la utilización de la composición anterior como agente de propulsión, preferentemente para un aerosol.

- 30 La invención tiene igualmente como objetivo la utilización de la composición anterior como agente de limpieza.

La presente invención permite responder a las necesidades experimentadas en el estado de la técnica. Suministra más particularmente nuevas composiciones de bajo GWP susceptibles de ser utilizadas (entre otras) como fluidos de transferencia de calor, principalmente reemplazando los fluidos de transferencia de calor usuales.

- 35 En particular, cuando el 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno está en forma trans, las composiciones según la invención son azeotrópicas o cuasi-azeotrópicas.

En algunos modos de realización, la invención proporciona fluidos de transferencia de calor que presentan buen rendimiento energético con respecto a fluidos de transferencia de calor usuales y/o presentan un rendimiento energético mejorado con respecto a los fluidos de transferencia de calor de bajo GWP conocidos (principalmente con respecto al 1,1,1,3,3-pentafluoropropano).

- 40 En algunos modos de realización, las composiciones según la invención presentan principalmente una capacidad volumétrica mejorada y/o un coeficiente de rendimiento mejorado con respecto a las composiciones del estado de la técnica.

#### Breve descripción de las figuras

- 45 La figura 1 representa los datos de equilibrio de vapor/líquido a 50°C de mezclas binarias de HFO-1345fz y de HFO-1336mzz que ponen en evidencia la existencia de un azeótropo y de cuasi-azeótropos. La proporción de HFO-E-1336mz entre 0 y 1 (= 100%) se representa en las abscisas y la presión en bares se representa en las ordenadas.

#### Descripción de modos de realización de la invención

La invención se describe ahora con más detalle y de forma no limitante en la siguiente descripción.

Los compuestos utilizados en el marco de la invención se denominan como sigue:

- 50 - 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno: HFO-1336mzz;

## ES 2 586 114 T3

- (E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (o 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno en forma trans): HFO-E-1336mzz;
- (Z)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (o 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno en forma cis): HFO-Z-1336mzz;
- 3,3,4,4,4-pentafluoro-1-eno: HFO-1345fz;
- 1,1,1,3,3-pentafluoropropano: HFC-245fa.

5 Salvo que se indique lo contrario, en el conjunto de la solicitud, las proporciones de los compuestos indicados se dan en porcentaje en masa.

Según la presente solicitud, el potencial de calentamiento global (GWP) se define con respecto al dióxido de carbono y con respecto a una duración de 100 años, según el método indicado en *"The scientific assessment of ozone depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project"*.

10 Por "compuesto de transferencia de calor", respectivamente "fluido de transferencia de calor" (o fluido refrigerante), se entiende un compuesto, respectivamente un fluido, susceptible de absorber calor evaporándose a baja temperatura y baja presión y de emitir calor condensándose a alta temperatura y alta presión, en un circuito de compresión de vapor. De forma general, un fluido de transferencia de calor puede comprender uno, dos, tres o más de tres compuestos de transferencia de calor.

15 Por "composición de transferencia de calor" se entiende una composición que comprende un fluido de transferencia de calor y eventualmente uno o varios aditivos que no son compuestos de transferencia de calor para la aplicación prevista.

Los aditivos pueden elegirse principalmente entre los lubricantes, los estabilizantes, los tensioactivos, los agentes marcadores, los agentes fluorescentes, los agentes odoríferos y los agentes de solubilización.

20 El o los estabilizantes, cuando están presentes, representan preferentemente como máximo 5% en masa en la composición de transferencia de calor.

Entre los estabilizantes se pueden citar principalmente el nitrometano, el ácido ascórbico, el ácido tereftálico, los azoles tales como el toluotriazol o el benzotriazol, los compuestos fenólicos tales como el tocoferol, la hidroquinona, la t-butilhidroquinona, el 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, los epóxidos (alquilo eventualmente fluorado o perfluorado, o alquenilo o aromático) tales como los n-butil glicidil éter, hexanodiol, diglicidil éter, alil glicidil éter, butilfenilglicidil éter, los fosfitos, los fosfonatos, los tioles y las lactonas.

25 Como lubricantes se pueden utilizar principalmente aceites de origen mineral, aceites de silicona, parafinas de origen natural, naftenos, parafinas sintéticas, alquilbencenos, poli-alfaolefinas, polialqueno glicoles, ésteres de poliol y/o polivinil éteres.

30 Como agentes marcadores (susceptibles de ser detectados) se pueden citar los hidrofluorocarbonos deuterados o no, los hidrocarburos deuterados, los perfluorocarbonos, los fluoroéteres, los compuestos bromados, los compuestos yodados, los alcoholes, los aldehídos, las cetonas, el protóxido de nitrógeno y las combinaciones de estos. El agente marcador es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

35 Como agentes de solubilización, se pueden citar los hidrocarburos, el dimetil éter, los polioalquilen éteres, las amidas, las cetonas, los nitrilos, los clorocarbonos, los ésteres, las lactonas, los aril éteres, los fluoroéteres y los 1,1,1-trifluoroalcanos. El agente de solubilización es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

40 Como agentes fluorescentes se pueden citar las naftalimidias, los perilenos, las cumarinas, los antracenos, los fenantracenos, los xantenos, los tioxantenos, los naftoxantenos, las fluoresceínas y los derivados y combinaciones de estos.

45 Como agentes odoríferos se pueden citar los alquilacrilatos, los alilacrilatos, los ácidos acrílicos, los ésteres de acrílico, los alquil éteres, los ésteres de alquilo, los alquinos, los aldehídos, los tioles, los tioéteres, los disulfuros, los alilisotiocianatos, los ácidos alcanóicos, las aminas, los norbornenos, los derivados de los norbornenos, el ciclohexeno, los compuestos aromáticos heterocíclicos, el ascaridol, el o-metoxi-(metil)-fenol y las combinaciones de estos.

El procedimiento de transferencia de calor según la invención se basa en la utilización de una instalación que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor. El procedimiento de transferencia de calor puede ser un procedimiento de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo.

50 El circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor comprende al menos un evaporador, un compresor, un condensador y un regulador de presión, así como las líneas de transporte de fluido de transferencia de calor entre estos elementos. El evaporador y el condensador comprenden un intercambiador de calor que permite un intercambio de calor entre el fluido de transferencia de calor y otro fluido o cuerpo.

Como compresor se puede utilizar principalmente un compresor centrífugo con una o varias etapas o un minicompresor centrífugo. También pueden ser utilizados los compresores rotatorios, de pistón o de tornillo. El compresor puede ser accionado por un motor eléctrico o por una turbina de gas (por ejemplo alimentada por los gases de escape de un vehículo, para las aplicaciones móviles) o por engranaje.

5 La instalación puede comprender una turbina para generar la electricidad (ciclo de Rankine).

La instalación puede también comprender eventualmente al menos un circuito de fluido portador de calor utilizado para transmitir el calor (con o sin cambio de estado) entre el circuito del fluido de transferencia de calor y el fluido o cuerpo que se tiene que calentar o enfriar.

10 La instalación puede también comprender eventualmente dos circuitos de compresión de vapor (o más), que contengan fluidos de transferencia de calor idénticos o diferentes. Por ejemplo, los circuitos de compresión de vapor pueden estar acoplados entre ellos.

15 El circuito de compresión de vapor funciona según un ciclo clásico de compresión de vapor. El ciclo comprende el cambio de estado de un fluido de transferencia de calor de una fase líquida (o difásica líquido/vapor) hacia una fase de vapor a una presión relativamente pequeña, después la compresión del fluido en fase de vapor hasta una presión relativamente elevada, el cambio de estado (condensación) del fluido de transferencia de calor de la fase de vapor hacia la fase líquida a una presión relativamente elevada y la reducción de la presión para volver a comenzar el ciclo

20 En el caso de un procedimiento de enfriamiento, el calor que sale del fluido o del cuerpo que se enfría (directa o indirectamente, a través de un fluido portador de calor) es absorbido por el fluido de transferencia de calor durante la evaporación de este último, y esto a una temperatura relativamente baja con respecto al medio. Los procedimientos de enfriamiento comprenden los procedimientos de climatización (con instalaciones móviles, por ejemplo en vehículos, o estacionarias), de refrigeración y de congelación o de criogenia.

25 En el caso de un procedimiento de calentamiento, el calor es cedido (directa o indirectamente, mediante un fluido portador de calor) del fluido de transferencia de calor, durante la condensación de este, al fluido o al cuerpo que se calienta, y esto a una temperatura relativamente elevada con respecto al medio. La instalación que permite realizar la transferencia de calor se denomina en este caso "bomba de calor".

Los fluidos de transferencia de calor según la invención son principalmente apropiados para las bombas de calor que permiten calentar un fluido o un cuerpo a una temperatura que va hasta 125°C.

30 Es posible utilizar cualquier tipo de intercambiador de calor para la aplicación de los fluidos de transferencia de calor según la invención, y principalmente intercambiadores de calor de flujo paralelo o, preferentemente, intercambiadores de calor a contracorriente.

Los fluidos de transferencia de calor utilizados en el marco de la presente invención son composiciones que comprenden HFO-1336mzz en combinación con HFO-1345fz.

El HFO-1336mzz puede ser el HFO-E-1336mzz o el HFO-Z-1336mzz o una mezcla de estos isómeros. Preferentemente se trata del HFO-E-1336mzz.

35 Los fluidos de transferencia de calor según la invención pueden comprender uno o varios compuestos de transferencia de calor suplementarios, además del HFO-1336mzz y el HFO-1345fz. Estos compuestos de transferencia de calor suplementarios pueden elegirse principalmente entre los hidrocarburos, los hidrofluorocarbonos, los éteres, los hidrofluoroéteres y las fluorolefinas.

40 Según modos de realización particulares, los fluidos de transferencia de calor según la invención pueden ser composiciones ternarias (que consisten en tres compuestos de transferencia de calor) o cuaternarias (que consisten en cuatro compuestos de transferencia de calor).

Sin embargo, se prefieren los fluidos de transferencia de calor binarios, es decir que consisten en una mezcla de HFO-1336mzz y HFO-1345fz.

45 Según modos de realización particulares, la proporción de HFO-1336mzz en el fluido de transferencia de calor puede ser: de 0,1 a 5%; o de 5 a 10%; o de 10 a 15%; o de 15 a 20%; o de 20 a 25%; o de 25 a 30%; o de 30 a 35%; o de 35 a 40%; o de 40 a 45%; o de 45 a 50%; o de 50 a 55%; o de 55 a 60%; o de 60 a 65%; o de 65 a 70%; o de 70 a 75%; o de 75 a 80%; o de 80 a 85%; o de 85 a 90%; o de 90 a 95%; o de 95 a 99,9%.

50 Según modos de realización particulares, la proporción de HFO-1345fz en el fluido de transferencia de calor puede ser: de 0,1 a 5%; o de 5 a 10%; o de 10 a 15%; o de 15 a 20%; o de 20 a 25%; o de 25 a 30%; o de 30 a 35%; o de 35 a 40%; o de 40 a 45%; o de 45 a 50%; o de 50 a 55%; o de 55 a 60%; o de 60 a 65%; o de 65 a 70%; o de 70 a 75%; o de 75 a 80%; o de 80 a 85%; o de 85 a 90%; o de 90 a 95%; o de 95 a 99,9%.

Los intervalos anteriores se aplican en particular a las mezclas binarias de HFO-1336mzz y de HFO-1345fz y principalmente a las mezclas binarias de HFO-E-1336mzz y de HFO-1345fz.

Las mezclas que contienen una proporción grande de HFO-1336mzz y una proporción pequeña de HFO-1345fz presentan la ventaja de no ser inflamables.

- 5 Entre las composiciones anteriores, las mezclas binarias de HFO-E-1336mzz y de HFO-1345fz presentan la ventaja de ser azeotrópicas o cuasi-azeotrópicas (en particular a una temperatura de 50°C). El azeótropo para esta mezcla binaria se obtiene a aproximadamente 25% de HFO-E-1336mzz, a una temperatura de 50°C y una presión de 4,7 bares.

- 10 Se denomina “*cuasi-azeotrópicas*” a las composiciones para las que, a temperatura constante, la presión de saturación del líquido y la presión de saturación del vapor son casi idénticas (siendo la diferencia máxima de presión de 10%, incluso ventajosamente de 5%, con respecto a la presión de saturación del líquido). Estos fluidos de transferencia de calor presentan una ventaja de facilidad de realización. En ausencia de desplazamiento significativo de temperatura, no hay cambio significativo de la composición circulante y tampoco cambio significativo de la composición en caso de fuga.

- 15 Además, se ha encontrado que algunas composiciones según la invención presentan un rendimiento mejorado con respecto al HFC-245fa, en particular para los procedimientos de enfriamiento o de calentamiento a temperatura moderada, es decir aquellos en los que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15°C a 15°C, preferentemente de -10°C a 10°C, de forma más particularmente preferida de -5°C a 5°C (idealmente de aproximadamente 0°C). Se trata en particular de mezclas binarias de HFO-E-1336mzz y de HFO-1345fz.

- 20 En los procedimientos de “*enfriamiento o de calentamiento a temperatura moderada*” mencionados anteriormente, la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor al evaporador es preferentemente de -20°C a 10°C, principalmente de -15°C a 5°C, de forma más particularmente preferida de -10°C a 0°C y por ejemplo de aproximadamente -5°C; y la temperatura de inicio de la condensación del fluido de transferencia de calor en el condensador es preferentemente de 25°C a 90°C, principalmente de 30°C a 70°C, de forma más particularmente preferida de 35°C a 55°C y por ejemplo de aproximadamente 50°C. Estos procedimientos pueden ser procedimientos de refrigeración, de climatización o de calentamiento.

Las composiciones según la invención pueden ser igualmente útiles como agente de expansión, agente de propulsión (por ejemplo, para un aerosol), agente de limpieza o disolvente, además de su utilización como fluidos de transferencia de calor.

- 30 Como agente de propulsión, las composiciones según la invención pueden ser utilizadas solas o en combinación con agentes de propulsión conocidos. El agente de propulsión comprende, preferentemente consiste en, una composición según la invención. La sustancia activa que debe ser propulsada puede estar mezclada con el agente de propulsión y compuestos inertes, disolventes u otros aditivos, para formar una composición para ser proyectada. Preferentemente, la composición para ser proyectada es un aerosol. Las sustancias activas que deben ser proyectadas pueden ser, por ejemplo, agentes cosméticos tales como los desodorantes, perfumes, lacas, limpiadores, agentes de exfoliación, así como agentes terapéuticos, tales como los medicamentos contra el asma y contra la halitosis.

- 40 Como agente de expansión, las composiciones según la invención pueden estar comprendidas en una composición de expansión que comprende preferentemente otro u otros compuestos susceptibles de reaccionar y de formar una espuma o estructura celular en las condiciones apropiadas, como es conocido por los expertos en la técnica.

- 45 En particular, la invención propone un procedimiento de preparación de un producto termoplástico expandido que comprende en primer lugar la preparación de una composición polimérica de expansión. Típicamente, la composición polimérica de expansión se prepara plastificando una resina polimérica y mezclando los compuestos de una composición de agente de expansión a una presión inicial. La plastificación de la resina polimérica se puede realizar por efecto del calor, calentando la resina polimérica para ablandarla suficientemente para mezclar una composición de agente de expansión. Generalmente, la temperatura de plastificación es cercana a la temperatura de transición vítrea o a la temperatura de fusión para los polímeros cristalinos.

- 50 Otras utilizaciones de las composiciones según la invención comprenden las utilizaciones como disolventes, agentes de limpieza u otras. Se pueden citar, por ejemplo, el desengrase por vapor, la limpieza de precisión, la limpieza de circuitos electrónicos, la limpieza a seco, la limpieza abrasiva, los disolventes para el depósito de lubricantes y agentes de liberación y otros tratamientos de disolventes o de superficie.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1- Composiciones azeotrópicas o cuasi-azeotrópicas

Se calienta a 50°C con un baño de aceite una célula de vacío equipada con un tubo de zafiro. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico, la célula se carga con HFO-1345fz y se registra la presión a la que se alcanza el equilibrio. Se introduce en la célula una cantidad de HFO-E-1336mzz y se mezcla el contenido con el fin de acelerar la obtención del equilibrio. En el equilibrio, se retira una cantidad mínima de la fase gaseosa y de la fase líquida para un análisis por cromatografía en fase gaseosa con un detector térmico.

5 Los datos de equilibrio obtenidos con diferentes composiciones de HFO-1345fz y de HFO-E-1336mzz se representan en la figura 1.

Ejemplo 2: resultados para una refrigeración a temperatura moderada, comparación con el HFC-245fa.

10 La ecuación de RK-Soave se utiliza para el cálculo de densidades, entalpías, entropías y los datos de equilibrio líquido vapor de las mezclas. La utilización de esta ecuación requiere el conocimiento de las propiedades de los cuerpos puros usados en las mezclas en cuestión y también los coeficientes de interacción para cada binario.

Los datos disponibles para cada cuerpo puro son la temperatura de ebullición, la temperatura crítica y la presión crítica, la curva de presión en función de la temperatura a partir del punto de ebullición hasta el punto crítico, las densidades del líquido saturado y del vapor saturado en función de la temperatura.

15 Los datos para los HFC están publicados en el *ASHRAE Handbook* 2005 capítulo 20, y también están disponibles en Refrop (programa informático desarrollado por NIST para el cálculo de las propiedades de los fluidos refrigerantes).

Los datos de la curva temperatura-presión de los HFO se miden por el método estático. La temperatura crítica y la presión crítica se miden mediante un calorímetro C80 comercializado por Setaram.

20 La ecuación de RK-Soave utiliza coeficientes de interacción binaria para representar el comportamiento de los productos en mezclas. Los coeficientes se calculan en función de los datos experimentales de equilibrio líquido vapor.

Para la evaluación del rendimiento energético, se considera un sistema de compresión equipado con un evaporador y condensador a contracorriente, un compresor de tornillo y un regulador de presión.

25 El sistema funciona con 5°C de sobrecalentamiento. La temperatura de evaporación es de -5°C y la temperatura de condensación es de 50°C.

El coeficiente de rendimiento (COP) se define como la potencia útil suministrada por el sistema sobre la potencia aportada o consumida por el sistema.

El coeficiente de rendimiento de Lorenz (COP<sub>Lorenz</sub>) es un coeficiente de rendimiento de referencia. Es función de las temperaturas y se utiliza para comparar los COP de diferentes fluidos.

30 El coeficiente de rendimiento de Lorenz se define como sigue (las temperaturas T son en K):

$$T_{media}^{condensador} = T_{entrada}^{condensador} - T_{salida}^{condensador}$$

$$T_{media}^{evaporador} = T_{salida}^{evaporador} - T_{entrada}^{evaporador}$$

El COP de Lorenz en el caso del aire acondicionado y la refrigeración es:

$$COP_{Lorenz} = \frac{T_{media}^{evaporador}}{T_{media}^{condensador} - T_{media}^{evaporador}}$$

El COP de Lorenz en el caso de calefacción es:

$$COP_{Lorenz} = \frac{T_{media}^{condensador}}{T_{media}^{condensador} - T_{media}^{evaporador}}$$

35 Para cada composición, el coeficiente de rendimiento del ciclo de Lorenz se calcula en función de las temperaturas correspondientes.

En las tablas siguientes, "T" designa la temperatura, "P" designa la presión, "%CAP" designa la capacidad volumétrica del fluido con respecto al fluido de referencia indicado en la primera línea y "%COP/COP<sub>Lorenz</sub>" designa la relación del COP del sistema con respecto al COP del ciclo de Lorenz correspondiente.

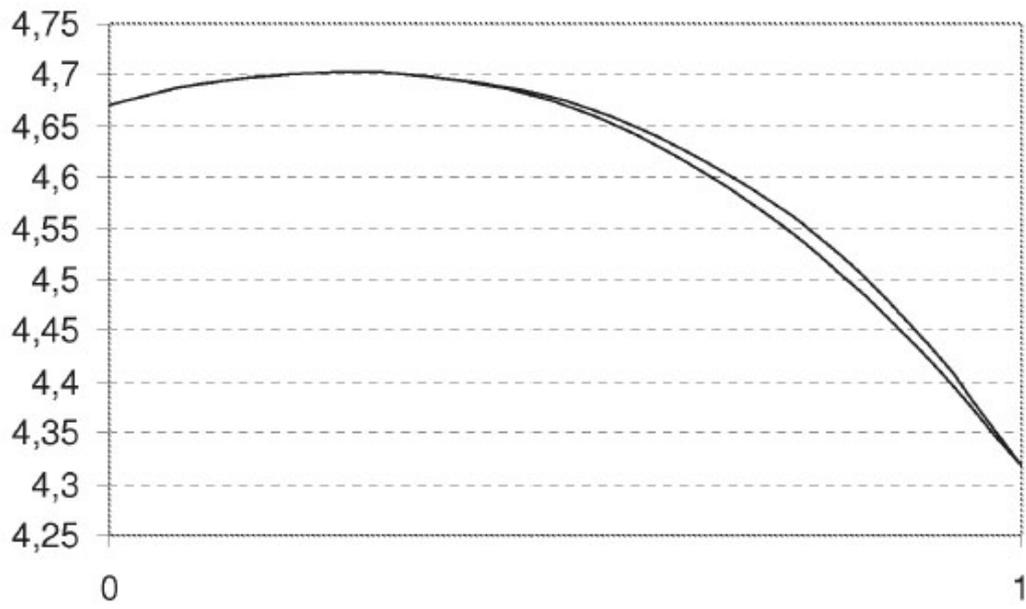
ES 2 586 114 T3

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Composición (%)		T de salida del evaporador (°C)	T de salida del compresor (°C)	T de salida del condensador (°C)	T de entrada al regulador de presión (°C)	P en el evaporador (bar)	P en el condensador (bar)	Tasa de compresión (p/p)	Eficacia isentrópica	% CAP	%COP/COPLorenz
<b>HFC-245fz</b>		-5	77	50	47	0,4	3,4	8,3	57,6	100	45
<b>HFO-1345fz</b>	<b>HFO-E-1336mzz</b>										
100	0	-5	56	50	47	0,7	4,7	6,8	68,3	131	48
90	10	-5	56	50	47	0,7	4,7	6,8	68,1	131	47
80	20	-5	56	50	47	0,7	4,7	6,9	67,8	130	47
70	30	-5	56	50	47	0,7	4,7	6,9	67,4	130	47
60	40	-5	56	50	47	0,7	4,7	7,0	67,0	129	47
50	50	-5	56	50	47	0,7	4,7	7,1	66,5	128	46
40	60	-5	56	50	47	0,6	4,6	7,2	66,0	126	46
30	70	-5	56	50	47	0,6	4,6	7,3	65,4	124	46
20	80	-5	56	50	47	0,6	4,5	7,3	64,7	122	45
10	90	-5	56	50	47	0,6	4,4	7,4	64,1	119	45
0	100	-5	56	50	47	0,6	4,3	7,5	63,7	116	45

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Composición que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y 3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-eno.
- 2.- Composición según la reivindicación 1, que comprende, o preferentemente que consiste en; % en masa:
  - de 0,1 a 99,9% de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y de 0,1 a 99,9% de 3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-eno; o
  - de 1 a 99% de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno y de 1 a 99% de 3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-eno.
- 3.- Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno está en forma del isómero trans, o del isómero cis, o de una mezcla del isómero trans y del isómero cis, y preferentemente está en forma del isómero trans.
- 4.- Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como fluido de transferencia de calor.
- 5.- Composición de transferencia de calor, que comprende la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, así como uno o varios aditivos elegidos entre los lubricantes, los estabilizantes, los tensioactivos, los agentes marcadores, los agentes fluorescentes, los agentes odoríferos, los agentes de solubilización y sus mezclas.
- 6.- Instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3 como fluido de transferencia de calor o que contiene un composición de transferencia de calor según la reivindicación 5.
- 7.- Instalación según la reivindicación 6, elegida entre las instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, de climatización, de refrigeración, de congelación y los ciclos de Rankine.
- 8.- Procedimiento de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo por medio de un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente la evaporación del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de calor y la descompresión del fluido de transferencia de calor, en el que el fluido de transferencia de calor es una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, que es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15°C a 15°C, y preferentemente de -10°C a 10°C, de forma más particularmente preferida de -5°C a 5°C; o que es un procedimiento de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30°C a 90°C, y preferentemente de 35°C a 60°C, de forma más particularmente preferida de 40°C a 50°C.
- 10.- Procedimiento de reducción del impacto medioambiental de una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor inicial, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de reemplazo del fluido de transferencia de calor inicial en el circuito de compresión de vapor por un fluido de transferencia final, presentando el fluido de transferencia final un GWP inferior al fluido de transferencia de calor inicial, en el que el fluido de transferencia de calor final es una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3.
- 11.- Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como disolvente.
- 12.- Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de expansión.
- 13.- Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de propulsión, preferentemente para un aerosol.
- 14.- Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de limpieza.



**Fig. 1**