

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 182**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C09K 3/30 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

A61K 9/12 (2006.01)

A61L 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2005 PCT/US2005/015021**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2005 WO05108523**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2005 E 05762118 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 1743010**

54 Título: **Composiciones que comprenden tetrafluoropropeno y dióxido de carbono**

30 Prioridad:

29.04.2004 US 837521

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

16.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 594 182 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones que comprenden tetrafluoropropeno y dióxido de carbono

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden tetrafluoropropenos y dióxido de carbono (CO₂).

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los fluidos basados en fluorocarburo han encontrado uso extendido en la industria en varias aplicaciones, incluyendo tales como refrigerantes, propulsores en aerosol, agentes de expansión, medios de transferencia de calor y dieléctricos gaseosos. Debido a la sospecha de problemas medioambientales asociados al uso de algunos de estos fluidos, incluyendo los potenciales de calentamiento global relativamente elevados asociados a los mismos, es deseable usar fluidos que tengan potencial de eliminación de ozono bajo e incluso nulo, tales como hidrofluorocarburos ("HFC"). Así, es deseable el uso de fluidos que no contienen clorofluorocarburos ("CFC") o hidroclorofluorocarburos ("HCFC"). Además, algunos fluidos de HFC pueden tener potenciales de calentamiento global relativamente elevados asociados a éstos; y es deseable usar fluidos de hidrofluorocarburo u otros fluorados que tengan potenciales de calentamiento global tan bajo como sea posible mientras se mantiene el rendimiento deseado en las propiedades de uso. Sin embargo, la identificación de nuevas mezclas medioambientalmente seguras se complica frecuentemente por la necesidad y/o el deseo por conseguir una composición con tal conjunto diverso de propiedades.

Con respecto a los fluidos de transferencia de calor, es deseable en muchas situaciones diferentes transferir selectivamente calor entre un fluido y un cuerpo que va a enfriarse o calentarse. Como se usa en el presente documento, el término "cuerpo" se refiere no solo a cuerpos sólidos, sino también a otros materiales fluidos, que toman la forma del recipiente en el que existen.

Un sistema muy conocido para conseguir tal transferencia de calor consigue el enfriamiento de un cuerpo presurizando primero un fluido de transferencia de calor en fase de vapor y luego expandiéndolo a través de un elemento de expansión de Joule-Thompson, tal como una válvula, un orificio u otro tipo de constricción de flujo. Cualquier dispositivo tal se referirá más adelante simplemente como un elemento de expansión de Joule-Thompson, y los sistemas que usan un elemento tal se denominan algunas veces en el presente documento sistemas de Joule-Thompson. En la mayoría de los sistemas de Joule-Thomson, gases no ideales de un solo componente se presurizan y luego se expanden a través de un componente de estrangulamiento o elemento de expansión, para producir enfriamiento sustancialmente isoentálpico. Las características del gas usado, tales como punto de ebullición, temperatura de inversión, temperatura crítica y presión crítica efectúan la presión de partida necesaria para alcanzar una temperatura de enfriamiento deseada. Aunque tales características son todas generalmente bien conocidas y/o relativamente fáciles de predecir con un grado aceptable de certeza para fluidos de un solo componente, éste no es necesariamente el caso para fluidos multi-componente.

Debido al gran número de propiedades o características que son relevantes para la efectividad y conveniencia de un fluido de transferencia de calor en particular, pero para muchos otros fluidos en general, es frecuentemente difícil predecir por anticipado cuánto fluido multi-componente particular rendirá como un fluido de transferencia de calor. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º 5.774.052 - Bivens desvela una combinación de difluoroetano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125) y una pequeña cantidad (es decir, hasta el 5 % en peso) de dióxido de carbono (CO₂) en la forma de un fluido azeotrópico que se dice que tiene ventajas como refrigerante en ciertas aplicaciones. Más particularmente, el fluido multi-componente de Bivens se dice que es no inflamable y, debido a su naturaleza azeotrópica, experimenta relativamente poco fraccionamiento en la vaporización. Sin embargo, los solicitantes aprecian que los fluidos de Bivens comprenden compuestos relativamente altamente fluorados, que son potencialmente dañinos medioambientalmente desde una perspectiva del calentamiento global. Además, la obtención de fluidos con propiedades azeotrópicas puede algunas veces aumentar significativamente el coste de tales fluidos cuando se usan como refrigerantes.

La patente de EE.UU. N.º 5.763.063 - Richard et al., desvela una combinación no azeotrópica de diversos hidrocarburos, que incluyen HFC-32 y dióxido de carbono que forman un fluido que es aceptable como sustituciones para clorotrans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HCFC-22). En particular, la patente de Richard et al., enseña que la presión de vapor de este fluido es sustancialmente igual a HCFC-22, que es solo aproximadamente 570 kPa (83 psia). Por lo tanto, mientras que se espera que el fluido de Richard et al., rinda bien en ciertas aplicaciones de refrigeración, puede considerarse inadecuado en los mismos tipos de aplicaciones mencionadas anteriormente con respecto al fluido de Bivens.

Los documentos US 3.723.318 y US 3.884.828 describen el uso de trifluoropropeno como propulsor o como refrigerante. Según este documento, puede usarse trifluoropropeno como el único refrigerante o propulsor en un sistema o puede usarse en combinación con otros refrigerantes o propulsor. No se desvelan proporciones particulares de cada componente.

El documento WO 98/50331 describe un proceso de eliminación de dióxido de carbono de una mezcla de fluorocarbono-dióxido de carbono en la que la mezcla de fluorocarbono-dióxido de carbono se pone en contacto con una membrana de poliimida semi-permeable para formar al menos una corriente de salida que tiene una elevada concentración de dióxido de carbono y al menos una corriente de salida que tiene una reducida concentración de dióxido de carbono.

El documento JP 04110388 describe un medio de transferencia de calor que comprende un compuesto orgánico representado por la fórmula molecular $C_3H_mF_n$ (en la que m es de 1 a 5, n es de 1 a 5 y $m + n = 6$) y que tiene un doble enlace en la estructura molecular.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Los solicitantes han descubierto composiciones que poseen una combinación altamente deseable e inesperadamente superior de propiedades, particularmente junto con aplicaciones, sistemas y métodos de transferencia de calor. Con respecto a las aplicaciones de transferencia de calor, las presentes composiciones pueden usarse como refrigerantes en sistemas automotrices de aire acondicionado y de bomba de calor y en sistemas fijos de aire acondicionado, bomba de calor y de refrigeración, entre otros.

En realizaciones preferidas, los fluidos de la presente invención poseen propiedades que se han asociado hasta ahora a los CFC, que incluyen estabilidad química, baja toxicidad, no inflamabilidad y eficiencia en uso, mientras al mismo tiempo se reduce o elimina sustancialmente el potencial de eliminación de ozono nocivo de tales composiciones. Además, las realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan composiciones que reducen o eliminan también sustancialmente los efectos negativos del calentamiento global asociados a muchas composiciones previamente usadas como fluidos de transferencia de calor. Esta dificultad para conseguir la combinación de características es importante, por ejemplo, en aplicaciones de aire acondicionado a baja temperatura, refrigeración y de bomba de calor, entre otros.

Así, la presente invención proporciona una composición preferida que comprende del 1 al 40 por ciento, en una base en peso, de dióxido de carbono (CO_2) y del 60 al 99 por ciento, en una base en peso, de tetrafluoropropeno, más preferentemente tetrafluoropropeno seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,3-tetrafluoropropeno (ya sea cis o trans, pero preferentemente transHFO-1234ze), 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y combinaciones de éstos. Las composiciones preferidas de la invención, particularmente si la composición es un fluido de transferencia de calor, comprenden del 5 al 30 por ciento en peso de dióxido de carbono (CO_2) y del 70 al 95 por ciento en peso de tetrafluoropropeno, preferentemente HFO-1234ze y/o HFO-1234yf. Los fluidos preferidos de la presente invención tienen una presión de vapor de al menos aproximadamente 207 kPa (30 psia) a 2 °C (35°F). Los fluidos son también preferentemente no azeotrópicos.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La Figura 1 es una representación gráfica de los puntos de rocío y de burbuja de ciertas realizaciones de las presentes composiciones que consisten en transHFO-1234ze y CO_2 a aproximadamente 0 °C (32°F).

La Figura 2 es una representación gráfica de los puntos de rocío y de burbuja de ciertas realizaciones de las presentes composiciones que consisten en transHFO-1234ze y CO_2 a 38 °C (100°F).

La Figura 3 es una representación gráfica de resultados de prueba que muestran el rendimiento de ciertas realizaciones de las presentes composiciones que consisten en transHFO-1234ze y CO_2 en comparación con composiciones previas.

La Figura 4 es una representación gráfica de resultados de prueba que muestran el rendimiento de ciertas realizaciones de las presentes composiciones que consisten en transHFO-1234ze y CO_2 en comparación con composiciones previas.

La Figura 5 es una representación gráfica de los puntos de rocío y de burbuja de composiciones que consisten en HFO-1234yf y CO_2 a aproximadamente 0 °C (32°F).

La Figura 6 es una representación gráfica de los puntos de rocío y de burbuja de composiciones que consisten en HFO-1234yf y de CO_2 a aproximadamente 38 °C (100°F).

La Figura 7 es una representación gráfica de resultados de prueba que muestran el rendimiento de composiciones que consisten en HFO-1234yf y CO_2 en comparación con composiciones previas.

La Figura 8 es una representación gráfica de resultados de prueba que muestran el rendimiento de composiciones que consisten en HFO-1234yf y CO_2 en comparación con composiciones previas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Los presentes inventores han desarrollado composiciones que ayudan a satisfacer la necesidad continua de alternativas a los CFC y los HCFC.

La presente invención proporciona composiciones que comprenden CO₂ y uno o más compuestos de tetrafluoropropeno, que incluyen trans-1,1,1,3-tetrafluoropropeno (“transHFO-1234ze”), cis-1,1,1,3-tetrafluoropropeno (“cisHFO-1234ze”), HFO-1234yf y combinaciones de éstos.

El término “HFO-1234” se usa en el presente documento para referirse a todos los tetrafluoropropenos. Entre los tetrafluoropropenos se incluyen HFO-1234yf y tanto cis- como trans-1,1,1,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze). El término “HFO-1234ze” se usa en el presente documento genéricamente para referirse a 1,1,1,3-tetrafluoropropeno, independientemente de si es la forma cis o trans. Los términos “cisHFO-1234ze” y “transHFO-1234ze” se usa en el presente documento para describir las formas cis y trans de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno, respectivamente. Por lo tanto, el término “HFO-1234ze” incluye 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, se contempla que cada uno de estos compuestos es adaptable para uso, ya sea solo o junto con otros compuestos que incluyen su estereoisómero, junto con cada una de las composiciones, aplicaciones, métodos y sistemas descritos en el presente documento. Por ejemplo, mientras que transHFO-1234ze puede preferirse para su uso en ciertos sistemas de refrigeración debido a su punto de ebullición relativamente bajo (-19 °C), se contempla no obstante que cisHFO-1234ze, con un punto de ebullición de +9 °C, también tiene utilidad en ciertos sistemas de refrigeración de la presente invención. Por consiguiente, debe entenderse que los términos “HFO-1234ze” y 1,1,1,3-tetrafluoropropeno se refieren a ambos estereoisómeros, y el uso de este término pretende indicar que cada una de las formas cis y trans se aplica y/o es útil para el propósito establecido, a menos que se indique de otro modo.

Los compuestos de HFO-1234 son materiales conocidos y se enumeran en las bases de datos de Chemical Abstracts. La producción de fluoropropenos tales como CF₃CH=CH₂ por fluoración en fase de vapor catalítica de varios compuestos C₃ que contienen halógeno saturados e insaturados se describe en las patentes de EE.UU. N.º 2.889.378; 4.798.818 y 4.465.786.

El documento EP 974.571 desvela la preparación de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno poniendo en contacto 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en la fase de vapor con un catalizador basado en cromo a temperatura elevada, o en la fase líquida con una disolución alcohólica de KOH, NaOH, Ca(OH)₂ o Mg(OH)₂. Además, los métodos de producción de compuestos según la presente invención se describen generalmente junto con la solicitud de patente de EE.UU. pendiente titulada “Process for Producing Fluoropropenes” que lleva el número de documento del apoderado (H0003789 (26267)).

Además, los solicitantes han reconocido que las presentes composiciones presentan propiedades que las hacen ventajosas para su uso como, o en numerosas aplicaciones, que incluyen como composiciones de transferencia de calor (que incluyen como refrigerantes en sistemas automotrices de aire acondicionado y de bomba de calor y en sistemas estacionarios de aire acondicionado, bomba de calor y de refrigeración).

Por consiguiente, en aún otras realizaciones, la presente invención proporciona composiciones y métodos asociados a éstos y otros usos.

Se cree que las presentes composiciones, particularmente aquellas que comprenden HFO-1234yf, HFO-1234ze y combinaciones de éstas, poseen propiedades que son ventajosas por varias razones importantes. Por ejemplo, los solicitantes creen, basándose al menos en parte en el modelado matemático, que las fluoroolefinas de la presente invención no tendrán un efecto negativo sustancial sobre la química atmosférica, siendo contribuyentes insignificantes a la eliminación de ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas. Así, las composiciones preferidas de la presente invención tienen la ventaja de no contribuir sustancialmente a la eliminación de ozono. Las composiciones preferidas tampoco contribuyen sustancialmente al calentamiento global en comparación con muchos de los hidrofluoroalcanos actualmente en uso.

En ciertas formas preferidas, las composiciones de la presente invención tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP) de no superior a aproximadamente 1000, más preferentemente no superior a aproximadamente 500, e incluso más preferentemente no superior a aproximadamente 150. En ciertas realizaciones, el GWP de las presentes composiciones no es superior a aproximadamente 100 e incluso más preferentemente no superior a aproximadamente 75. Como se usa en el presente documento, “GWP” se mide con respecto al del dióxido de carbono y durante un horizonte de tiempo de 100 años, como se define en “The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project”.

En ciertas formas preferidas, las presentes composiciones también tienen preferentemente un Potencial de Eliminación de Ozono (ODP) de no superior a 0,05, más preferentemente no superior a 0,02 e incluso más preferentemente aproximadamente de cero. Como se usa en el presente documento, el “ODP” es como se define en “The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project”.

Muchos compuestos adicionales pueden incluirse en las presentes composiciones, y la presencia de todos aquellos compuestos está dentro del amplio alcance de la invención. Las presentes composiciones pueden incluir, además de HFO-1234ze y/o HFO-1234yf, uno o más de los siguientes:

Triclorofluorometano (CFC-11)

Diclorodifluorometano (CFC-12)

Difluorometano (HFC-32)

Pentafluoroetano (HFC-125)

5 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134)

1,1,1,2-Tetrafluoroetano (HFC-134a)

Difluoroetano (HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano (HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)

10 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)

1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)

agua

15 La cantidad relativa de cualquiera de los componentes observados anteriormente, así como cualquier componente adicional que pueda incluirse en las presentes composiciones, puede variar ampliamente dentro del amplio alcance general de la presente invención según la aplicación particular para la composición, y se considera que todas aquellas cantidades relativas están dentro del alcance de la misma.

Por consiguiente, los solicitantes han reconocido que ciertas composiciones de la presente invención pueden usarse para mayor ventaja en varias aplicaciones. Por ejemplo, en la presente invención se incluyen métodos y composiciones relacionadas con aplicaciones de transferencia de calor.

20 Las presentes composiciones son en general útiles como sustituciones para CFC, tales como diclorodifluorometano (CFC-12), HCFC, tales como clorodifluorometano (HFCF-22), HFC, tales como tetrafluoroetano (HFC-134a) y combinaciones de HCF y CFC, tal como la combinación de CFC-12 y 1,1-difluoroetano (HFC-152a) (la combinación de CFC-12:HFC-152a en una relación másica de 73,8:26,2 que se conoce como R-500), en aplicaciones de refrigerante.

25 Las composiciones de la presente invención comprenden, y preferentemente consisten esencialmente en, cantidades eficaces de HFO-1234 y CO₂. El término "cantidades eficaces", como se usa en el presente documento, se refiere a la cantidad de cada componente que tras la combinación con el (los) otro(s) componente(s), produce la formación de una composición que tiene las propiedades, características y funcionalidad deseadas. Se cree que la cantidad de cada compuesto requerida para proporcionar una cantidad eficaz puede determinarse fácilmente por aquellos expertos en la técnica en vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento sin experimentación adicional.

30 Los solicitantes creen que, en general, las composiciones de la presente invención son generalmente eficaces y presentan utilidad como composiciones de refrigerante.

LOS FLUIDOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

35 Las composiciones de transferencia de calor de la presente invención son generalmente adaptables para su uso en aplicaciones de transferencia de calor, es decir, como un medio de calentamiento y/o enfriamiento. Aunque se contempla que las composiciones de la presente invención pueden incluir, en cantidades ampliamente variables, compuestos y/o componentes además de las fluoroolefinas y CO₂, se prefiere en general que las composiciones de transferencia de calor de la presente invención, que incluyen composiciones de refrigerante, consistan esencialmente en, y en algunas realizaciones consistan en tetrafluoropropeno y CO₂.

40 Los fluidos de transferencia de calor comprenden, y en ciertas realizaciones consisten esencialmente en, HFO-1234 y CO₂. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones consisten esencialmente en HFO-1234ze y CO₂, y en otras realizaciones preferidas las composiciones consisten esencialmente en HFO-1234yf y CO₂. La cantidad relativa de la hidrofluoroolefina usada según la presente invención se selecciona preferentemente para producir un fluido de transferencia de calor que tiene la capacidad de transferencia de calor requerida, particularmente capacidad de refrigeración, y preferentemente es al mismo tiempo no inflamable. Como se usa en el presente documento, el término no inflamable se refiere a un fluido que es no inflamable en todas las proporciones en aire como se mide por ASTM E-681.

50 Los fluidos de transferencia de calor comprenden, y preferentemente consisten en, del 1 al 40 % en peso de CO₂ y del 60 al 99 % en peso de tetrafluoropropeno, preferentemente HFO-1234ze y/o HFO-1234yf, siendo incluso más

preferidos fluidos que comprenden del 5 al 35 % en peso de CO₂ y del 65 al 95 % en peso de HFO-1234ze y/o HFO-1234yf. En las realizaciones altamente preferidas, el fluido de transferencia de calor consiste esencialmente en, y en ciertas realizaciones consiste en, HFO-1234ze y CO₂. En ciertas otras realizaciones altamente preferidas, el fluido de transferencia de calor consiste esencialmente en, y en ciertas realizaciones consiste en, HFO-1234yf y CO₂.

5 Los fluidos de transferencia de calor de la presente invención son adaptables para su uso en una amplia variedad de aplicaciones de transferencia de calor, y todas aquellas aplicaciones están dentro del alcance de la presente invención. Los presentes fluidos encuentran ventaja particular y propiedades inesperadamente beneficiosas junto con aplicaciones que requieren y/o pueden beneficiarse del uso de refrigerantes altamente eficientes no inflamables que presenta efectos de calentamiento global bajos o insignificantes, y potencial de eliminación de ozono bajo o nulo. Los presentes fluidos también proporcionan ventaja a aplicaciones de refrigeración de temperatura baja, tales como aquellas en las que el refrigerante se proporciona a una temperatura de aproximadamente -20 °C o menos y que tienen potencia de enfriamiento relativamente alta. Los fluidos de transferencia de calor preferidos son altamente eficaces porque presentan un coeficiente de rendimiento (COP) que es relativamente alto con respecto al COP de los componentes individuales del fluido y/o relativo con respecto a muchos refrigerantes que se han usado previamente. El término COP es muy conocido para aquellos expertos en la técnica y se basa en el rendimiento teórico de un refrigerante en condiciones de operación específicas como se estima a partir de las propiedades termodinámicas del refrigerante usando técnicas de análisis de ciclos de refrigeración estándar. Véase por ejemplo, "Fluorocarbons Refrigerants, Handbook", Cap. 3, Prentice-Hall, (1988), por R.C. Downing.

20 El coeficiente de rendimiento, COP, es una medida universalmente aceptada, especialmente útil para representar la eficiencia termodinámica relativa de un refrigerante en un ciclo de calentamiento o enfriamiento específico que implica evaporación o condensación del refrigerante. El COP está relacionado con o es una medida de la relación de refrigeración útil con respecto a la energía aplicada por el compresor al comprimir el vapor y, por lo tanto, expresa la capacidad de un compresor dado para bombear cantidades de calor para una caudal volumétrico dado de un fluido de transferencia de calor, tal como un refrigerante. En otras palabras, dado un compresor específico, un refrigerante con un COP mayor suministrará más potencia de enfriamiento o calentamiento.

30 Similarmente, la capacidad de enfriamiento de un refrigerante también es un parámetro importante y puede estimarse a partir de las propiedades termodinámicas del refrigerante. Si el refrigerante va a usarse en un sistema diseñado para otro refrigerante, la capacidad de los dos refrigerantes debe ser similar, con el fin de obtener un rendimiento similar y minimizar los ajustes y/o modificaciones del sistema necesarios como parte del proceso de sustitución. Entre los refrigerantes comunes que se usan en la refrigeración y las bombas de aire acondicionado/de calor, y que pueden sustituirse por las composiciones de la presente invención, están R-507A, R-404A, R-22, R-407C y R-410A. Los solicitantes han encontrado que varias composiciones de la presente invención pueden usarse en aplicaciones en las que estos refrigerantes se usan con ligeros ajustes en la composición.

35 En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención se usan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para su uso con un refrigerante de HFC tal como, por ejemplo, HFC-134a o un refrigerante de HCFC tal como, por ejemplo, HCFC-22. Las composiciones preferidas de la presente invención tienen a presentar muchas de las características deseables de HFC-134a y otros refrigerantes de HFC, que incluyen un GWP que es tan bajo, o más bajo, que aquel de los refrigerantes de HFC convencionales, y una capacidad que es sustancialmente similar a o sustancialmente equivalente, y preferentemente es tan alta como o más mayor que tales refrigerantes. En particular, los solicitantes han reconocido que las composiciones preferidas de la presente invención tienden a presentar potenciales de calentamiento global ("GWP") relativamente bajos, preferentemente inferiores a aproximadamente 1000, más preferentemente inferiores a aproximadamente 500, e incluso más preferentemente inferiores a aproximadamente 150. Ciertas realizaciones son particularmente deseables como alternativas para, o sustituciones, para ciertos HFC convencionales, tales como R-404A o combinaciones de HFC-32, HFC-125 y HFC-134a (la combinación de HFC-32:HFC-125:HFC-134a en una relación en peso aproximada de 23:25:52 se denomina R-407C) para uso como refrigerantes en muchas aplicaciones. Las composiciones de transferencia de calor de la presente invención son particularmente preferidas como sustitutos a, o sustituciones, para HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-143a, BFC-152a, HFC-22, R-12 y R-500.

50 En ciertas otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones se usan en sistemas de transferencia de calor en general, y en sistemas de refrigeración en particular, diseñados originalmente para su uso con un refrigerante de CFC. Como se usa en el presente documento, el término "sistema de refrigeración" se refiere en general a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de tal sistema o aparato, que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, aires acondicionados, refrigeradores eléctricos, enfriadoras (que incluyen enfriadoras que usan compresores centrífugos), sistemas de refrigeración de transporte, sistemas de refrigeración comercial y similares.

60 En ciertas realizaciones preferidas, las presentes composiciones, particularmente composiciones en la forma de fluidos de transferencia de calor en general y refrigerantes en particular, comprenden además un lubricante. Puede usarse cualquiera de una variedad de lubricantes convencionales y no convencionales en las composiciones de la presente invención. Un requisito importante para el lubricante es que, cuando está en uso en un sistema de refrigerante, debe haber suficiente retorno de lubricante al compresor del sistema de manera que el compresor se lubrique. Así, la idoneidad de un lubricante para cualquier sistema dado se determina parcialmente por las

características del refrigerante/lubricante y parcialmente por las características del sistema en el que pretende usarse. Ejemplos de lubricantes adecuados incluyen, que son generalmente aquellos comúnmente usados en maquinaria de refrigeración que usa o está diseñada para usar refrigerantes de hidrofluorocarburo (HFC), refrigerantes de clorofluorocarburo y refrigerantes de hidroclorofluorocarburos, incluyen aceite mineral, aceite de silicón, polialquilbencenos (algunas veces denominados PAB), poliolésteres (algunas veces denominados POE), polialquilenglicoles (algunas veces denominados PAG), ésteres de polialquilenglicol (algunas veces denominados ésteres de PAG), polivinil éteres (algunas veces denominados PVE), poli(alfa-olefina) (algunas veces denominados PAO) y aceites de halocarburo, particularmente poli(clorotrifluoroetileno) y similares. El aceite mineral, que comprende aceite de parafina o aceite nafténico, está comercialmente disponible. Los aceites minerales comercialmente disponibles incluyen Witco LP 250 (marca registrada) de Witco, Zerol 300 (marca registrada) de Shrieve Chemical, Sunisco 3GS de Witco y Calumet R015 de Calumet. Los lubricantes de polialquilbenceno comercialmente disponibles incluyen Zerol 150 (marca registrada). Los ésteres comercialmente disponibles incluyen dipelargonato de neopentilglicol que está disponible como Emery 2917 (marca registrada) y Hatcol 2370 (marca registrada). Los PAG comercialmente disponibles incluyen aceite refrigerante PAG para compresor Motorcraft, disponible de Ford, estando productos similares disponibles de Dow. Los PAO comercialmente disponibles incluyen CP-4600 de CPI Engineering. Los PVE comercialmente disponibles están disponibles de Idemitsu Kosan. Los ésteres de PAG comercialmente disponibles están disponibles de Chrysler. Otros ésteres útiles incluyen ésteres de fosfato, ésteres de ácidos dibásicos y fluoroésteres.

Para sistemas de refrigeración que usan o diseñados para usar HFC, generalmente se prefiere usar como lubricantes PAG, ésteres de PAG, PVE y POE, particularmente para sistemas que comprenden refrigeración por compresión, aire acondicionado (especialmente para aire acondicionado automotriz) y bombas de calor. Para sistemas de refrigeración que usan o diseñados para usar CFC o HCFC, generalmente se prefiere usar como lubricantes aceite mineral o PAB. En ciertas realizaciones preferidas, los lubricantes de esta invención son compuestos orgánicos que comprenden carbono, hidrógeno y oxígeno con una relación de oxígeno a carbono que proporciona, en combinación con las cantidades usadas, solubilidad y/o miscibilidad eficaz con el refrigerante para asegurar suficiente retorno del lubricante al compresor. Esta solubilidad o miscibilidad existe preferentemente a al menos una temperatura de aproximadamente -30 °C a 70 °C.

Los PAG y ésteres de PAG son sumamente preferidos en ciertas realizaciones debido a que están actualmente en uso en aplicaciones particulares tales como sistemas de aire acondicionado de equipo móvil original. Los ésteres de poliol son sumamente preferidos en otras ciertas realizaciones debido a que están actualmente en uso en aplicaciones no móviles particulares tales como aire acondicionado y refrigeración residencial, comercial e industrial. Por supuesto, pueden usarse diferentes mezclas de diferentes tipos de lubricantes.

Muchos sistemas de refrigeración existentes se adaptan actualmente para su uso junto con refrigerantes existentes, y se cree que las composiciones de la presente invención son adaptables para su uso en muchos de tales sistemas, ya sea con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones de la presente invención pueden proporcionar una ventaja como una sustitución en sistemas más pequeños actualmente basados en ciertos refrigerantes, por ejemplo, aquellos que requieren una pequeña capacidad de refrigeración y, por consiguiente, imponen una necesidad de desplazamientos de compresor relativamente pequeños. Además, en realizaciones en las que se desea usar una composición de refrigerante de capacidad más baja de la presente invención, por motivos de eficiencia, por ejemplo, para sustituir un refrigerante de capacidad mayor, tales realizaciones de las presentes composiciones proporcionan una posible ventaja. Así, en ciertas realizaciones se prefiere usar composiciones de la presente invención, particularmente composiciones que comprenden una proporción sustancial de, y en algunas realizaciones que consisten esencialmente en, las presentes composiciones, como una sustitución para refrigerantes existentes, tales como: HFC-134a; CFC-12; HCFC-22; HFC-152a; combinaciones de pentafluoroetano (HFC-125), trifluoroetano (HFC-143a) y tetrafluoroetano (HFC-134a) (la combinación de HFC-125:HFC-143a:HFC-134a en una relación en peso aproximada de 44:52:4 se denomina R-404A), combinaciones de HFC-32, HFC-125 y HFC-134a (la combinación de HFC-32:HFC-125:HFC-134a en una relación en peso aproximada de 23:25:52 se denomina R-407C); combinaciones de fluoruro de metileno (HFC-32) y pentafluoroetano (HFC-125) (la combinación de HFC-32:HFC-125 en una relación en peso aproximada de 50:50 se denomina R-410A y también AZ-20), la combinación de CFC-12 y 1,1-difluoroetano (HFC-152a) (la combinación de CFC-12:HFC-152a en una relación en peso de 73,8:26,2 se denomina R-500); y combinaciones de HFC-125 y HFC-143a (la combinación de HFC-125:HFC-143a en una relación en peso aproximada de 50:50 se denomina R-507A). En ciertas realizaciones también puede ser beneficioso usar las presentes composiciones junto con la sustitución de refrigerantes formada a partir de la combinación de HFC-32:HFC-125:HFC-134a en una relación en peso aproximada de 20:40:40, que se denomina R-407A, o en una relación en peso aproximada de 15:15:70, que se denomina R-407D.

En ciertas aplicaciones, los refrigerantes de la presente invención permiten posiblemente el uso beneficioso de compresores de mayor desplazamiento, resultando así mejor eficiencia de energía que otros refrigerantes, tales como HFC-134a. Por lo tanto, las composiciones de refrigerante de la presente invención proporcionan la posibilidad de conseguir una ventaja competitiva en una base de energía para aplicaciones de sustitución de refrigerante.

Se contempla que las composiciones de la presente también tienen ventaja (ya sea en sistemas originales o cuando se usan como una sustitución para refrigerantes tales como CFC-12, HCFC-22, HFC-134a, HFC-152a, R-500 y R-507A) en enfriadoras normalmente utilizadas junto con sistemas de refrigeración y de aire acondicionado

comerciales. En ciertas de tales realizaciones se prefiere incluir en las presentes composiciones de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 30 % de un supresor de inflamabilidad adicional, y en ciertos casos más preferentemente del 0,5 % a aproximadamente el 15 % en peso e incluso más preferentemente de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 10 % en una base en peso. A este respecto se observa que los componentes de CO₂ y HFO-1234 de las presentes composiciones pueden actuar en ciertas realizaciones de supresores de inflamabilidad con respecto a otros componentes en la composición. Por ejemplo, se cree que el CO₂ funciona suprimiendo la inflamabilidad de HFO-1234ze. En casos en los que otros componentes más inflamables se incluyen en la composición, HFO-1234-ze y CO₂ pueden funcionar cada uno para suprimir la inflamabilidad del otro componente. Así, los componentes diferentes de HFO-1234-ze y CO₂ que tienen funcionalidad supresora de inflamabilidad en la composición se denominarán algunas veces en el presente documento supresor de inflamabilidad adicional.

En ciertas realizaciones, en las composiciones de transferencia de calor de la presente invención pueden incluirse co-refrigerantes, que incluyen, por ejemplo, HFC, HCFC y CFC, que incluyen uno o más de los siguientes, que incluyen todos y cada uno de los isómeros de los mismos:

- 15 Triclorofluorometano (CFC-11)
- Diclorodifluorometano (CFC-12)
- Difluorometano (HFC-32)
- Pentafluoroetano (HFC-125)
- 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134)
- 20 1,1,1,2-Tetrafluoroetano (HFC-134a)
- Difluoroetano (HFC-152a)
- 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano (HFC-227ea)
- 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)
- 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)
- 25 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)
- agua

La cantidad relativa de cualquiera de los componentes observados anteriormente, así como cualquier componente adicional que pueda incluirse en las presentes composiciones, puede incorporarse en cantidades que dependen de la aplicación particular para la composición, y se considera que todas aquellas cantidades relativas están dentro del alcance de la misma.

Así, los presentes métodos, sistemas y composiciones son adaptables para su uso junto con sistemas y dispositivos de aire acondicionado automotriz, sistemas y dispositivos de refrigeración comercial, enfriadoras (que incluyen sistemas que utilizan compresores centrífugos), refrigeradores y congeladores residenciales, sistemas de aire acondicionado general, bombas de calor y similares.

35 Como se menciona anteriormente, cualquier componente adicional (tal como estabilizadores, pasivadores y similares) no mencionado específicamente en el presente documento, pero conocido para aquellos expertos en la técnica, puede añadirse a la composición para adaptar las propiedades necesarias.

MÉTODOS Y SISTEMAS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Los aspectos del método de la presente invención comprenden transferir calor a o desde un cuerpo usando un fluido de transferencia de calor según la presente invención. La transferencia de calor sensible y/o transferencia de calor por medio de evaporación o condensación están dentro del alcance de la presente invención. Aquellos expertos en la técnica apreciarán que pueden adaptarse muchos métodos conocidos para su uso con la presente invención en vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento, y todos aquellos métodos están dentro del amplio alcance de la misma. Por ejemplo, los ciclos de compresión de vapor son métodos comúnmente usados para refrigeración y/o aire acondicionado. En su forma más simple, el ciclo de compresión de vapor implica proporcionar el presente fluido de transferencia de calor en forma líquida y cambiar el refrigerante a partir del líquido a la fase de vapor mediante la absorción de calor, generalmente a presión relativamente baja, y luego a partir del vapor a la fase líquida mediante la eliminación de calor, generalmente a una presión elevada. En tales realizaciones, el refrigerante de la presente invención se vaporiza en uno o más recipientes, tal como un evaporador, que está en contacto, directa o indirectamente con el cuerpo que se enfría. La presión en el evaporador es tal que la vaporización del fluido de transferencia de calor tiene lugar a una temperatura por debajo de la temperatura del cuerpo que se enfría. Así, el

calor fluye del cuerpo al refrigerante y hace que se vaporice el refrigerante. Entonces se elimina el fluido de transferencia de calor en forma de vapor, preferentemente por medio de un compresor o similar, que mantiene al mismo tiempo una presión relativamente baja en el evaporador y comprime el vapor a una presión relativamente alta. La temperatura del vapor también aumenta en general como resultado de la adición de energía mecánica por el compresor. El vapor de presión alta pasa entonces a uno o más recipientes, preferentemente un condensador, después del cual el intercambiado de calor con un medio de temperatura más baja elimina los calores sensibles y latentes, produciendo la posterior condensación. El refrigerante líquido, opcionalmente con enfriamiento adicional, pasa entonces a la válvula de expansión y es fácil de recircular de nuevo.

En una realización, la presente invención proporciona un método de transferencia de calor de un cuerpo que se enfría al presente fluido de transferencia de calor que comprende comprimir el fluido en una enfriadora centrífuga, que puede ser sencilla o de etapas múltiples. Como se usa en el presente documento, el término "enfriadora centrífuga" se refiere a una o más piezas de equipo que producen un aumento en la presión del presente fluido de transferencia de calor.

Ciertos métodos preferidos para calentar un fluido o cuerpo comprenden condensar una composición de refrigerante que comprende una composición similar a azeótropo de la presente invención en la cercanía del fluido o cuerpo que se calienta y evaporar después dicha composición de refrigerante. En vista de la divulgación en el presente documento, aquellos de experiencia en la técnica serán fácilmente capaces de calentar y enfriar artículos según la presente invención sin excesiva experimentación.

Los solicitantes han encontrado que en los sistemas de la presente invención, muchos de los parámetros de rendimiento del sistema de refrigeración importantes están relativamente cercanos a los parámetros para refrigerantes tales como R-134a, HCFC-22, R-407C, R-410A y combinaciones de éstos. Ya que muchos sistemas de refrigeración existentes se han diseñado para estos refrigerantes, particularmente R-134a, o para otros refrigerantes con propiedades similares a éstos, aquellos expertos en la técnica apreciarán la ventaja sustancial de un GWP bajo y/o un refrigerante de baja eliminación de ozono que puede usarse como sustitución para R-134a, HCFC-22, R-407C, R-410A o refrigerantes similares con modificaciones relativamente mínimas al sistema. Se contempla que en ciertas realizaciones la presente invención proporciona métodos de actualización que comprenden sustituir el refrigerante en un sistema existente con una composición de la presente invención, sin modificación sustancial del sistema. En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de sustitución es una sustitución repentina en el sentido de que no se requiere rediseño sustancial del sistema y ningún artículo principal de equipo necesita sustituirse con el fin de adaptar el refrigerante de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden una sustitución repentina en la que la capacidad del sistema sea al menos aproximadamente el 70 %, preferentemente al menos aproximadamente el 85 %, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 90 % de la capacidad del sistema antes de la sustitución. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden una sustitución repentina en la que la presión de succión y/o la presión de descarga del sistema, e incluso más preferentemente ambas, es/son al menos aproximadamente el 70 %, más preferentemente al menos aproximadamente el 90 % e incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 95 % de la capacidad del sistema antes de la sustitución. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden una sustitución repentina en la que el flujo másico del sistema es al menos aproximadamente el 80 %, e incluso más preferentemente al menos el 90 % de la capacidad del sistema antes de la sustitución.

En ciertas realizaciones preferidas, los métodos de enfriamiento, que incluyen enfriamiento de otro fluido ya sea directa o indirectamente o un cuerpo directa o indirectamente, comprenden condensar la presente composición de refrigerante y evaporar después dicha composición de refrigerante en la cercanía del fluido o cuerpo que se enfría. Como se usa en el presente documento, el término "cuerpo" pretende referirse no solo a objetos inanimados, sino también a tejido vivo, que incluye tejido animal en general y tejido humano en particular. Por ejemplo, ciertos aspectos de la presente invención implican la aplicación de la presente composición a tejido humano para uno o más fines terapéuticos, tales como una técnica analgésica, como una anestesia preparatoria, o como parte de una terapia que implica reducir la temperatura del cuerpo que se trata. En ciertas realizaciones, la aplicación al cuerpo comprende proporcionar las presentes composiciones en forma líquida bajo presión, preferentemente en un recipiente presurizado que tiene una válvula y/o boquilla de descarga de una sola dirección, y liberar el líquido del recipiente presurizado pulverizando o aplicando de otra manera la composición al cuerpo. A medida que se evapora el líquido de la superficie que se pulveriza, la superficie se enfría.

La presente invención proporciona también métodos, sistemas y aparatos para el enfriamiento de objetos o porciones muy pequeñas de objetos a temperaturas muy bajas, algunas veces denominado en el presente documento para fines de conveniencia, pero no a modo de limitación, micro-congelación. Los objetos que se enfrían según los presentes métodos de micro-congelación pueden incluir no solo materia inanimada (por ejemplo, componentes electrónicos), sino también materia animada (materia biológica). En ciertas realizaciones, la invención proporciona enfriamiento selectivo de un objeto muy pequeño o incluso microscópico a una temperatura muy baja sin afectar sustancialmente la temperatura de los objetos circundantes. Tales métodos, que algunas veces se denominan en el presente documento "micro-congelación selectiva", son ventajosos en varios campos, tales como, por ejemplo, en la electrónica, en la que puede ser deseable aplicar enfriamiento a un componente en miniatura en una placa de circuito sin enfriar sustancialmente componentes adyacentes. Tales métodos también pueden proporcionar ventaja en el campo de la medicina, en el que puede ser deseable enfriar porciones discretas en

miniatura de tejido biológico a temperaturas muy bajas en la realización de técnicas médicas, que incluyen fines anestésicos, fines analgésicos, fines terapéuticos (por ejemplo, criocirugía), preferentemente sin enfriar sustancialmente tejidos adyacentes.

5 Los métodos de criocirugía de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, procedimientos médicos (tales como ginecología, dermatología, neurocirugía y urología), dentales y veterinarios. Desafortunadamente, los instrumentos y métodos actualmente conocidos para micro-congelación selectiva tienen varias limitaciones que hacen su uso difícil o imposible en tales campos. Específicamente, los sistemas conocidos no siempre tienen suficiente precisión y flexibilidad para permitir su uso extendido en criocirugía endoscópica y percutánea.

10 Una ventaja importante de los presentes métodos y sistemas es la capacidad para proporcionar enfriamiento a temperatura relativamente baja con sistemas y métodos que requieren equipo relativamente simple y/o requieren solo presiones moderadamente elevadas. Por el contrario, los métodos criquirúrgicos de la técnica anterior típicos usan nitrógeno líquido u óxido nitroso como fluidos refrigerantes. El nitrógeno líquido normalmente tanto se pulveriza sobre el tejido que va a destruirse como se hace circular para enfriar una sonda que se aplica al tejido. El nitrógeno líquido tiene una temperatura extremadamente baja de aproximadamente 77K, y una capacidad de enfriamiento alta, que la hace muy deseable para este fin. Sin embargo, el nitrógeno líquido normalmente evapora y escapa a la atmósfera durante el uso, requiriendo la sustitución continua de tanques de almacenamiento. Además, como el líquido está tan frío, las sondas y otro equipo usado para su aplicación requieren fundas al vacío u otros tipos de aislamiento para proteger el tejido circundante. Esto hace a las sondas relativamente complejas, voluminosas y rígidas y, por lo tanto, inadecuadas para uso endoscópico o intravascular. La necesidad de mangueras de suministro relativamente voluminosas y el enfriamiento progresivo de todos los componentes relacionados hace a los instrumentos de nitrógeno líquido menos que confortables para el médico, también, y pueden provocar daño indeseado al tejido. Además, los sistemas de óxido nitroso usados en criocirugía presurizan el gas a 4800 a 5500 kPa (700 a 800 psia) con el fin de alcanzar temperaturas de enfriamiento práctico de no menos de aproximadamente 190K a 210K. En los sistemas y métodos preferidos de la presente invención, particularmente aparato de enfriamiento usado en la producción de láseres, superconductores y electrónica, y en criocirugía, el sistema y métodos operan eficazmente y con un grado elevado de eficiencia usando un fluido de transferencia de calor de la presente invención y una presión disminuida de fluido inferior a aproximadamente 2900 kPa (420 psia).

EJEMPLOS

30 La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos, que pretenden ser ilustrativos, pero de ninguna manera limitantes.

Ejemplo 1

35 Se dan las presiones de burbuja (P_x) y de rocío (P_y) de diversas mezclas de trans-HFO-1234ze y CO_2 más adelante a 0 °C (32°F) (Figura 1) y 38 °C (100°F) (Figura 2) en función de la fracción molar de CO_2 (composición). El hecho de que estas presiones para cualquiera de las composiciones de mezcla sean intermedias entre aquellas de los componentes puros y no estén ni por encima ni por debajo de aquellas de los componentes puros indica que estas composiciones no son azeotrópicas.

Ejemplo comparativo 1

40 Este ejemplo ilustra las características de rendimiento de un fluido de transferencia de calor que consiste en ciertas composiciones preferidas de la presente invención en comparación con aquellas de R-507A y R-404A, dos refrigerantes comúnmente usados en refrigeración a baja temperatura y comercial.

Las condiciones de prueba son las siguientes:

Temperatura media del evaporador	-34 °C (-30°F)
Temperatura media del condensador	38 °C (100°F)
Desplazamiento del compresor	10 ft ³ /min

45 Los resultados se ilustran en la Figura 3. En las condiciones de la presente prueba, se observa que se obtiene una buena similitud de capacidad por una composición preferida de la presente invención en comparación con R-404A y R-507A (también conocido como AZ-50) en la composición de 8 a 14 % en peso de CO_2 (92 a 86 % en peso de transHFO-1234ze).

Ejemplo comparativo 2

50 Este ejemplo ilustra las características de rendimiento de un fluido de transferencia de calor que consiste en composiciones preferidas de la presente invención en comparación con aquellas de R-410A (también conocido como AZ-20), R-407C y R-22, tres refrigerantes comúnmente usados en aire acondicionado, bombas de calor y enfriadoras. Las condiciones de prueba son las siguientes:

Temperatura media del evaporador	2 °C (35°F)
Temperatura media del condensador	43 °C (110°F)
Desplazamiento del compresor	5 l/s (10 ft3/min)

5 Los resultados se dan en la Figura 4. En las condiciones de la presente prueba, se observa que se obtiene una buena similitud de capacidad con R-22 y R-407C en comparación con ciertas composiciones preferidas de la presente invención, concretamente, 8 al 16 % en peso de CO₂ (92 al 84 % en peso de HFO-1234ze) y que se obtiene una buena similitud de capacidad con R-410A (también conocido como AZ-20) en comparación con ciertas composiciones preferidas de la presente invención, concretamente, 20 al 35 % en peso de CO₂ (80 al 65 % en peso de transHFO-1234ze).

Es evidente que muchas modificaciones y variaciones de esta invención como se establece anteriormente en este documento pueden hacerse sin apartarse del espíritu y alcance de la misma. Las realizaciones específicas se dan a modo de ejemplo solo y la invención se limita solo por los términos de las reivindicaciones anexas.

10 Ejemplo 2

Se dan las presiones de burbuja (Px) y de rocío (Py) de diversas mezclas de trans-HFO-1234yf y CO₂ más adelante a 0 °C (32°F) (Figura 1) y 38 °C (100°F) (Figura 2) en función de la fracción molar de CO₂ (composición). El hecho de que estas presiones para cualquiera de las composiciones de mezcla sean intermedias entre aquellas de los componentes puros y no estén ni por encima ni por debajo de aquellas de los componentes puros indica que estas composiciones no son azeotrópicas.

Ejemplo comparativo 1

Este ejemplo ilustra las características de rendimiento de un fluido de transferencia de calor que consiste en ciertas composiciones preferidas de la presente invención en comparación con aquellas de R-507A y R-404A, dos refrigerantes comúnmente usados en refrigeración a temperatura baja y comercial.

20 Las condiciones de prueba son las siguientes:

Temperatura media del evaporador	-34 °C (-30°F)
Temperatura media del condensador	38 °C (100°F)
Desplazamiento del compresor	5 l/s (10 ft3/min)

Los resultados se ilustran en la Figura 3. En las condiciones de la presente prueba, se observa que se obtiene una buena similitud de capacidad por una composición preferida de la presente invención en comparación con R-404A y R-507A (también conocido como AZ-50) en la composición de 5 a 12 % en peso de CO₂ (95 a 88 % en peso de HFO-1234yf).

25 Ejemplo comparativo 2

Este ejemplo ilustra las características de rendimiento de un fluido de transferencia de calor que consiste en composiciones preferidas de la presente invención en comparación con aquellas de R-410A (también conocido como AZ-20), R-407C y R-22, tres refrigerantes comúnmente usados en aire acondicionado, bombas de calor y enfriadoras. Las condiciones de prueba son las siguientes:

Temperatura media del evaporador	2 °C (35°F)
Temperatura media del condensador	43 °C (110°F)
Desplazamiento del compresor	5 l/s (10 ft3/min)

30 Los resultados se dan en la Figura 4. En las condiciones de la presente prueba, se observa que se obtiene una buena similitud de capacidad con R-22 y R-407C en comparación con ciertas composiciones preferidas de la presente invención, concretamente, 5 al 10 % en peso de CO₂ (95 al 90 % en peso de HFO-1234yf), y que se obtiene una buena similitud de capacidad con R-410A (también conocido como AZ-20) en comparación con ciertas composiciones preferidas de la presente invención, concretamente, 15 al 25 % en peso de CO₂ (85 al 75 % en peso de HFO-1234yf).

35

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende del 1 al 40 por ciento en peso de dióxido de carbono (CO₂) y del 60 al 99 por ciento en peso de tetrafluoropropeno.
- 5 2. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición comprende del 5 al 30 por ciento en peso de dióxido de carbono (CO₂) y del 70 al 95 por ciento en peso de tetrafluoropropeno.
3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que dicho tetrafluoropropeno comprende 1,1,1,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze).
4. La composición de la reivindicación 3, en la que dicho tetrafluoropropeno comprende trans-1,1,1,3-tetrafluoropropeno (transHFO-1234ze).
- 10 5. La composición de la reivindicación 4, en la que dicha composición tiene una presión de vapor de al menos aproximadamente 207 kPa (30 psia) a 2 °C (35°F).
6. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha composición es no inflamable.
7. Un sistema de refrigeración que comprende una composición de la reivindicación 1.
8. Un método de enfriamiento de un artículo que comprende condensar una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3, y evaporar después dicha composición en la cercanía del artículo que va a enfriarse.
- 15 9. Un método de calentamiento de un artículo que comprende condensar una composición según la reivindicación 1 en la cercanía del artículo que va a calentarse y evaporar después dicha composición de refrigerante.
10. Un sistema de transferencia de calor mejorado que comprende al menos un fluido de transferencia de calor y uno o más recipientes para evaporar y condensar el fluido de transferencia de calor, la mejora caracterizada por dicho al menos un fluido de transferencia de calor que es un fluido no inflamable que consiste esencialmente en tetrafluoropropeno y dióxido de carbono (CO₂).
- 20

Figura 1 - Presiones del punto de burbuja y del punto de rocío - transHFO-1234ze y CO₂

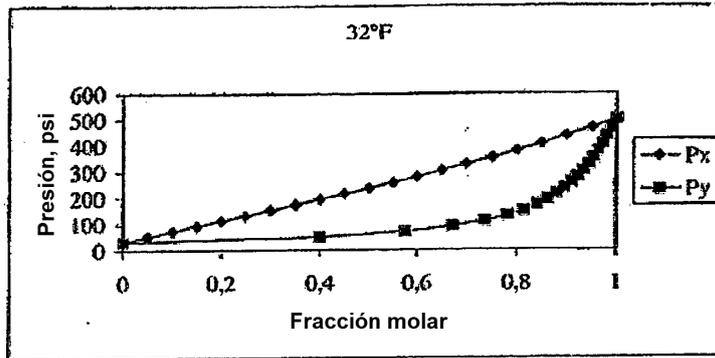


Figura 2 - Presiones del punto de burbuja y del punto de rocío - transHFO-1234ze y CO₂

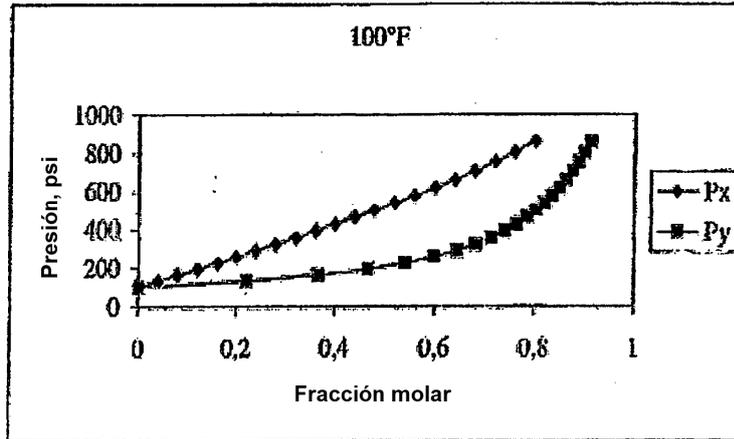


Figura 3

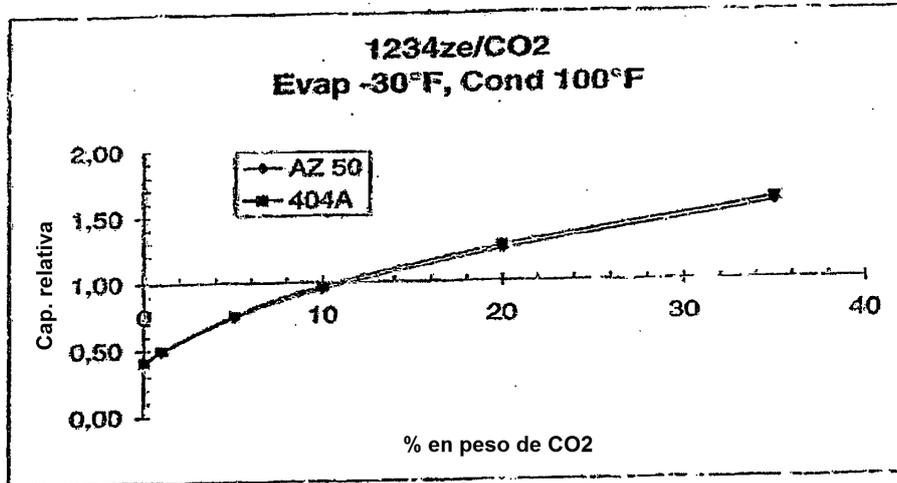


Figura 4

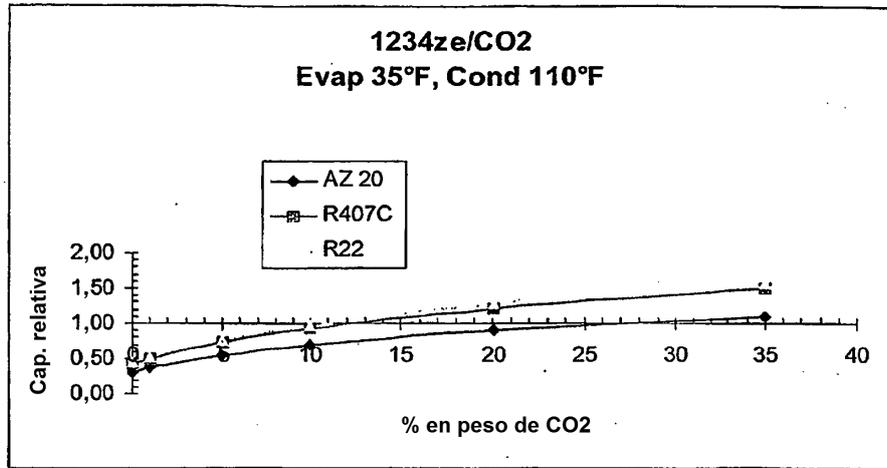


Figura 5 - Presiones del punto de burbuja y del punto de rocío - HFO-1234yf y CO₂

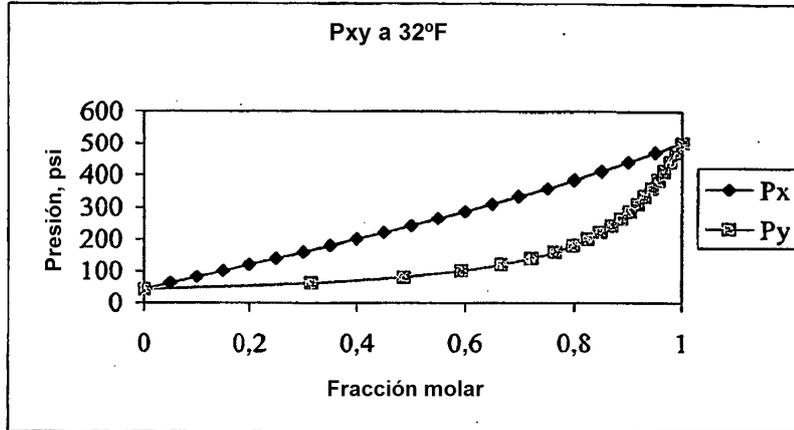


Figura 6 - Presiones del punto de burbuja y del punto de rocío - HFO-1234yf y CO₂

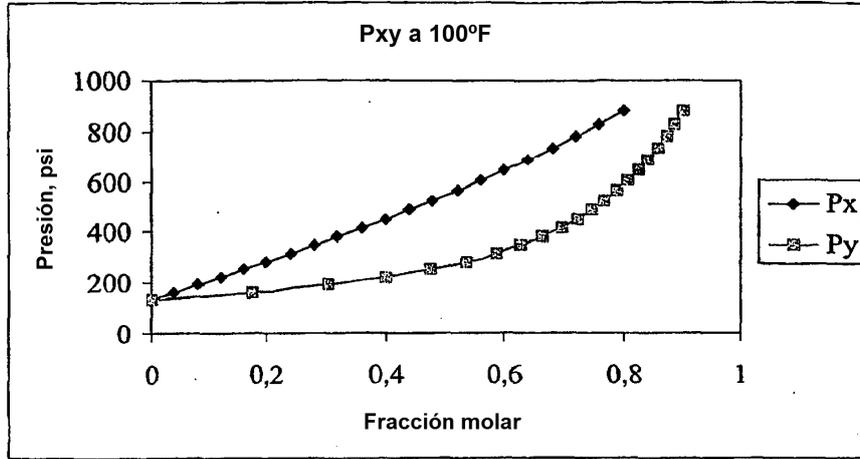


Figura 7

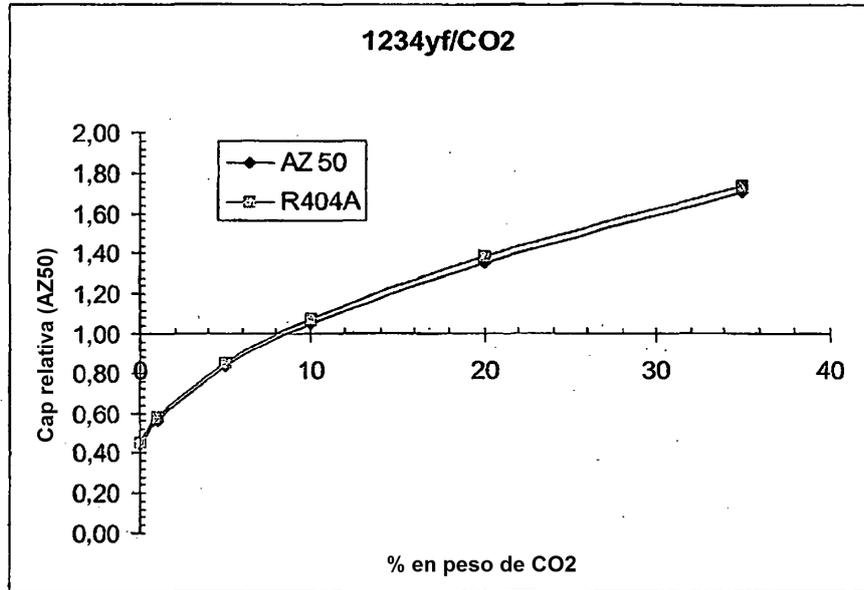


Figura 8

