

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 112**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2012 PCT/FR2012/051069**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12168607**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2012 E 12728678 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2718388**

54 Título: **Composiciones binarias de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y amoniaco**

30 Prioridad:

07.06.2011 FR 1154945

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

10.10.2017

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:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 637 112 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 binarias de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y amoníaco

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones binarias de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y su utilización, especialmente como fluidos de transferencia de calor.

Antecedentes de la técnica

10 Los fluidos a base de compuestos fluorocarbonados se utilizan ampliamente en sistemas de transferencia de calor por compresión de vapor, especialmente 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 el 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 expansión 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) está dictada por una parte por las propiedades termodinámicas del fluido, y por otra parte por restricciones suplementarias. De este modo, un criterio particularmente importante es el del impacto del fluido considerado sobre el medio ambiente. En particular, los compuestos clorados (clorofluorocarbonos e hidroclorofluorocarbonos) presentan la desventaja de dañar la capa de ozono. Por lo tanto, a partir de ahora, se prefieren generalmente los compuestos no clorados, tales como los hidrofluorocarbonos, los fluoroéteres y las fluoroolefinas.

20 Sin embargo, es necesario elaborar otros fluidos de transferencia de calor que presenten un potencial de calentamiento global (GWP) inferior al de los fluidos de transferencia de calor utilizados actualmente, y que presenten prestaciones equivalentes o mejoradas.

25 La utilización del amoníaco como fluido de transferencia de calor es conocida. Sin embargo, un cierto número de problemas están asociados a este compuesto: una temperatura de salida del compresor muy elevada respecto a los hidrofluorocarbonos, una ausencia de retorno del aceite y la obligación de instalar un separador de aceite, una carga total autorizada limitada a veces debido a la toxicidad del producto.

El documento de patente WO 2007/126414 describe un gran número de mezclas de compuestos de transferencia de calor, y especialmente mezclas "que comprenden" 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y amoníaco. No se proporciona ningún ejemplo de composición que comprenda estos dos compuestos (ya sea con o sin compuestos suplementarios), ni ninguna gama de concentración relativa para estos compuestos.

30 El documento de patente US 2006/0243945 describe un gran número de mezclas de compuestos de transferencia de calor, y especialmente mezclas que comprenden HFO-1234ze y mezclas que comprenden amoníaco, pero no se divulga la combinación de estos dos compuestos.

35 El documento de patente WO 2008/009922 describe composiciones de transferencia de calor, especialmente a base de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y de tetrafluoropropeno (HFO-1234) de manera general (preferiblemente el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno o HFO-1234yf), y pudiendo comprender compuestos suplementarios elegidos entre una lista que comprende especialmente el amoníaco.

El documento de patente WO 2008/027555 describe composiciones de transferencia de calor, especialmente a base de HFO-1225ye o a base de HFO-1234yf, y que puede comprender un compuesto suplementario que puede ser especialmente el amoníaco.

40 El documento de patente US 2010/186432 describe composiciones que presentan un GWP relativamente bajo, que comprenden 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, para el reemplazo del 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

El documento de patente US 2006/243945 describe composiciones que comprenden una fluoroolefina, tal como el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, y al menos otro compuesto.

45 Sin embargo, existe todavía una necesidad de elaborar otros fluidos de transferencia de calor que presenten un GWP relativamente bajo, y susceptibles de reemplazar los fluidos de transferencia de calor usuales.

En particular, es deseable elaborar otros fluidos de transferencia de calor de bajo GWP que sean casi azeotrópicos, incluso azeotrópicos, y/o que presenten buenas prestaciones energéticas respecto a fluidos de transferencia de calor usuales (tal como el R404A o el R410A).

Compendio de la invención

50 La invención se refiere en primer lugar a una composición binaria de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y amoníaco.

Conforme a un modo de realización, la composición comprende:

- de 40 a 99% de amoníaco y de 1 a 60% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,
- preferiblemente, de 60 a 98% de amoníaco y de 2 a 40% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,
- preferiblemente, de 70 a 95% de amoníaco y de 5 a 30% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,
- 5 - preferiblemente, de 75 a 90% de amoníaco y de 10 a 25% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,
- preferiblemente, de 78 a 85% de amoníaco y de 15 a 22% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Conforme a un modo de la realización, el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno está en forma cis o en forma trans, o es una mezcla de forma cis y de forma trans, y, preferiblemente, al menos 80% o al menos 90% o al menos 95% o al menos 98% o al menos 99% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno está en forma trans.

- 10 La invención se refiere igualmente a la utilización de la composición anterior como fluido de transferencia de calor.

Conforme a un modo de realización, la composición es casi azeotrópica, preferiblemente es azeotrópica.

- 15 La invención se refiere igualmente a 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 odorantes, los agentes de solubilización y sus mezclas, comprendiendo dicha composición de transferencia de calor preferiblemente al menos un estabilizante.

La invención se refiere igualmente a una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene la composición conforme a la invención como fluido de transferencia de calor, o que contiene la composición de transferencia de calor conforme a la invención.

- 20 Conforme a un modo de realización, la instalación se elige entre las instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, de climatización, de congelación y los ciclos de Rankine, y especialmente entre las instalaciones de climatización de automóviles.

- 25 La invención se refiere igualmente a 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 vapor, la condensación del fluido de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, en el que el fluido de transferencia de calor es una composición conforme a la invención.

- 30 Conforme a un modo de realización, el 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 preferiblemente de -10°C a 10°C, de manera más particularmente preferida de -5°C a 5°C, o el cual 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 preferiblemente de 35°C a 60°C, de manera más particularmente preferida de 40°C a 50°C.

Conforme a un modo de realización, el 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 -40°C a -10°C, y preferiblemente de -35°C a -25°C, de manera más particularmente preferida de -30°C a -20°C.

- 35 Conforme a un modo de realización, el procedimiento es un procedimiento de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es superior a 90°C, preferiblemente superior o igual a 100°C o superior o igual a 110°C, y preferiblemente inferior o igual a 120°C.

- 40 La invención se refiere igualmente a 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 una composición conforme a la invención.

La invención se refiere igualmente a la utilización de la composición conforme a la invención, como disolvente.

- 45 La invención se refiere igualmente a la utilización de la composición conforme a la invención, como agente de expansión.

La invención se refiere igualmente a la utilización de la composición conforme a la invención, como agente de propulsión, preferiblemente para un aerosol.

- 50 La invención se refiere igualmente a la utilización de la composición conforme a la invención, como agente de limpieza.

La presente invención permite responder a las necesidades experimentadas en el estado de la técnica. Proporciona más particularmente nuevas composiciones con bajo GWP susceptibles de utilizarse (entre otras) como fluidos de transferencia de calor, especialmente reemplazando fluidos de transferencia de calor usuales.

En particular, la invención proporciona composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas.

- 5 En algunos modos de realización, la invención proporciona fluidos de transferencia de calor que presentan buenas prestaciones energéticas respecto a fluidos de transferencia de calor usuales.

En algunos modos de realización, las composiciones conforme a la invención presentan especialmente una capacidad volumétrica mejorada y/o un coeficiente de prestaciones mejorado respecto a las composiciones del estado de la técnica.

- 10 En conclusión, la invención permite superar parcial o totalmente los problemas asociados tradicionalmente al amoníaco y mostrados anteriormente.

Breve descripción de las figuras

- 15 La figura 1 representa los datos de equilibrio vapor/líquido a 5°C de mezclas binarias de HFO-1234ze y de NH₃, poniendo de manifiesto la existencia de un azeótropo y de casi azeótropos. La proporción de NH₃ entre 0 y 1 (= 100%) está representada en abscisas, y la presión en bar está representada en ordenadas.

Descripción de modos de realización de la invención

La invención se describe ahora con más detalle y de manera no limitativa en la descripción que sigue.

A menos que se mencione lo contrario, en el conjunto de la solicitud las proporciones de compuestos indicadas se proporcionan en porcentajes molares.

- 20 Conforme a la presente solicitud, el potencial de calentamiento global (GWP) está definido respecto al dióxido de carbono y respecto a una duración de 100 años, conforme al método indicado en "The scientific assessment of ozone depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

- 25 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 el calor evaporándose a baja temperatura y baja presión, y de emitir el calor condensándose a alta temperatura y alta presión, en un circuito de compresión de vapor. De manera general, un fluido de transferencia de calor puede comprender uno, dos, tres o más de tres compuestos de transferencia de calor.

- 30 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 considerada.

Los aditivos pueden elegirse especialmente entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes marcadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes y agentes de solubilización.

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

- 40 Los estabilizantes pueden elegirse especialmente entre los compuestos de amina, y en particular entre la trietilamina, la tributilamina, la diisopropilamina, la triisopropilamina, la triisobutilamina, la p-fenilendiamina, la difenilamina, las dialquilaminas, la (N-(1-metiletil)-2-propilamina, los compuestos de piperidilo, piperidinilo, piperazinona y alcoxipiperidinilos que presentan sustituyentes alquílicos, la 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona, el 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol, el sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), el sebacato de di(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), el poli-(N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidil-succinato), la 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona, el 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol, el sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), el sebacato de di(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), el poli-(N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidil-succinato), y sus combinaciones. Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/042066.

- 45 Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre los derivados de la benzofenona, y especialmente entre la 2,5-difluorobenzofenona, la 2',5'-dihidroxiacetofenona, la 2-aminobenzofenona, la 2-clorobenzofenona, la 2-fluorobenzofenona, la 2-hidroxibenzofenona, la 2-metilbenzofenona, la 2-amino-4'-clorobenzofenona, la 2-amino-4'-fluorobenzofenona, la 2-amino-5-bromo-2'-clorobenzofenona, la 2-amino-5-clorobenzofenona, la 2-amino-5-cloro-2'-fluorobenzofenona, la 2-amino-5-nitrobenzofenona, la 2-amino-5-nitro-2'-clorobenzofenona, la 2-amino-2'.5'-diclorobenzofenona, la 2-cloro-4'-fluorobenzofenona, la 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, la 2-hidroxi-5-clorobenzofenona, la 2-metilamino-5-clorobenzofenona, la 3-metilbenzofenona, la 3-nitrobenzofenona, la 3-nitro-4'-cloro-4-fluorobenzofenona, la 4-clorobenzofenona, la 4-fluorobenzofenona, la 4-hidroxibenzofenona, la 4-metoxibenzofenona, la 4-metilbenzofenona, la 4-nitrobenzofenona, la 4-fenilbenzofenona, la 4-cloro-3-

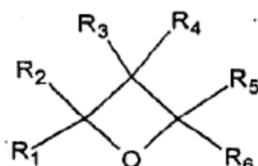
nitrobenzofenona, la 4-hidroxi-4'-clorobenzofenona, la 2,4-dihidroxibenzofenona, la 2,4-dimetilbenzofenona, la 2,5-dimetilbenzofenona, la 3,4-diaminobenzofenona, la 3,4-diclorobenzofenona, la 3,4-difluorobenzofenona, la 3,4-dihidroxibenzofenona, la 3,4-dimetilbenzofenona, la 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, la 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, la 4,4'-diclorobenzofenona, la 4,4'-difluorobenzofenona, la 4,4'-dihidroxibenzofenona, la 4,4'-dimetoxibenzofenona, y sus combinaciones. Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/027596.

Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre los compuestos de fenol, y especialmente entre el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, el 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, el 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, el tocoferol, la hidroquinona, la t-butil-hidroquinona, el 4,4'-tio-bis(2-metil-6-terc-butil-fenol), el 4,4'-tio-bis(3-metil-6-terc-butil-fenol), el 2,2'-tio-bis(4-metil-6-terc-butil-fenol), el 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc-butil-fenol), el 4,4'-bis(2,6-di-terc-butil-fenol), el 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-terc-butil-fenol), el 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butil-fenol), el 4,4-butiliden-bis(3-metil-6-terc-butil-fenol), el 4,4-isopropiliden-bis(2,6-di-terc-butil-fenol), el 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-nonil-fenol), el 2,2'-isobutiliden-bis(4,6-dimetil-fenol), el 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ciclohexil-fenol), el 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-terc-butil-fenol), el butilhidroxitolueno (BHT), el 2,6-di-terc- α -dimetilamino-p-cresol, el 4,4-tio-bis(6-terc-butil-m-cresol), los acilaminofenoles, el 2,6-di-terc-butil-4-(N,N'-dimetilaminometil-fenol), el sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butil-bencilo), el sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilo) y sus combinaciones. Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/027594.

Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre los compuestos alquilsilanos, y especialmente entre los silanos sustituidos de fórmula $\text{Si}_n\text{R}_{2n+2}$, donde cada R representa de manera independiente H, un grupo de sililo suplementario, un grupo alquílico, un grupo alcoílico, un grupo de amina, un grupo vinílico o un grupo fenílico, y donde el grupo R puede estar sustituido con halógenos o grupos de amina. Son preferidos el bis(dimetilamino)metilsilano, el tris(trimetilsilil)silano, el viniltrietoxisilano y el viniltrimetoxisilano. Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/027595.

Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre los líquidos iónicos, y especialmente los líquidos iónicos que comprenden un catión elegido entre los cationes piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, oxazolio, triazolío, fosfonio y amonio, estando dichos cationes sustituidos eventualmente, y que comprenden un anión elegido entre $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{HCO}_3]^-$, $[\text{NO}_2]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{HPO}_4]^{2-}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$, $[\text{HSO}_3]^-$, $[\text{CuCl}_2]^-$, Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- y los aniones fluorados. Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2009/042855.

Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre los oxetanos de fórmula:



donde los grupos de R_1 a R_6 son idénticos o diferentes y pueden elegirse entre hidrógeno, alquilos sustituidos o sin sustituir y los arilos sustituidos o sin sustituir, y especialmente entre el 3-etil-3-hidroxi-metiloxetano, el 3-etil-3-((fenoxi)metil)oxetano, y el 3-etil-3-((2-etil-hexiloxi)metil)oxetano. Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/027519.

Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre los tioles, y especialmente entre el metanotol, el etanotiol, la coenzima A, el ácido dimercaptosuccínico, el (R)-2-(4-metilciclohex-3-enil)propano-2-tiol, la cisteína y la lipoamida; y/o entre los tioésteres, y especialmente entre el sulfuro de bencilo y fenilo, el sulfuro de difenilo, el sulfuro de dibencilo, el 3,3'-tiodipropionato de dioctadecilo, el 3,3'-tiopropionato de didodecilo, y sus combinaciones. Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/027517.

Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre el ácido ascórbico, el tereftalato (especialmente tereftalato de divinilo o tereftalato de difenilo), el nitrometano y sus combinaciones. Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/027518.

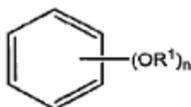
Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre las lactonas y especialmente entre la γ -butirolactona, la δ -gluconolactona, la γ -undecalactona, la 6,7-dihidro-4(5H)benzofuranona, la 5,7-bis(1,1-dimetiletíl)-3-[2,3(o 3,4)dimetilfenil]-2(3H)-benzofuranona y sus combinaciones. Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/027516.

Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre los terpenos, terpenoides y fulerenos, y especialmente entre el isopreno, el mirceno, el alocimeno, el β -ocimeno, el terebeno, el limoneno, el retinal, el pineno, el mentol, el geraniol, el farnesol, el fitol, la vitamina A, el terpineno, el δ -3-careno, el terpinoleno, el felandreno, el fencheno, el licopeno, el β -caroteno, la zeaxantina, la hepaxantina, la isotretinoína, el abietano, el ambrosano, el aristolano, el atisano, el beyerano, el bisabolano, el bornano, el cariofilano, el cedrano, el dammarano, el drimano, el eremofilano, el

eudesmano, el fenchano, el gammacerano, el germacrano, el gibano, el grayanotoxano, el guayano, el himachalano, el hopano, el humulano, el kaurano, el labdano, el lanostano, el lupano, el p-mentano, el oleanano, el ofiobolano, el picrasano, el pimarano, el pinano, el podocarpano, el protostano, el rosano, el taxano, el tujano, el tricotecano, el ursano, el buckminsterfulereno, el [5,6]-fulereno-C₇₀, fullereno-C₇₆, fullereno-C₇₈ y fullereno-C₈₄ y sus combinaciones.

5 Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/027514.

Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre los aril alquil éteres, los compuestos aromáticos polioxialquilados o los compuestos aromáticos alquilados (lubricantes de alquilbencenos lineales o ramificados), y especialmente entre los compuestos de fórmula:



10 donde n es 1, 2 o 3, y R¹ es un grupo alquílico que comprende de 1 a 16 átomos de carbono, o un grupo polioxialquilado que comprende al menos un grupo -CH₂CH₂O-, y sus combinaciones. Los ejemplos son el anisol, el 1,4-dimetoxibenceno, el 1,4-dietoxibenceno y el 1,3,5-trimetoxibenceno. Una descripción detallada de estos estabilizantes figura, por ejemplo, en el documento de patente WO 2008/027513.

15 Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre los perfluoropoliéteres funcionalizados, y especialmente entre los descritos en detalle en el documento de patente WO 2008/027512 (especialmente de la pág. 201. 1 a la pág. 25 l. 5).

20 Los estabilizantes pueden elegirse igualmente entre los epóxidos, y especialmente entre el óxido de 1,2-propileno, el óxido de 1,2-butileno, el butilfenil glicidil éter, el pentilfenil glicidil éter, el hexilfenil glicidil éter, el heptilfenil glicidil éter, el octilfenil glicidil éter, el nonilfenil glicidil éter, el decilfenil glicidil éter, el glicidil metilfenil éter, el 1,4-glicidil fenil diéter, el 4-metoxifenil glicidil éter, el naftil glicidil éter, el 1,4-diglicidil naftil diéter, el butilfenil glicidil éter, el n-butil glicidil éter, el isobutil glicidil éter, el hexanodiol diglicidil éter, el alil glicidil éter, el polipropilenglicol diglicidil éter y sus combinaciones.

Los estabilizantes pueden ser igualmente:

- 25 - un tiosfato, especialmente tal como se describe en el documento de patente WO 2008/027512, en la pág. 25, l. 7-17;
- un trifenilfosforotionato butilado, especialmente tal como se describe en el documento de patente WO 2008/027512, en la pág. 25, l. 18-26;
- un organofosfato, especialmente tal como se describe en el documento de patente WO 2008/027512, en la pág. 26, l. 1 – pág 27, l.2;
- 30 - un fosfito, especialmente tal como se describe en el documento de patente WO 2008/027512, en la pág. 26, l. 3-12;
- un epóxido fluorado, especialmente tal como se describe en el documento de patente WO 2008/027512, en la pág. 31, l. 6-23;
- 35 - un sulfuro de alquilo, elegido especialmente entre el sulfuro de bencilo y fenilo, el sulfuro de difenilo, el sulfuro de dibencilo y sus combinaciones.

Los estabilizantes pueden ser igualmente combinaciones de compuestos del conjunto de las diferentes clases anteriores.

40 A título de lubricantes, se pueden utilizar especialmente aceites de origen mineral, aceites de silicona, parafinas de origen natural, naftenos, parafinas sintéticas, alquilbencenos, poli- α -olefinas, polialquilenglicoles, ésteres de polioles y/o poliviniléteres.

45 A título de agentes marcadores (susceptibles de ser detectados), se pueden citar los hidrofluorocarburos deuterados o sin deutar, los hidrocarburos deuterados, los perfluorocarburos, los fluoroéteres, los compuestos bromados, los compuestos yodados, los alcoholes, los aldehídos, las cetonas, el protóxido de nitrógeno y sus combinaciones. El agente marcador es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

A título de agentes de solubilización, se pueden citar los hidrocarburos, el dimetil éter, los polioxialquilen éteres, las amidas, las cetonas, los nitrilos, los clorocarburos, 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.

A título de agentes fluorescentes, se pueden citar las naftalimidias, los perilenos, las cumarinas, los antracenos, los fenantracenos, los xantenos, los tioxantenos, los naftoxantenos, las fluoresceínas y sus derivados y combinaciones,

A título de agentes odorantes, se pueden citar los acrilatos de alquilo, los acrilatos de alilo, los ácidos acrílicos, los ésteres acrílicos, los alquil éteres, los ésteres de alquilo, los alquinos, los aldehídos, los tioles, los tioéteres, los disulfuros, los alilisocianatos, los ácidos alcanóicos, las aminas, los norbornenos, los derivados de norbornenos, el ciclohexano, los compuestos aromáticos heterocíclicos, el ascaridol, el o-metoxi(metil)-fenol y sus combinaciones.

El procedimiento de transferencia de calor conforme a 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.

10 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 líneas de transporte del 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.

15 A título de compresor, se puede utilizar especialmente un compresor centrífugo con una o dos etapas o un minicompresor centrífugo. Los compresores rotativos, de pistón o de tornillo, también pueden utilizarse. El compresor puede moverse por un motor eléctrico o por una turbina de gas (por ejemplo, alimentada por los gases de escape de un vehículo, para aplicaciones móviles) o por engranajes.

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

20 La instalación puede comprender igualmente de manera eventual al menos un circuito de fluido termoportador utilizado para transmitir el calor (con o sin cambio de estado) entre el circuito de fluido de transferencia de calor y el fluido o cuerpo que hay que calentar o enfriar.

La instalación puede comprender igualmente de manera eventual dos circuitos de compresión de vapor (o más), que contienen fluidos de transferencia de calor idénticos o distintos. Por ejemplo, los circuitos de compresión de vapor pueden estar acoplados entre ellos.

25 El circuito de compresión de vapor funciona según un ciclo clásico de compresión de vapor. El ciclo comprende el cambio de estado del fluido de transferencia de calor de una fase líquida (o difásica líquido/vapor) hacia una fase de vapor a una presión relativamente baja, 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 reiniciar el ciclo.

30 En el caso de un procedimiento de enfriamiento, el calor procedente del fluido o del cuerpo que se enfría (directa o indirectamente, por medio de un fluido termoportador), es absorbido por el fluido de transferencia de calor, durante la evaporación de este último, y esto a una temperatura relativamente baja en comparación con el ambiente. 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.

35 En el caso de un procedimiento de calentamiento, el calor es cedido (directa o indirectamente, por medio de un fluido termoportador) del fluido de transferencia de calor, durante la condensación de éste, al fluido o al cuerpo que se calienta, y esto a una temperatura relativamente elevada en relación con el ambiente. La instalación que permite aplicar la transferencia de calor se llama en este caso "bomba de calor".

40 Es posible utilizar todo tipo de intercambiador de calor para la aplicación de los fluidos de transferencia de calor conforme a la invención, y especialmente intercambiadores de calor en equicorriente o, preferiblemente, intercambiadores de calor en contracorriente.

Los fluidos de transferencia de calor utilizados en el marco de la presente invención son composiciones binarias de HFO-1234ze y NH₃.

45 El HFO-1234ze puede estar en forma cis o en forma trans, o es una mezcla de forma cis y de forma trans, y en la que, preferiblemente, al menos 80% o al menos 90% o al menos 95% o al menos 98% o al menos 99% del 1,3,3,3-tetrafluoropropeno está en forma trans.

50 Por composición binaria, se entiende o una composición que consiste en HFO-1234ze y NH₃, o una composición que consiste esencialmente en HFO-1234ze y NH₃, pero que puede contener impurezas a razón de menos de 1%, preferiblemente menos de 0,5%, preferiblemente menos de 0,1%, preferiblemente menos de 0,05% y preferiblemente menos de 0,01%.

Conforme a los modos de realización particulares, la proporción de HFO-1234ze 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%.

Conforme a los modos de realización particulares, la proporción de NH₃ 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%.

- 5 Puede ser preferible no tener una proporción muy elevada de NH₃ en la mezcla, en el marco de una utilización como fluido de transferencia de calor, con el fin de evitar una subida de temperatura muy fuerte a la salida del compresor.

Entre las composiciones anteriores, algunas presentan la ventaja de ser azeotrópicas o casi azeotrópicas. Por ejemplo, el azeótropo para la mezcla binaria de HFO-1234ze/NH₃ se obtiene para una proporción de NH₃ de alrededor de 81% molar (± 4%), a una temperatura de 5°C (± 1°C), y a una presión de 5,6 bar (± 0,5 bar).

- 10 Se denominan “casi azeotrópicas” las composiciones para las que, a temperatura constante, la presión de saturación en fase líquida y la presión de saturación en fase de vapor son casi idénticas (siendo la diferencia máxima de presión de 10%, incluso de 5%, respecto a la presión de saturación líquida).

Para composiciones “azeotrópicas”, a temperatura constante, la diferencia máxima de presión es cercana a 0%.

- 15 Estos fluidos de transferencia de calor presentan una ventaja de facilidad de aplicación. En ausencia de un desplazamiento significativo de temperatura, no hay un cambio significativo de la composición circulante, y tampoco un cambio significativo de la composición en caso de escape.

- 20 Además, algunas composiciones conforme a la invención presentan prestaciones mejoradas respecto a algunos fluidos de transferencia de calor conocidos, en particular para los procedimientos de enfriamiento a temperatura moderada, es decir, en los que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15°C a 15°C, preferiblemente de -10°C a 10°C, de manera más particularmente preferida de -5°C a 5°C (idealmente alrededor de 0°C).

- 25 Por otra parte, algunas composiciones conforme a la invención presentan prestaciones mejoradas respecto a algunos fluidos de transferencia de calor conocidos, en particular para los procedimientos de calentamiento a temperatura moderada, es decir, en los que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30°C a 80°C, y preferiblemente de 35°C a 55°C, de manera más particularmente preferida de 40°C a 50°C (idealmente alrededor de 45°C).

- 30 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 preferiblemente de -20°C a 10°C, especialmente de -15°C a 5°C, de manera más particularmente preferida de -10°C a 0°C, y por ejemplo, alrededor de -5°C; y la temperatura del comienzo de la condensación del fluido de transferencia de calor en el condensador es preferiblemente de 25°C a 90°C, especialmente de 30°C a 70°C, de manera más particularmente preferida de 35°C a 55°C, y por ejemplo, alrededor de 50°C. Estos procedimientos pueden ser procedimientos de refrigeración, de climatización o de calentamiento.

- 35 Algunas composiciones son igualmente apropiadas para los procedimientos de calentamiento a alta temperatura, es decir, aquellos en los que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es superior a 90°C, por ejemplo superior o igual a 100°C o superior o igual a 110°C, y preferiblemente inferior o igual a 120°C.

Algunas composiciones conforme a la invención presentan prestaciones mejoradas respecto a algunos fluidos de transferencia de calor conocidos, en particular para los procedimientos de refrigeración a baja temperatura, es decir, en los que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -40°C a -10°C, y preferiblemente de -35°C a -25°C, de manera más particularmente preferida de -30°C a -20°C (idealmente alrededor de -25°C).

- 40 En los procedimientos de “refrigeración a baja temperatura” mencionados anteriormente, la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor al evaporador es preferiblemente de -45°C a -15°C, especialmente de -40°C a -20°C, de manera más particularmente preferida de -35°C a -25°C, y por ejemplo, alrededor de -30°C; y la temperatura del comienzo de la condensación del fluido de transferencia de calor en el condensador es preferiblemente de 25°C a 80°C, especialmente de 30°C a 60°C, de manera más particularmente preferida de 35°C a 55°C, y por ejemplo, alrededor de 40°C.

Más generalmente, las composiciones conforme a la invención pueden servir para reemplazar todo fluido de transferencia de calor en todas las aplicaciones de transferencia de calor, y por ejemplo, en la climatización de automóviles. Por ejemplo, las composiciones conforme a la invención pueden servir para reemplazar:

- el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a),
- 50 - el 1,1-difluoroetano (R152a),
- el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R245fa),
- las mezclas de pentafluoroetano (R125), de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) y de isobutano (R600a), a saber, los R422,

- el clorodifluorometano (R22),
- la mezcla de 51,2% de cloropentafluoroetano (R115) y de 48,8% de clorodifluorometano (R22), a saber, el R502,
- todo hidrocarburo,
- 5 - la mezcla de 20% de difluorometano (R32), de 40% de pentafluoroetano (R125) y de 40% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), a saber, el R407A,
- la mezcla de 23% de difluorometano (R32), de 25% de pentafluoroetano (R125) y de 52% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), a saber, el R407C,
- 10 - la mezcla de 30% de difluorometano (R32), de 30% de pentafluoroetano (R125) y de 40% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), a saber, el R407F,
- el R1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno),
- el R1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno).

15 Las composiciones conforme a la invención pueden utilizarse igualmente 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.

20 Como agente de propulsión, las composiciones conforme a la invención pueden utilizarse solas o en combinación con agentes de propulsión conocidos. El agente de propulsión comprende, preferiblemente consiste en, una composición conforme a la invención. La sustancia activa que ha de proyectarse puede mezclarse con el agente de propulsión y compuestos inertes, disolventes u otros aditivos, para formar una composición a proyectar. Preferiblemente, la composición a proyectar es un aerosol.

Como agente de expansión, las composiciones conforme a la invención pueden estar comprendidas en una composición de expansión, que comprende preferiblemente uno o varios otros compuestos susceptibles de reaccionar y de formar una espuma o estructura celular en condiciones apropiadas, como es conocido por el especialista en la materia.

25 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 puede llevarse a cabo bajo el efecto del calor, calentando la resina polimérica para ablandarla suficientemente para mezclar
30 una composición de agente de expansión. Generalmente, la temperatura de plastificación está próxima a la temperatura de transición vítrea o a la temperatura de fusión para los polímeros cristalinos.

35 Otros usos de las composiciones conforme a la invención comprenden los usos como disolventes, agentes de limpieza u otros. Se puede citar, por ejemplo, el desengrasado por vapor, la limpieza de precisión, la limpieza de circuitos electrónicos, la limpieza en seco, la limpieza abrasiva, los disolventes para el depósito de lubricantes y de agentes de liberación, y otros tratamientos de disolvente o de superficie.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1 – composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas

40 Una celda a vacío equipada con un tubo de zafiro se enfría a 5°C con un baño de aceite. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico, la celda se carga con HFO-1234ze, y se registra la presión a la que se alcanza el equilibrio. Se introduce una cantidad de NH₃ en la celda, y el contenido se mezcla para acelerar que se alcance el equilibrio. En el equilibrio, se extrae una cantidad mínima de muestra de la fase gaseosa y de la fase líquida para un análisis por cromatografía en fase gaseosa con un detector térmico.

Los datos obtenidos del equilibrio con diferentes composiciones de HFO-1234ze y NH₃ se representan en la figura 1.

45

REIVINDICACIONES

1. Composición binaria de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y amoniaco.

2. Composición conforme a la reivindicación 1, que comprende, en % molar:

- 5 - de 40 a 99% de amoniaco y de 1 a 60% de 1,3,3,3.tetrafluoropropeno,
- preferiblemente, de 60 a 98% de amoniaco y de 2 a 40% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,
- preferiblemente, de 70 a 95% de amoniaco y de 5 a 30% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,
- preferiblemente, de 75 a 90% de amoniaco y de 10 a 25% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,
- preferiblemente, de 78 a 85% de amoniaco y de 15 a 22% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

10

3. Composición conforme a la reivindicación 1 o 2, en la que el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno está en forma cis o en forma trans, o es una mezcla de forma cis y de forma trans, y en la que, preferiblemente, al menos 80% o al menos 90% o al menos 95% o al menos 98% o al menos 99% molar del 1,3,3,3-tetrafluoropropeno está en forma trans.

15

4. Utilización de la composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, como fluido de transferencia de calor.

5. Utilización conforme a la reivindicación 4, en la que la composición es casi azeotrópica, preferiblemente es azeotrópica.

20

6. Composición de transferencia de calor, que comprende la composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, así como uno o más aditivos elegidos entre los lubricantes, los estabilizantes, los tensioactivos, los agentes marcadores, los agentes fluorescentes, los agentes odorantes, los agentes de solubilización y sus mezclas, comprendiendo dicha composición de transferencia de calor preferiblemente al menos un estabilizante.

25

7. Instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3 como fluido de transferencia de calor, o que contiene una composición de transferencia de calor conforme a la reivindicación 6.

8. Instalación conforme a la reivindicación 7, elegida entre las instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, de climatización, de refrigeración, de congelación y los ciclos de Rankine, y especialmente entre las instalaciones de climatización de automóviles.

30

9. 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 vapor, la condensación del fluido de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, en el que el fluido de transferencia de calor es una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3.

35

10. Procedimiento conforme a la reivindicación 9, 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 preferiblemente de -10°C a 10°C, de manera más particularmente preferida de -5°C a 5°C, o el cual 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 preferiblemente de 35°C a 60°C, de manera más particularmente preferida de 40°C a 50°C.

40

11. Procedimiento conforme a la reivindicación 9, 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 -40°C a -10°C, y preferiblemente de -35°C a -25°C, de manera más particularmente preferida de -30°C a -20°C.

45

12. Procedimiento conforme a la reivindicación 9, 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 superior a 90°C, preferiblemente superior o igual a 100°C o superior o igual a 110°C, y preferiblemente inferior o igual a 120°C.

13. Procedimiento de reducción de 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 conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3.

14. Utilización de la composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, como disolvente.

15. Utilización de la composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de expansión.

5 16. Utilización de la composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de propulsión, preferiblemente para un aerosol.

17. Utilización de la composición conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de limpieza.

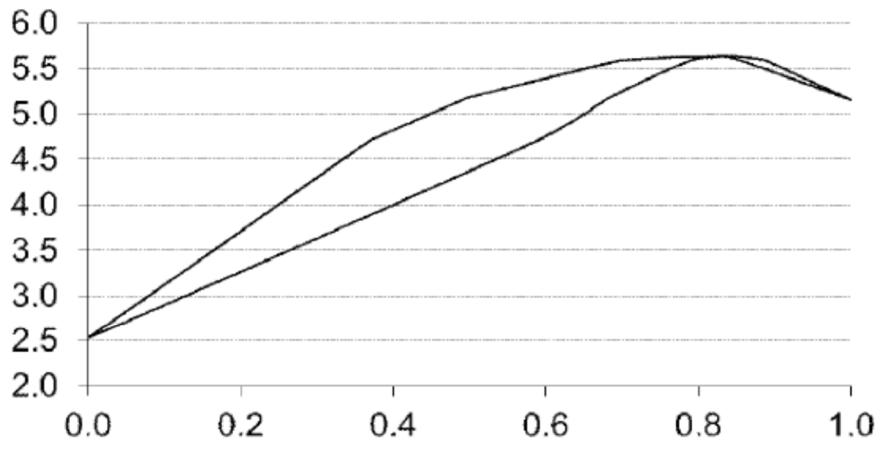


Fig. 1