

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 296**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2005** **E 09160311 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017** **EP 2085422**

54 Título: **Composiciones que contienen olefinas sustituidas con flúor**

30 Prioridad:

**29.04.2004 US 837525**

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

**18.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SINGH, RAJIV R. y**  
**PHAM, HANG T.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 638 296 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 contienen olefinas sustituidas con flúor

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

5 Esta invención se refiere a composiciones que tienen utilidad en aplicaciones de transferencia de calor, incluidos particularmente sistemas de refrigeración, y a métodos y sistemas que utilizan este tipo de composiciones.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

10 Los fluidos basados en fluorocarburos han encontrado un amplio uso en muchas aplicaciones comerciales e industriales. Por ejemplo, fluidos basados en fluorocarburos se utilizan frecuentemente como un fluido de trabajo en sistemas tales como acondicionamiento de aire, bomba de calor y aplicaciones de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor es uno de los métodos tipo más comúnmente utilizados para conseguir un enfriamiento o calentamiento en un sistema de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor generalmente implica el cambio de fase del refrigerante de la fase líquida a la fase vapor a través de la absorción de calor a una relativamente baja presión y luego desde la fase de vapor a la fase líquida a través de la eliminación de calor a una relativamente baja presión y temperatura, comprimiendo el vapor a una relativamente elevada presión, condensando el vapor a la fase líquida a través de la eliminación de calor a esta relativamente elevada presión y temperatura, y luego reduciendo la presión para iniciar el ciclo de nuevo.

Mientras que el propósito principal de la refrigeración es eliminar calor de un objeto u otro fluido a una relativamente baja temperatura, el propósito primario de una bomba de calor es añadir calor a una temperatura más alta en relación con el medio ambiente.

20 Determinados fluorocarburos han sido un componente preferido en muchos fluidos de intercambio de calor, tales como refrigerantes, durante muchos años en muchas aplicaciones. Por, ejemplo, fluoroalcanos tales como derivados de clorofluorometano y clorofluoroetano han alcanzado un uso generalizado como fluidos refrigerantes en aplicaciones que incluyen el acondicionamiento de aire y aplicaciones de bomba de calor, debido a su combinación única de propiedades químicas y físicas. Muchos de los refrigerantes utilizados comúnmente en los sistemas de compresión de vapor son o fluidos componentes individuales o mezclas azeotrópicas.

30 La preocupación ha aumentado en los últimos años acerca de los daños potenciales a la atmósfera y el clima de la Tierra, y determinados compuestos basados en cloro han sido identificados como particularmente problemáticos en este sentido. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como los clorofluorocarburos (CFCs), hidroclofluorocarburos (HCFCs) y similares) como refrigerantes en sistemas de acondicionamiento de aire y refrigeración se ha convertido en desfavorecido debido a las propiedades de agotamiento del ozono asociados con muchos de este tipo de compuestos. Por lo tanto, ha habido una necesidad creciente de nuevos compuestos y composiciones de fluorocarburos y de hidrofluorocarburos que ofrezcan alternativas para aplicaciones de refrigeración y de bomba de calor. Por ejemplo, se ha vuelto deseable actualizar los sistemas de refrigeración con contenido en cloro reemplazando refrigerantes con contenido en cloro por compuestos refrigerantes sin contenido en cloro que no agotarán la capa de ozono tales como los hidrofluorocarburos (HFCs).

35 En general se considera importante, sin embargo, que cualquier refrigerante sustituto potencial debe poseer también aquellas propiedades presentes en muchos de los fluidos más ampliamente utilizados tales como excelentes propiedades de transferencia de calor, estabilidad química, toxicidad baja o ninguna toxicidad, no inflamabilidad y compatibilidad con lubricantes, entre otras.

40 La solicitante ha logrado apreciar que la compatibilidad con lubricantes es de particular importancia en muchas de las aplicaciones. Más particularmente, es altamente deseable para los fluidos de refrigeración que sean compatibles con el lubricante utilizado en la unidad de compresor, utilizada en la mayoría de los sistemas de refrigeración. Desgraciadamente, muchos fluidos de refrigeración sin contenido en cloro, incluido HFCs, son relativamente insolubles y/o inmiscibles en los tipos de lubricantes utilizados tradicionalmente con CFCs y HFCs, incluidos, por ejemplo, aceites minerales, alquilbencenos o poli(alfa-olefinas). Con el fin de que una combinación de fluido de refrigeración-lubricante funcione a un nivel deseable de manera eficiente dentro de un sistema de refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire y/o de bomba de calor, el lubricante debería ser suficientemente soluble en el líquido de refrigeración en un amplio intervalo de temperaturas de trabajo. Dicha solubilidad reduce la viscosidad del lubricante y permite que fluya más fácilmente a lo largo del sistema. En ausencia de dicha solubilidad, los lubricantes tienden a quedar atrapados en las bobinas del evaporador del sistema de refrigeración, acondicionamiento de aire o de bomba de calor, así como otras partes del sistema y, por lo tanto, reducen la eficiencia del sistema.

50 En cuanto a la eficiencia en el uso, es importante señalar que una pérdida en el rendimiento termodinámico o eficiencia energética del refrigerante puede tener impactos ambientales secundarios a través de un uso

incrementado de combustibles fósiles que surgen de una demanda incrementada de energía eléctrica.

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

5 La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Es decir, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluidas particularmente aplicaciones de transferencia de calor, el uso de composiciones que no sean inflamables. Por lo tanto, frecuentemente es beneficioso utilizar en este tipo de composiciones compuestos que no sean inflamables. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones que se determinan como no inflamables, según se establece de acuerdo con la norma ASTM E-681 estándar, de fecha de 2002, que se incorpora en esta memoria como referencia. Desafortunadamente, muchos HFCs, que de otro modo podrían ser deseables para ser utilizados en composiciones refrigerantes, no son no inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son cada uno inflamables y, por lo tanto, no son viables para su uso en muchas aplicaciones.

15 Fluoroalquenos superiores, es decir, alquenos sustituidos con flúor que tienen al menos cinco átomos de carbono, han sido sugeridos para su uso como refrigerantes. La patente de EE.UU. nº 4.788.352 - Smutny se dirige a la producción de compuestos C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub> fluorados que tienen al menos cierto grado de insaturación. La patente de Smutny identifica tales olefinas superiores que se sabe que tienen utilidad como refrigerantes, plaguicidas, fluidos dieléctricos, fluidos de transferencia de calor, disolventes y compuestos intermedios en diversas reacciones químicas. (Véase la columna 1, líneas 11-22).

Mientras que las olefinas fluoradas descritas en Smutny pueden tener un cierto nivel de eficacia en aplicaciones de transferencia de calor, se cree que este tipo de compuestos pueden tener también ciertas desventajas. Por ejemplo, algunos de estos compuestos pueden tender a atacar sustratos, particularmente plásticos de uso general tales como resinas acrílicas y resinas ABS. Además, los compuestos olefínicos superiores descritos en Smutny pueden ser también indeseables en determinadas aplicaciones debido al nivel potencial de toxicidad de compuestos de este tipo que pueden surgir como resultado de la actividad plaguicida señalada en Smutny. Además, compuestos de este tipo pueden tener un punto de ebullición que es demasiado alto para hacerlos útiles como refrigerante en determinadas aplicaciones.

Derivados de bromofluorometano y bromoclorofluorometano, particularmente bromotrifluorometano (Halon 1301) y bromoclorodifluorometano (Halon 1211) han ganado un amplio uso como agentes extintores de incendio en zonas cerradas tales como cabinas de aviones y salas de ordenadores. Sin embargo, el uso de diversos halones está siendo eliminado gradualmente debido a su elevado agotamiento del ozono. Además de ello, dado que los halones se utilizan frecuentemente en zonas en las que están presentes seres humanos, reemplazos adecuados deben ser también seguros para los seres humanos a concentraciones necesarias para suprimir o extinguir el fuego.

Por tanto, la solicitante ha llegado a apreciar la necesidad de composiciones de transferencia de calor, que sean potencialmente útiles en numerosas aplicaciones, incluidos sistemas y métodos de calentamiento y refrigeración por compresión de vapor, evitando al mismo tiempo uno o más de los inconvenientes señalados anteriormente.

## SUMARIO

La solicitante ha observado que la necesidad señalada anteriormente, y otras necesidades, se pueden satisfacer mediante el uso de una composición de transferencia de calor de una composición según se define en la reivindicación 1.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS LAS COMPOSICIONES

Las composiciones para su uso en la presente invención comprenden 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze). El término HFO-1234ze se utiliza en esta memoria genéricamente para aludir a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, independientemente de si está en la forma cis o trans. Los términos "cisHFO-1234ze" y "transHFO-1234ze" se utilizan en esta memoria para describir las formas cis y trans de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, respectivamente. El término "HFO-1234ze" incluye, por lo tanto, dentro de su alcance cisHFO-1234ze, transHFO-1234ze, y todas las combinaciones y mezclas de éstos.

Aunque las propiedades de cisHFO-1234ze y transHFO-1234ze difieren al menos en algunos aspectos, se contempla que cada uno de estos compuestos sea adaptable para su uso, ya sea solos o junto con otros compuestos, incluido su estereoisómero, en relación con cada una de las aplicaciones, métodos y sistemas descritos en esta memoria. Por ejemplo, aunque puede que se prefiera transHFO-1234ze para su uso en ciertos sistemas de refrigeración debido a su relativamente bajo punto de ebullición (-19°F) sin embargo, se contempla que cisHFO-1234ze, con un punto de ebullición de +9°C, también tiene utilidad en ciertos sistemas de refrigeración de la presente invención. En consecuencia, se comprende que los términos "HFO-1234ze" y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se

refieren a ambos estereoisómeros, y el uso de este término se pretende que indique que cada una de las formas cis y trans es aplicable y/o es útil para el objetivo mencionado a menos que se indique otra cosa.

5 Compuestos HFO-1234 son materiales conocidos y se enumeran en las bases de datos de Chemical Abstracts. La producción de fluoropropenos tales como  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  por fluoración catalítica en fase vapor de diversos compuestos  $\text{C}_3$  halogenados, saturados e insaturados, se describe en las patentes de EE.UU. n.ºs 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia. El documento EP 974 571, que también se incorpora aquí como referencia, describe la preparación de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno poniendo en contacto 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en fase vapor con un catalizador basado en cromo a temperatura elevada, o en fase líquida con una disolución alcohólica de KOH, NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Además, métodos para la producción de compuestos de acuerdo con la presente invención se describen en general en relación con la solicitud de patente de Estados Unidos en tramitación titulada "Procedimiento para Producir Fluoropropenos" con el número de expediente del Agente (H0003789 (26267)), que también se incorpora aquí como referencia.

15 El documento JP 04 110 388 A se refiere a la obtención de fluidos novedosos con fines de transferencia de calor que son adecuados para bombas de calor y motores térmicos. La invención descrita es un medio de transferencia de calor que comprende un compuesto orgánico que puede representarse por la fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_m\text{F}_n$  (en donde 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.

20 Se piensa que las presentes composiciones, que comprenden HFO-1234ze, poseen propiedades que son ventajosas por un cierto número de razones importantes. Por ejemplo, la solicitante piensa, basándose, al menos en parte, en modelos matemáticos, que HFO-1234ze no tendrá un efecto negativo sustancial sobre la química atmosférica, siendo un contribuyente despreciable para el agotamiento del ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas. Las composiciones preferidas para uso en la presente invención tienen, por lo tanto, la ventaja de no contribuir sustancialmente en el agotamiento del ozono. Las composiciones preferidas tampoco contribuyen sustancialmente en el calentamiento global en comparación con muchos de los hidrofluoroalcanos actualmente en uso.

25 En determinadas formas preferidas, las composiciones para uso en la presente invención tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP - siglas en inglés) no mayor que aproximadamente 1000, más preferiblemente no mayor que aproximadamente 500, e incluso más preferiblemente no mayor que aproximadamente 150. En determinadas realizaciones, el GWP de las presentes composiciones no es mayor que aproximadamente 100 e incluso más preferiblemente no es mayor que aproximadamente 75. Tal como se utiliza en esta memoria, "GWP" se mide en relación con el del dióxido de carbono y en un horizonte en el tiempo de 100 años, según se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", que se incorpora aquí como referencia.

35 En determinadas formas preferidas, las composiciones para uso en la invención también tienen preferiblemente un Potencial de Agotamiento del Ozono (ODP - siglas en inglés) no mayor que 0,05, más preferiblemente no mayor que 0,02 e incluso más preferiblemente de aproximadamente cero. Tal como se utiliza en esta memoria, "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", que se incorpora aquí como referencia.

40 Las composiciones para uso en la presente invención pueden ser azeotrópicas, similares a azeótropos o no azeotrópicas. Las composiciones para uso en la invención comprenden HFO-1234ze, en cantidades de 5% en peso a 99% en peso, y más preferiblemente de 5% a 95%. Las composiciones para uso en la invención incluyen, además de HFO-1234ze, uno o más de los siguientes:

Difluorometano (HFC-32)

Pentafluoroetano (HFC-125)

45 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)

50 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)

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

agua

CO2.

5 La cantidad relativa de cualquiera de los componentes anteriores señalados, así como cualesquiera componentes adicionales que pueden incluirse en las presentes composiciones, puede variar ampliamente dentro del amplio alcance general de la presente invención de acuerdo con la aplicación particular para la composición, y todas estas cantidades relativas se consideran dentro del alcance de la misma.

#### COMPOSICIONES DE TRANSFERENCIA DE CALOR

10 Aunque se contempla que las composiciones para uso en la presente invención pueden incluir los compuestos de la presente invención en cantidades que varían mucho, por lo general se prefiere que las composiciones refrigerantes de la presente invención comprendan HFO-1234ze en una cantidad que es al menos aproximadamente 50% en peso, e incluso más preferiblemente al menos 70% en peso de la composición. En muchas realizaciones, se prefiere que las composiciones de transferencia de calor de la presente invención comprendan transHFO-1234ze. En determinadas realizaciones preferidas, las composiciones de transferencia de calor de la presente invención comprenden una combinación de cisHFO-1234ze y transHFO1234ze en un relación ponderal cis:trans de 15 aproximadamente 1:99 a aproximadamente 10:99, más preferiblemente de 1:99 a 5:95, e incluso más preferiblemente de 1:99 a 3:97.

20 Las composiciones de la presente invención pueden incluir otros componentes con el fin de potenciar o proporcionar una cierta funcionalidad a la composición o, en algunos casos, para reducir el coste de la composición. Por ejemplo, las composiciones de refrigerante de acuerdo con la presente invención, especialmente las utilizadas en sistemas de compresión de vapor, incluyen un lubricante, generalmente en cantidades de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición. Además, las presentes composiciones pueden incluir también un compatibilizador tal como propano, con el propósito de ayudar a la compatibilidad y/o solubilidad del lubricante. Tales compatibilizadores, que incluyen propano, butanos y pentanos, están preferiblemente presentes en 25 cantidades de 0,5 a 5 por ciento en peso de la composición. Combinaciones de agentes tensioactivos y agentes solubilizantes pueden añadirse también a las presentes composiciones para ayudar a la solubilidad en aceite, según se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.516.837, cuya descripción se incorpora como referencia. Lubricantes de refrigeración utilizados comúnmente tales como poliol-ésteres (POEs) y polialquilenglicoles (PAGs), aceite de silicona, aceite mineral, alquilbencenos (ABS) y poli(alfa-olefina) (PAO) que se utilizan en maquinaria de refrigeración con refrigerantes de hidrofluorocarburos (HFC) se pueden utilizar con las composiciones refrigerantes de la presente invención. 30

Muchos sistemas de refrigeración existentes están adaptados actualmente para uso en relación con los refrigerantes existentes, y se piensa que las composiciones de la presente invención son adaptables para uso en muchos de estos sistemas, ya sea con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones de la presente invención pueden proporcionar una ventaja como un sustituto en sistemas que se basan actualmente en 35 refrigerantes que tienen una capacidad relativamente alta. Además, en realizaciones en las que se desea utilizar una composición refrigerante de menor capacidad de la presente invención, por razones de coste, por ejemplo, para reemplazar un refrigerante de mayor capacidad, tales realizaciones de las presentes composiciones proporcionan una ventaja potencial. Por lo tanto, se prefiere en determinadas realizaciones utilizar composiciones de la presente invención, particularmente composiciones que comprendan una proporción sustancial de, y en algunas realizaciones que consistan esencialmente en transHFO-1234ze, como un reemplazo para refrigerantes existentes tales como 40 HFC-134a. En determinadas aplicaciones, los refrigerantes de la presente invención permiten potencialmente el uso beneficioso de compresores de desplazamiento más grande, resultando con ello en una mejor eficiencia energética que otros refrigerantes tales como HFC-134a. Por lo tanto, las composiciones refrigerantes de la presente invención, particularmente composiciones que comprenden transHFP-1234ze, ofrecen la posibilidad de lograr una ventaja 45 competitiva sobre una base de energía para aplicaciones de reemplazo de refrigerante.

Se contempla que las composiciones para uso en la presente invención, también tienen ventajas (ya sea en sistemas originales o cuando se utilizan como sustitución de refrigerantes tales como R-12 y R-500), en enfriadores utilizados normalmente en relación con sistemas comerciales de acondicionamiento de aire. En ciertas de tales 50 realizaciones se prefiere incluir en las presentes composiciones de HFO-1234ze de 0,5 a 5% de un supresor de la inflamabilidad, tal como CF3I.

Los presentes métodos, sistemas y composiciones son por lo tanto adaptables para su uso en relación con sistemas y dispositivos de acondicionamiento de aire en automóviles, sistemas y dispositivos de refrigeración comerciales, enfriadores, refrigeradores y congeladores domésticos, sistemas generales de acondicionamiento de aire, bombas de calor y similares.

#### 55 MÉTODOS Y SISTEMAS

Las composiciones de la presente invención son útiles en relación con numerosos métodos y sistemas, incluido

como fluidos de transferencia de calor en métodos y sistemas para transferir calor, tales como refrigerantes utilizados en la refrigeración, acondicionamiento de aire y sistemas de bombas de calor.

**MÉTODOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR**

5 Los métodos de transferencia de calor preferidos comprenden por lo general proporcionar una composición de la presente invención y hacer que el calor se transfiera hacia o desde la composición con un cambio en la fase de la composición. Por ejemplo, los presentes métodos proporcionan enfriamiento mediante la absorción del calor de un fluido o artículo, preferiblemente mediante la evaporación de la presente composición refrigerante en las cercanías del cuerpo o fluido que se va a enfriar para producir vapor que comprende la presente composición. Preferiblemente, los métodos incluyen la etapa adicional de comprimir el vapor refrigerante, normalmente con un compresor o equipo similar para producir vapor de la presente composición a una relativamente elevada presión. Por lo general, la etapa de compresión del vapor da como resultado la adición de calor al vapor, de esta manera provoca un incremento en la temperatura del vapor a relativamente elevada presión. Preferentemente los presentes métodos incluyen eliminar de este vapor a relativamente elevada temperatura, elevada presión al menos una porción del calor añadido por las etapas de evaporación y compresión. La etapa de eliminación de calor incluye preferiblemente condensar el vapor a elevada temperatura, elevada presión mientras el vapor está en un estado de relativamente elevada presión para producir un líquido a relativamente elevada presión que comprende una composición de la presente invención. Este líquido a relativamente elevada presión experimenta a continuación preferiblemente una reducción nominalmente isoentálpica de la presión para producir un líquido a relativamente baja temperatura, baja presión. En tales realizaciones, es este líquido refrigerante a temperatura reducida el que se vaporiza a continuación por el calor transferido desde el cuerpo o fluido que se va a enfriar.

En otra realización del proceso de la invención, las composiciones de la invención se pueden utilizar en un método para producir calentamiento que comprende condensar un refrigerante que comprende las composiciones en las proximidades de un líquido o cuerpo que se va a calentar. Tales métodos, tal como se ha mencionado anteriormente en esta memoria, son con frecuencia ciclos inversos al ciclo de refrigeración descrito anteriormente.

25 **DE REFERENCIA**

**EJEMPLOS**

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar la presente invención, pero sin limitar el alcance de la misma.

**EJEMPLO DE REFERENCIA 1**

30 El coeficiente de rendimiento (COP - siglas en inglés) es una medida universalmente aceptada del rendimiento de un refrigerante, especialmente útil en la representación de la eficiencia termodinámica relativa de un refrigerante en un ciclo de calentamiento o de refrigeración específico que implica la evaporación o condensación del refrigerante. En la ingeniería de la refrigeración, esta expresión expresa la relación de refrigeración útil a la energía aplicada por el compresor en la compresión del vapor. La capacidad de un refrigerante representa la cantidad de refrigeración o calefacción que ofrece y proporciona una cierta medida de la capacidad de un compresor para bombear cantidades de calor para un caudal volumétrico dado de refrigerante. En otras palabras, dado un compresor específico, un refrigerante con una capacidad superior entregará más potencia de refrigeración o calefacción. Uno de los medios para estimar el COP de un refrigerante en condiciones específicas de trabajo es el de las propiedades termodinámicas del refrigerante utilizando técnicas estándares de análisis del ciclo de refrigeración (véase, por ejemplo, RC Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).

45 Se proporciona un sistema de ciclo de refrigeración/acondicionamiento de aire, en que la temperatura del condensador es de alrededor de 150°F (65,6°C) y la temperatura del evaporador es de aproximadamente -35°F (-37,2°C) bajo compresión nominalmente isentrópica con una temperatura de entrada del compresor de aproximadamente 50°F (10°C). El COP se determina para varias composiciones de la presente invención a lo largo de un intervalo de temperaturas del condensador y del evaporador y se reseña en la Tabla I que figura a continuación, basado en HFC-134a que tiene un valor COP de 1,00, un valor de capacidad de 1,00 y una temperatura de descarga de 175°F (79,4°C).

**TABLA 1**

COMPOSICIÓN REFRIGERANTE	COP RELATIVO	CAPACIDAD RELATIVA	TEMPERATURA DE DESCARGA °F (°C)
* HFO 1225ye	1,02	0,76	158 (70)
HFO trans-1234ze	1,04	0,70	165 (73,9)

HFO cis-1234ze	1,13	0,36	155 (68,3)
*HFO 1234yf	0,98	1,10	168 (75,6)

\* No de acuerdo con la presente invención

Este ejemplo demuestra que los compuestos HFO-1234ze para uso con las presentes composiciones tienen cada uno una mejor eficiencia energética que HFC-134a (1,04 y 1,13 en comparación con 1,00) y el compresor que utilice las presentes composiciones refrigerantes producirá temperaturas de descarga (165 (73,9°C) y 155 (68,3°C) en comparación con 175 (79,4°C)), lo cual es ventajoso, puesto que un resultado de este tipo conducirá probablemente a problemas de mantenimiento reducidos.

### EJEMPLO DE REFERENCIA 2

Se somete a ensayo la miscibilidad de \*HFO-1225ye y HFO-1234ze con diversos lubricantes de refrigeración. Los lubricantes sometidos a ensayo son aceite mineral (C3), alquil-benceno (Zerol 150), aceite de éster (Mobil EAL 22 cc y Solest 120), aceite de polialquilenglicol (PAG) (Goodwrench Refrigeration Oil para sistemas 134a) y un aceite de poli(alfa-olefina) (CP-6005-100). Para cada una de las combinaciones de refrigerante/aceite, se someten a ensayo tres composiciones, a saber 5, 20 y 50 por ciento en peso de lubricante, siendo el resto de cada una el compuesto de la presente invención que se está sometiendo a ensayo.

Las composiciones lubricantes se colocan en tubos de vidrio de paredes gruesas. Se hace el vacío en los tubos, se añade el compuesto refrigerante de acuerdo con la presente invención, y los tubos se sellan después. Los tubos se colocan luego en una cámara ambiental con baño de aire, cuya temperatura varía de aproximadamente -50°C a 70°C. A intervalos de aproximadamente 10° C, se realizan observaciones visuales de los contenidos de los tubos en cuanto a la existencia de una o más fases líquidas. En un caso en el que se observa más de una fase líquida, se informa que la mezcla es inmiscible. En un caso en el que sólo se observa una fase líquida, se informa que la mezcla es miscible. En los casos en los que se observaron dos fases líquidas, pero con una de las fases líquidas ocupando sólo un volumen muy pequeño, se informa que la mezcla es parcialmente miscible.

Los lubricantes de polialquilenglicol y aceite de éster se consideraron miscibles en todas las proporciones ensayadas a lo largo de todo el intervalo de temperaturas, excepto que para las mezclas de HFO-125ye con polialquilenglicol, se observó que la mezcla refrigerante era inmiscible a lo largo del intervalo de temperatura de -50°C a -30°C y era parcialmente miscible de -20°C a 50°C. Con una concentración de 50 por ciento en peso de PAG en refrigerante y a 60°, la mezcla refrigerante/PAG fue miscible. A 70°C, fue miscible desde 5 por ciento en peso de lubricante en refrigerante hasta 50 por ciento en peso de lubricante en refrigerante.

\*No de acuerdo con la invención.

### EJEMPLO DE REFERENCIA 3

Se somete a ensayo la compatibilidad de compuestos para su uso en la presente invención con aceites lubricantes de PAG mientras están en contacto con los metales utilizados en sistemas de refrigeración y acondicionamiento de aire a 350°C, lo que representa unas condiciones mucho más severas que las que se encuentran en muchas aplicaciones de refrigeración y acondicionamiento de aire.

Muestras de aluminio, cobre y acero para pruebas se añaden a tubos de vidrio de paredes gruesas. A los tubos se añaden dos gramos de aceite. Se hace luego el vacío en los tubos y se añade un gramo de refrigerante. Los tubos se colocan en una estufa a 350°F (176,7°C) durante una semana y se realizan observaciones visuales. Al final del período de exposición, se retiran los tubos.

Este procedimiento se realiza para las siguientes combinaciones de aceite y el compuesto de la presente invención:

- a) HFO-1234ze y aceite de PAG GM Goodwrench
- b) \*HFO1243 zf y aceite de PAG aceite GM Goodwrench
- c) HFO-1234ze y aceite de PAG MOPAR-56
- d) \*HFO-1243 zf y aceite de PAG MOPAR-56
- e) \*HFO-1225 ye y aceite de PAG MOPAR-56.

\*No de acuerdo con la invención.

En todos los casos, existe un cambio mínimo en el aspecto de los contenidos del tubo. Esto indica que las composiciones para uso en la presente invención son estables en contacto con aluminio, acero y cobre encontrados

en sistemas de refrigeración y acondicionamiento de aire, y los tipos de aceites lubricantes que puedan ser incluidos en tales composiciones o utilizados con tales composiciones en estos tipos de sistemas.

**EJEMPLO COMPARATIVO**

5 Muestras de aluminio, cobre y acero para pruebas se añaden a un tubo de vidrio de paredes gruesas con aceite mineral y CFC-12 y se calienta durante una semana a 350°C, como en el Ejemplo 3. Al final del período de exposición, se retira el tubo y se realizan observaciones visuales. Se observa que los contenidos de líquido se vuelven negros, lo que indica que existe una seria descomposición de los contenidos del tubo.

10 CFC-12 y aceite mineral han sido hasta ahora la combinación de elección en muchos sistemas y métodos refrigerantes. Así, los compuestos y composiciones refrigerantes de la presente invención poseen una estabilidad con muchos aceites lubricantes comúnmente utilizados que la combinación de de refrigerante-aceite lubricante ampliamente utilizada de la técnica anterior.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso como una composición de transferencia de calor de una composición que comprende de 5% en peso a 99% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), y uno o más compuestos seleccionados entre difluorometano (HCF-32), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HCF-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCF-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-254fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), agua y CO<sub>2</sub>.
2. El uso de la reivindicación 1, en donde el HFO-1234ze está presente en una cantidad de 5% en peso a 95% en peso.
3. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho uno o más compuestos es HCF-134a.
- 10 4. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho uno o más compuestos es HCF-32.
5. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho uno o más compuestos es HCF-125.
6. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho uno o más compuestos es HCF-152a.
7. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho uno o más compuestos es CO<sub>2</sub>.
- 15 8. El uso de cualquier reivindicación precedente, en donde la composición tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 1000, preferiblemente no mayor que 500, más preferiblemente, no mayor que 150, más preferiblemente no mayor que 100, más preferiblemente no mayor que 75.
9. El uso de la reivindicación 1 o 2, en donde el HFO-1234ze es cis HFO-1234ze, trans HFO-1234ze o combinaciones de estos.
10. El uso de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el HFO-1234ze es trans HFO-1234ze.

20

Figura 1

