

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 418**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2012 PCT/FR2012/051078**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO13004930**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2012 E 12728687 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2726570**

54 Título: **Composiciones de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno**

30 Prioridad:

01.07.2011 FR 1155952

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

20.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RACHED, WISSAM

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 655 418 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 de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno, y su utilización, especialmente como fluidos de transferencia de calor.

Técnica anterior

10 Los fluidos a base de compuestos fluorocarbonados se utilizan extensamente en sistemas de transferencia de calor por compresión de vapor, especialmente dispositivos de climatización, bomba de calor, refrigeración o congelación. Estos dispositivos tienen en común que se basan en un ciclo termodinámico que comprende la vaporización del fluido a baja presión (en la que el fluido absorbe calor); compresión del fluido vaporizado hasta una presión elevada; 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) se impone por una parte por las propiedades termodinámicas del fluido y por otra parte por limitaciones suplementarias. Así, un criterio importante en particular es el del impacto del fluido considerado en el entorno. En particular, los compuestos clorados (clorofluorocarburos e hidroclofluorocarburos) presentan la desventaja de deteriorar la capa de ozono. Se prefieren pues actualmente en general compuestos no clorados tales como hidrofluorocarburos, fluoroéteres y fluoroolefinas.

20 Siempre es necesario igualmente poner a punto otros fluidos de transferencia de calor que presenten un potencial de calentamiento global (GWP, potencial de calentamiento global, por sus siglas en inglés) menor que el de los fluidos de transferencia de calor utilizados actualmente y que presentan rendimientos equivalentes o mejorados.

25 La patente de EE. UU. 5.076.064 describe la sustitución del triclorofluorometano (CFC-11) por otros refrigerantes en compresores centrífugos. Se propone especialmente la utilización del 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123) en este documento. Sin embargo, sigue siendo deseable utilizar refrigerantes incluso menos nocivos para la capa de ozono y que presenten un GWP más débil que el del HCFC-123.

La patente internacional WO 2010/141669 describe la utilización de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (o Z-HFO-1336mzz) como refrigerante, especialmente en sustitución del CFC-11 y el HCFC-123. Sin embargo, los rendimientos de este compuesto son insuficientes. En particular, su capacidad volumétrica es netamente inferior a la del HCFC-123.

30 La patente internacional WO 2010/141527 describe composiciones azeotrópicas o cuasiazeotrópicas que comprenden Z-HFO-1336mzz y otro compuesto que puede ser etanol, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, metanol, trans-1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropent-2-eno, 2-bromo-3,3,3-trifluoropropeno, acetato de metilo, acetona, cloroformo, n-hexano o 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. Estas mezclas son muy inflamables y /o no se adaptan a la sustitución de refrigerantes como el HCFC-123.

35 La patente internacional WO 2010/100254 describe de manera general la utilización de mezclas de fluoroolefinas de tipo HFO-1354 y HFO-1336. El HFO-1354 puede ser el 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y el HFO-1336 puede ser el HFO-1336mzz. Sin embargo, no se especifica la forma isómera de este último compuesto.

40 Siempre existe la necesidad de poner a punto otros fluidos de transferencia de calor menos nocivos para la capa de ozono y que presenten un GWP relativamente débil, para reemplazar a los fluidos de transferencia de calor habituales.

En particular, se desea poner a punto fluidos de transferencia de calor de bajo GWP que puedan reemplazar al HCFC-123 ofreciendo rendimientos energéticos similares incluso mejorados, pudiendo efectuarse preferiblemente la sustitución sin modificación de instalaciones existentes ni de sus parámetros de funcionamiento.

Resumen de la invención

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

Según un modo de realización, la composición consiste en una mezcla de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno.

Según un modo de realización, la composición comprende:

50 - de 1 % a 99 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y de 1 % a 99 % de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno;

- preferiblemente de 5 % a 70 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y de 30 % a 95 % de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno;
 - preferiblemente de 20 % a 65 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y de 35 % a 80 % de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno;
- 5
- preferiblemente de 25 % a 60 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y de 40 % a 75 % de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno;
 - preferiblemente de 28 % a 51 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y de 49 % a 72 % de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno.

Según un modo de realización, la composición es cuasiazeótropa, y preferiblemente es azeótropa.

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

Según un modo de realización, la composición es cuasiazeótropa, preferiblemente es azeótropa.

Según un modo de realización, la composición no es inflamable.

- 15 La invención se refiere igualmente a una composición de transferencia de calor, que comprende la composición mencionada, así como uno o varios aditivos elegidos entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes trazadores, agentes fluorescentes, agentes aromáticos, agentes de solubilización y sus mezclas.

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

- 20 Según un modo de realización, la instalación comprende un compresor centrífugo, y preferiblemente un compresor centrífugo con accionamiento directo.

Según un modo de realización, la instalación comprende un evaporador inundado.

- 25 Según un modo de realización, la instalación se elige entre instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, climatización y especialmente de climatización de vehículos, climatización estacionaria centralizada, refrigeración, congelación y ciclos de Rankine, y preferiblemente es una instalación de climatización.

- 30 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de calentamiento o refrigeración de un fluido o de un cuerpo mediante un circuito de compresión de vapor que contenga un fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente la evaporación del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, en el que el fluido de transferencia de calor es una composición como se describió anteriormente.

- 35 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 sustitución 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 del fluido de transferencia de calor inicial, en el que el fluido de transferencia de calor final es una composición como se describió anteriormente.

Según un modo de realización, el fluido de transferencia de calor inicial es el 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano.

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

La invención se refiere igualmente a la utilización de la composición mencionada, como agente de expansión.

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

La invención se refiere igualmente a la utilización de la composición mencionada, como agente de limpieza.

- 45 La presente invención permite responder a las necesidades experimentadas en la técnica. Proporciona más en particular nuevas composiciones con bajo GWP y no nocivas para la capa de ozono, susceptibles de utilizarse (entre otros) como fluidos de transferencia de calor, especialmente en sustitución de fluidos de transferencia de calor habituales y especialmente del HCFC-123.

En particular, la invención proporciona en algunos modos de realización composiciones azeotrópicas o cuasiazeotrópicas.

En algunos modos de realización, la invención proporciona fluidos de transferencia de calor que presentan buenos rendimientos energéticos con respecto a fluidos de transferencia de calor habituales y especialmente con respecto al HCFC-123, en particular una capacidad volumétrica similar e incluso mejorada y/o un coeficiente de rendimiento similar e incluso mejorado. Según algunos modos de realización, la sustitución del HCFC-123 puede efectuarse sin modificación de la instalación de transferencia de calor ni de sus parámetros de funcionamiento.

Breve descripción de las figuras

La **figura 1** representa la temperatura normal de ebullición en °C de la mezcla Z-HFO-1336mzz/2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno (en ordenadas) en función de la fracción másica de Z-HFO-1336mzz en la mezcla (en abscisas).

Descripción de modos de realización de la invención

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

A menos que se especifique de otro modo, en toda la solicitud las proporciones de los compuestos indicados se proporcionan en porcentajes másicos.

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

Por « compuesto de transferencia de calor », respectivamente « fluido de transferencia de calor » (o fluido frigorígeno), se entiende un compuesto, respectivamente un fluido, susceptible de absorber el calor al evaporarse a baja temperatura y baja presión y de emitir calor al condensarse 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 solo, dos, tres o más de tres compuestos de transferencia de calor.

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 trazadores, agentes fluorescentes, agentes aromáticos y agentes de solubilización.

El estabilizante o los estabilizantes, cuando están presentes, representan preferiblemente a lo sumo el 5 % en masa en la composición de transferencia de calor. Entre los estabilizantes, se pueden citar especialmente nitrometano, ácido ascórbico, ácido tereftálico, azoles como el tolutriazol o el benzotriazol, compuestos fenólicos como el tocoferol, la hidroquinona, la t-butilhidroquinona, el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, epóxidos (alquilo eventualmente fluorado o perfluorado o alqueno o compuesto aromático) como n-butilglicidil éter, hexanodioldiglicidil éter, alilglicidil éter, butilfenilglicidil éter, fosfitos, fosfonatos, tioles y lactonas.

Como lubricantes se pueden utilizar especialmente aceites de origen mineral, aceites de silicona, parafinas de origen natural, naftenos, parafinas sintéticas, alquilbencenos, polialfa-olefinas, polialquenglicoles, ésteres de poliol y/o polivinil éteres.

Como agentes trazadores (susceptibles de detectarse) se pueden citar hidrofluorocarburos deuterados o no, hidrocarburos deuterados, perfluorocarburos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos, cetonas, protóxido de nitrógeno y combinaciones de éstos. El agente trazador es diferente del compuesto o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

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

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

Como agentes aromáticos, se pueden citar acrilatos de alquilo, acrilatos de alilo, ácidos acrílicos, ésteres acrílicos, alquil éteres, ésteres alquílicos, alquinos, aldehídos, tioles, tioéteres, disulfuros, isotiocianatos de alilo, ácidos alcanoicos, aminas, norbornenos, derivados de norbornenos, ciclohexeno, compuestos aromáticos heterocíclicos, ascaridol, o-metoxi(metil)-fenol y combinaciones de éstos.

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

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 la presión, así como líneas de transporte de fluido de transferencia de calor entre estos elementos. El evaporador y el condensador comprenden un intercambiador de calor que permite un intercambio de calor entre el fluido de transferencia de calor y otro fluido o cuerpo.

- 5 Como compresor, se puede utilizar especialmente un compresor centrífugo de una o varias fases o un minicompresor centrífugo. También pueden utilizarse compresores rotativos, de pistón o de tornillo. El compresor puede ser accionado por un motor eléctrico o por una turbina de gas (por ejemplo alimentada por los gases de escape de un vehículo, para aplicaciones móviles) o por engranaje.

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

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

- 15 La instalación puede comprender igualmente eventualmente 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 acoplarse entre sí.

- 20 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) a una fase vapor a una presión relativamente débil, después compresión del fluido en fase vapor hasta una presión relativamente elevada, cambio de estado (condensación) del fluido de transferencia de calor de la fase vapor a la fase líquida a una presión relativamente elevada, y reducción de la presión para volver a empezar el ciclo.

- 25 En el caso de un procedimiento de refrigeración, el calor procedente del fluido o del cuerpo que se enfría (directamente o indirectamente, mediante un fluido de transferencia térmica) es absorbido por el fluido de transferencia de calor, durante la evaporación de este último, y a una temperatura relativamente débil con respecto al entorno. Los procedimientos de refrigeración comprenden los procedimientos de climatización (con instalaciones móviles, por ejemplo en vehículos o estacionarias), refrigeración y congelación o criogenia.

- En el caso de un procedimiento de calentamiento, el calor es cedido (directamente o indirectamente, por un fluido de transferencia térmica) del fluido de transferencia de calor, durante la condensación de éste, al fluido o al cuerpo que se calienta, y a una temperatura relativamente elevada con respecto al entorno. La instalación que permite aplicar transferencia de calor se denomina en este caso « bomba de calor ».

- 30 Es posible utilizar todo tipo de intercambiadores de calor para aplicar fluidos de transferencia de calor según la invención y especialmente intercambiadores de calor en cocorriente, o preferiblemente, intercambiadores de calor a contracorriente.

Los fluidos de transferencia de calor utilizados en el ámbito de la presente invención son composiciones que comprenden Z-HFO-1336mzz y 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno.

- 35 Según un modo de realización, estos fluidos de transferencia de calor pueden comprender uno o varios compuestos de transferencia de calor suplementarios.

Estos compuestos de transferencia de calor suplementarios pueden elegirse especialmente entre hidrocarburos, hidrofluorocarburos, éteres, hidrofluoroéteres y fluorolefinas.

- 40 Según modos de realización particulares, los fluidos de transferencia de calor según la invención pueden ser composiciones ternarias (que consisten en tres compuestos de transferencia de calor) o cuaternarias (que consisten en cuatro compuestos de transferencia de calor), junto con aceite de lubricación para formar las composiciones de transferencia de calor según la invención.

- 45 Cuando están presentes compuestos de transferencia de calor suplementarios, se prefiere que su proporción total en los fluidos de transferencia de calor anteriores sea menor o igual que el 20 % o que el 15 % o que el 10 % o que el 5 % o que el 2 %.

Según un modo de realización, los fluidos de transferencia de calor consisten esencialmente en una mezcla de Z-HFO-1336mzz y 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno, e incluso consisten en dicha mezcla (composiciones binarias).

- 50 Las impurezas pueden estar presentes en dichos fluidos de transferencia de calor, a razón de menos del 1 %, preferiblemente menos del 0,5 %, preferiblemente menos del 0,1 %, preferiblemente menos del 0,05 % y preferiblemente menos del 0,01 %.

Según modos de realización particulares, la proporción de Z-HFO-1336mzz en el fluido de transferencia de calor puede ser de 0,1 % a 5 % o de 5 % a 10 % o de 10 % a 15 % o de 15 % a 20 % o de 20 % a 25 % o de 25 % a 30 % o de 30 % a 35 % o de 35 % a 40 % o de 40 % a 45 % o de 45 % a 50 % o de 50 % a 55 % o de 55 % a 60 % o de

60 % a 65 % o de 65 % a 70 % o de 70 % a 75 % o de 75 % a 80 % o de 80 % a 85 % o de 85 % a 90 % o de 90 % a 95 % o de 95 % a 99,9 %.

5 Según modos de realización particulares, la proporción de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno 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 %.

Entre los fluidos de transferencia de calor anteriores, algunos presentan la ventaja de ser azeotrópicos o cuasiazeotrópicos.

10 Se denomina como « cuasiazeotrópicas » las composiciones para las que, a temperatura constante, la presión de saturación del líquido y la presión de saturación del vapor son casi idénticas (siendo la diferencia máxima de presión del 10 %, e incluso ventajosamente del 5 %, con respecto a la presión de saturación del líquido).

Para las composiciones « azeotrópicas », a temperatura constante, la diferencia máxima de presión está próxima al 0 %.

15 Dichos fluidos de transferencia de calor presentan una ventaja de facilidad de puesta a punto. En ausencia de variación de temperatura significativa, no hay calentamiento significativo de la composición circulante, y tampoco cambio significativo de la composición en caso de fuga.

20 La **figura 1** representa la temperatura normal de ebullición del fluido de transferencia de calor en función de la proporción másica de Z-HFO-1336mzz en la mezcla. El cálculo de la temperatura normal de ebullición en función de la composición se basa en datos medidos en laboratorio (temperatura, presión, punto crítico, equilibrio líquido-vapor...) o estimaciones siguiendo los métodos de estimación por contribución de grupo o por el estado correspondiente. Estos métodos se describen en la obra « *The properties of gases and liquids* », 5ª edición, Bruce E. Poling y también disponible en programas informáticos como ASPEN o ThermoDataEngine (NIST).

25 Ventajosamente, las composiciones según la invención no son inflamables, en el sentido de la norma ASHRAE 34-2007, y preferiblemente con una temperatura de ensayo de 60 °C en vez de 100 °C.

30 Además, algunas composiciones según la invención presentan rendimientos mejorados con respecto a algunos fluidos de transferencia de calor conocidos, en particular para los procedimientos de refrigeración a temperatura moderada, es decir, aquellos 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 preferida en particular de -5 °C a 5 °C (idealmente aproximadamente 0 °C).

35 Además, algunas composiciones según la invención presentan rendimientos mejorados con respecto a algunos fluidos de transferencia de calor conocidos, en particular para los procedimientos de calentamiento a temperatura moderada, es decir aquellos 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 aproximadamente 45 °C).

40 En los procedimientos de « refrigeración o 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 de aproximadamente -5 °C y la temperatura del comienzo de la condensación del fluido de transferencia de calor al 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 aproximadamente 50 °C. Estos procedimientos pueden ser procedimientos de refrigeración, climatización o calentamiento.

45 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 mayor que 90 °C, por ejemplo mayor o igual que 110 °C o mayor o igual que 130 °C y preferiblemente menor o igual que 160 °C.

Algunas composiciones según la invención presentan rendimientos mejorados con respecto a algunos fluidos de transferencia de calor conocidos, en particular para los procedimientos de refrigeración a baja temperatura, es decir aquellos 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 aproximadamente -25 °C).

50 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 aproximadamente -30 °C y la temperatura del comienzo de la condensación del fluido de transferencia de calor al 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 aproximadamente 40 °C.

ES 2 655 418 T3

Las composiciones según la invención pueden servir para reemplazar diversos fluidos de transferencia de calor en diversas aplicaciones de transferencia de calor, y por ejemplo en el acondicionamiento de aire. Por ejemplo, las composiciones según la invención pueden servir para reemplazar:

- el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a);
- 5 - el 1,1-difluoroetano (R152a);
- el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R245fa);
- las mezclas de pentafluoroetano (R125), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) e isobutano (R600a), a saber los R422;
- el clorodifluorometano (R22);
- 10 - la mezcla del 51,2 % de cloropentafluoroetano (R115) y 48,8 % de clorodifluorometano (R22), a saber R502;
- cualquier hidrocarburo;
- la mezcla del 20 % de difluorometano (R32), 40 % de pentafluoroetano (R125) y 40 % de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), a saber R407A;
- 15 - la mezcla del 23 % de difluorometano (R32), 25 % de pentafluoroetano (R125) y 52 % de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), a saber R407C;
- la mezcla del 30 % de difluorometano (R32), 30 % de pentafluoroetano (R125) y 40 % de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), a saber R407F;
- el R1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno);
- 20 - el R1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno).

Además, las siguientes composiciones preferidas son apropiadas especialmente para sustitución del HCFC-123:

- del 5 % al 70 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y del 30 % al 95 % de Z-HFO-1336mzz;
- 25 - preferiblemente del 20 % al 65 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y del 35 % al 80 % de Z-HFO-1336mzz;
- preferiblemente del 25 % al 60 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y del 40 % al 75 % de Z-HFO-1336mzz;
- preferiblemente del 28 % al 51 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y del 49 % al 72 % de Z-HFO-1336mzz.

- 30 Como ejemplo, se puede utilizar una composición que comprende aproximadamente el 28 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y aproximadamente el 72 % de Z-HFO-1336mzz.

- 35 En efecto, en este caso la masa molar media así como la temperatura de ebullición del fluido de transferencia de calor son muy próximas a la masa molar y a la temperatura de ebullición del HCFC-123. Así, la composición que comprende el 28 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y aproximadamente el 72 % de Z-HFO-1336mzz presenta una masa molar media de 152,09 g/mol (contra 152,93 g/mol para el HCFC-123) y una temperatura de ebullición equivalente a la temperatura del HCFC-123.

Así, las composiciones preferidas anteriormente permiten una sustitución del HCFC-123 sin modificación o prácticamente sin modificación de la instalación de transferencia de calor o de sus parámetros de funcionamiento.

- 40 Correlativamente, estas composiciones preferidas son apropiadas en particular para todas las aplicaciones en las que se utiliza generalmente el HCFC-123. Es así como estas composiciones preferidas son apropiadas en particular para una utilización como fluidos de transferencia de calor en instalaciones de transferencia de calor que comportan compresores centrífugos y especialmente compresores centrífugos con accionamiento directo. Estos compresores tienen mejores rendimientos y son menos onerosos que los compresores con caja de cambio de velocidad.

- 45 Los compresores centrífugos pueden ser accionados por un motor eléctrico, una turbina de vapor, una turbina de gas, un motor térmico u otro.

Preferiblemente, la velocidad del sonido obtenida es próxima a la obtenida con el HCFC-123 y/o la capacidad

volumétrica obtenida está próxima a la obtenida con el HCFC-123 y/o la presión de funcionamiento al condensador obtenida está próxima a la obtenida con el HCFC-123.

Ainsi, las composiciones preferidas anteriormente pueden permitir mantener una velocidad de rotación del compresor constante durante la sustitución del HCFC-123.

- 5 Igualmente, estas composiciones preferidas son apropiadas en particular para una utilización como fluidos de transferencia de calor en instalaciones de transferencia de calor que comportan un evaporador inundado.

Además, estas composiciones preferidas son apropiadas en particular para una utilización para climatización, por ejemplo con una temperatura del evaporador de aproximadamente 7 °C y una temperatura del condensador de aproximadamente 35 °C y oscilando en las instalaciones de potencias intermedias de 250 kW a 35 MW.

- 10 Las composiciones según la invención pueden ser útiles 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.

- 15 Como agente de propulsión, las composiciones según la invención pueden utilizarse solas o junto con agentes de propulsión conocidos. El agente de propulsión comprende, preferiblemente consiste en, una composición según la invención. La sustancia activa que debe proyectarse puede mezclarse con el agente de propulsión y compuestos inertes, disolventes u otros aditivos, para formar una composición que se debe proyectar. Preferiblemente, la composición que se tiene que proyectar es un aerosol.

- 20 Como agente de propulsión, las composiciones según la invención pueden estar comprendidas en una composición de expansión, que comprende preferiblemente otro u otros varios compuestos susceptibles de reaccionar y formar una espuma o estructura celular en las condiciones apropiadas, como es conocido para el experto 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 efectuarse bajo el efecto del calor, calentando la resina polimérica para ablandarla lo suficiente para mezclar una composición de agente de expansión. En general, la temperatura de plastificación está próxima a la temperatura de transición vítrea o a la temperatura de fusión para polímeros cristalinos.

- 30 Otras utilizations de las composiciones según la invención comprenden las utilizations como disolventes, agentes de limpieza u otras. Se pueden citar por ejemplo desengrasado por vapor, limpieza de precisión, limpieza de circuitos electrónicos, limpieza en seco, limpieza abrasiva, disolventes para depósito de lubricantes y agentes de liberación y otros tratamientos de disolvente o superficie.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno.
2. Composición según la reivindicación 1, que consiste en una mezcla de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno.
- 5 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, que comprende:
 - de 1 % a 99 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y de 1 % a 99 % de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno;
 - preferiblemente de 5 % a 70 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y de 30 % a 95 % de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno;
 - 10 - preferiblemente de 20 % a 65 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y de 35 % a 80 % de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno;
 - preferiblemente de 25 % a 60 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y de 40 % a 75 % de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno;
 - preferiblemente de 28 % a 51 % de 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno y de 49 % a 72 % de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno,
- 15 con respecto a la masa total de la composición.
4. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como fluido de transferencia de calor.
5. Utilización según la reivindicación 4, en la que la composición es cuasiazeótropa, preferiblemente es azeótropa.
6. Utilización según la reivindicación 4 o 5, en la que la composición no es inflamable.
7. Composición de transferencia de calor, que comprende la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, así como uno o varios aditivos elegidos entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes trazadores, agentes fluorescentes, agentes aromáticos, agentes de solubilización y sus mezclas.
- 20 8. Instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como fluido de transferencia de calor o que contiene una composición de transferencia de calor según la reivindicación 6.
- 25 9. Instalación según la reivindicación 8, que comprende un compresor centrífugo, y preferiblemente un compresor centrífugo con accionamiento directo.
10. Instalación según la reivindicación 8 o 9, que comprende un evaporador inundado.
11. Instalación según una de las reivindicaciones 8 a 10, elegida entre instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, climatización, y especialmente climatización del automóvil o climatización estacionaria centralizada, refrigeración, congelación y ciclos de Rankine y preferiblemente es una instalación de climatización.
- 30 12. Procedimiento de calentamiento o refrigeración de un fluido o de un cuerpo mediante un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente la evaporación del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, en el que el fluido de transferencia de calor es una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3.
- 35 13. 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 sustitución 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 del fluido de transferencia de calor inicial, en el que el fluido de transferencia de calor final es una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el fluido de transferencia de calor inicial es el 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano.
- 45 15. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como disolvente.
16. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de expansión.

17. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de propulsión, preferiblemente para un aerosol.

18. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de limpieza.

19. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, que es cuasiazeótropa, y preferiblemente es azeótropa.

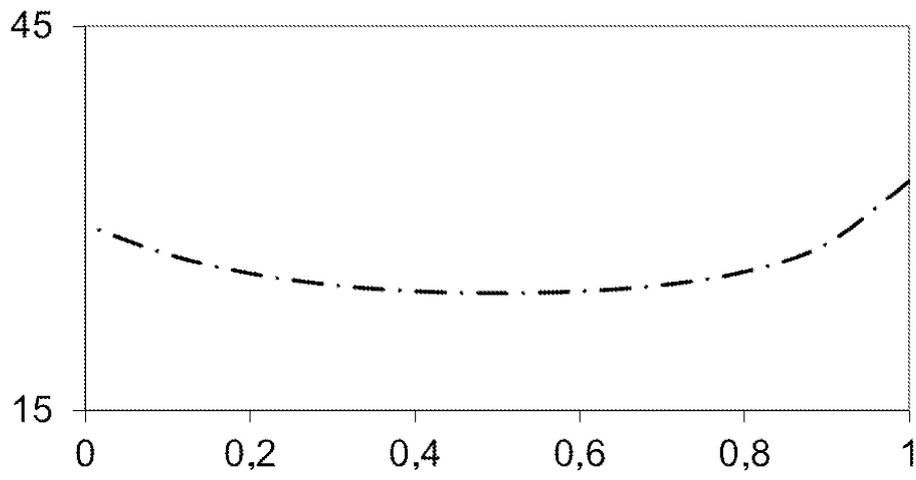


Fig. 1