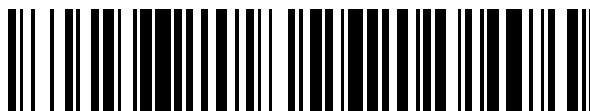


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 162**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C09K 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2005 PCT/US2005/013183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2005 WO05103188**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2005 E 05738906 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 1735400**

54 Título: **Composiciones de tipo azeotrópico de tetrafluoropropeno y pentafluoropropeno**

30 Prioridad:

16.04.2004 US 826072

16.04.2004 US 826727

16.04.2004 US 826597

16.04.2004 US 826592

16.04.2004 US 826811

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

THOMAS, RAYMOND H.;
PHAM, HANG T.;
SINGH, RAJIV R.;
WILSON, DAVID P. y
NALEWAJEK, DAVID

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 666 162 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 tipo azeotrópico de tetrafluoropropeno y pentafluoropropeno

5 Campo de la invención

La presente invención proporciona composiciones de tipo azeotrópico de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno y el isómero Z de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno, y usos de éstas.

10 Antecedentes

Los fluidos basados en fluorocarbonos han encontrado una utilización generalizado en la industria en numerosas aplicaciones, que incluyen fluidos refrigerantes, propelentes de aerosoles, agentes de soplado, medios de transmisión de calor, y dieléctricos gaseosos. Debido a los problemas ambientales que se sospecha están asociados con la utilización de algunos de estos fluidos, incluidos los potenciales de calentamiento global relativamente altos asociados con ellos, se desea utilizar fluidos que tengan un potencial bajo o incluso nulo de agotamiento del ozono, tales como hidrofluorocarbonos ("HFCs"). Así, es deseable la utilización de fluidos que no contengan clorofluorocarbonos ("CFCs") o hidroclorofluorocarbonos ("HCFCs"). Adicionalmente, es deseable la utilización de fluidos de un solo componente o mezclas azeotrópicas, que no se fraccionan en la ebullición y evaporación. Además, algunos fluidos HFC pueden tener potenciales de calentamiento global relativamente altos asociados con ellos, y es deseable utilizar hidrofluorocarbonos u otros fluidos fluorados que tengan potenciales de calentamiento global lo más bajos posible manteniendo al mismo tiempo la eficiencia deseada en las propiedades de utilización. Adicionalmente, es deseable la utilización de fluidos de un solo componente o mezclas de tipo azeotrópico, que no se fraccionan sustancialmente en la ebullición y evaporación. Sin embargo, la identificación de nuevas mezclas ambientalmente seguras que no se fraccionen es complicada, debido al hecho de que la formación de azeótropos no es fácilmente predecible.

La industria está buscando continuamente nuevas mezclas basadas en fluorocarbonos que ofrezcan alternativas, y se consideren sustitutos ambientalmente más seguros para CFCs y HCFCs. Son particularmente interesantes mezclas que contengan a la vez hidrofluorocarbonos y otros compuestos fluorados, ambos de bajos potenciales de agotamiento del ozono. Tales mezclas y sus usos son el objeto de esta invención.

Descripción de realizaciones preferidas

Los autores de la presente invención han desarrollado varias composiciones que contribuyen a satisfacer la necesidad continua de alternativas a los CFCs y HCFCs. Con arreglo a ciertas realizaciones, la presente invención proporciona composiciones de tipo azeotrópico que comprenden 1,1,1,2-tetrafluoropropeno ("HFO-1234yf") y (Z)-1,1,1,2,3-pentafluoropropeno ("HFO-1225yeZ").

Las composiciones preferidas de la invención tienden a la vez a ser ininflamables y a exhibir potenciales de calentamiento global ("GWPs") relativamente bajos, preferiblemente menores que aproximadamente 1000, más preferiblemente menores que aproximadamente 500, y aún más preferiblemente menores que aproximadamente 150. De acuerdo con ello, los solicitantes han reconocido que tales composiciones pueden utilizarse con gran ventaja en numerosas aplicaciones, que incluyen sustitución de CFCs, tales como diclorodifluorometano (CFC-12), HCFCs, tales como clorodifluorometano (HCFC-22), HFCs, tales como tetrafluoroetano (HFC-134^a), y combinaciones de HFCs y CFCs, tales como la combinación de CFC-12 y 1,1-difluoroetano (HFC-152^a) (designándose la combinación CFC-12:HFC-152a en una ratio másica 73,8:26,2 como R-500) en aplicaciones de refrigeración, de aerosoles, y otras.

Además, los solicitantes han descubierto sorprendentemente que pueden formarse composiciones de HFO-1234yf y HFO-1225yeZ de tipo azeotrópico. De acuerdo con ello, en otras realizaciones, la presente invención proporciona métodos de producción de una composición de tipo azeotrópico que comprende combinar HFO-1234ze y HFO-1225yeZ en cantidades eficaces para producir una composición de tipo azeotrópico.

Adicionalmente, los solicitantes han descubierto que las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención exhiben propiedades que hacen las mismas ventajosas para utilización como composiciones de refrigeración o en ellas. De acuerdo con esto, en otras aplicaciones adicionales, la presente invención proporciona composiciones de refrigeración que comprenden una composición de tipo azeotrópico de HFO-1234yf y HFO-1225yeZ. El término "HFO-1234" se utiliza en esta memoria para hacer referencia a todos los tetrafluoropropenos. Entre los tetrafluoropropenos se incluyen HFO-1234yf y ambos cis-y trans-1,1,1,3-pentafluoropropeno (HFO-1234ze). Análogamente, el término "HFO-1225" se utiliza en esta memoria para hacer referencia a todos los pentafluoropropenos. Entre los pentafluoropropenos se incluye (Z)-1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yeZ).

Aunque las propiedades de los isómeros de cada uno de HFO-1234 y HFO-1225 difieren en al menos algunos aspectos, y si bien las presentes composiciones de tipo azeotrópico están basadas principalmente en HFO-1234yf y

HFO-1225yeZ, se contempla que los varios otros isómeros pueden estar presentes en ciertas realizaciones en cantidades que no invaliden la naturaleza esencial de la composición de tipo azeotrópico.

Los 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 C_3 saturados e insaturados que contienen halógeno se describe en las Patentes U.S. Núms. 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786. EP 974.571, que se incorpora también en esta memoria por referencia, da a conocer la preparación de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno por puesta en contacto de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en la fase vapor con un catalizador basado en cromo a temperatura elevada, o en fase líquida con una solución alcohólica de KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Adicionalmente, métodos para producción de compuestos conforme a la presente invención se describen en líneas generales en US 2005/0090698 A1.

Adicionalmente, los solicitantes han descubierto que las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención exhiben propiedades que hacen las mismas ventajosas para utilización como, o en, numerosas aplicaciones, que incluyen composiciones de transmisión de calor (con inclusión de composiciones de refrigeración en acondicionamiento de aire de automóviles y sistemas de bomba de calor, y en acondicionamiento de aire estacionario y sistemas de refrigeración), agentes de soplado, propelentes y agentes de esterilización. De acuerdo con ello, en otras aplicaciones adicionales, la presente invención proporciona composiciones y métodos asociados con estos y otros usos.

Composiciones de tipo Azeotrópico

Como se utiliza en esta memoria, debe entenderse que el término "de tipo azeotrópico" incluye en su sentido amplio tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas de tipo azeotrópico. De acuerdo con los principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por presión, temperatura, composición del líquido, y composición del vapor. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en el cual la composición del líquido y la composición del vapor son iguales a la presión y temperatura indicadas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica tienen punto de ebullición constante y no pueden separarse durante un cambio de fase.

Las composiciones de tipo azeotrópico de la invención pueden incluir componentes adicionales que no forman nuevos sistemas de tipo azeotrópico, o componentes adicionales que no se encuentran en el primer corte de destilación. El primer corte de destilación es la primera fracción recogida después que la columna de destilación exhibe operación de estado estacionario en condiciones de reflujo total. Una manera de determinar si la adición de un componente forma un nuevo sistema de tipo azeotrópico de tal modo que queda fuera de esta invención consiste en destilar una muestra de la composición con el componente en condiciones que podría esperarse que separaran una mezcla no azeotrópica en sus componentes separados. Si la mezcla que contiene el componente adicional no es de tipo azeotrópico, el componente adicional se separará por fraccionamiento de los componentes de tipo azeotrópico. Si la mezcla es de tipo azeotrópico, se obtendrá cierta cantidad limitada de un primer corte de destilación que contiene la totalidad de los componentes de la mezcla que tiene punto de ebullición constante o se comporta como una sustancia simple.

De lo anterior se sigue que otra característica de las composiciones de tipo azeotrópico es que existe una gama de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeotrópico o de punto de ebullición constante. Debe entenderse que la totalidad de dichas composiciones están abarcadas por los términos "de tipo azeotrópico" y "de punto de ebullición constante". Como ejemplo, es bien sabido que, a presiones diferentes, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, a medida que lo hace el punto de ebullición de la composición. Así, un azeótropo de A y B representa un tipo singular de relación, pero con una composición variable que depende de temperatura y/o presión. De ello se sigue que, para las composiciones de tipo azeotrópico, existe una gama de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeotrópico. Debe entenderse que la totalidad de dichas composiciones están abarcadas por el término "de tipo azeotrópico" como se utiliza en esta memoria.

Está bien reconocido en la técnica que no es posible predecir la formación de azeótropos. (Véanse, por ejemplo, la Patente U.S. No. 5.648.017 (columna 3, líneas 64-65) y la Patente U.S. No. 5.182.040 (columna 3, líneas 62-63). Los solicitantes han descubierto inesperadamente que HFO-1234ze y CF_3I forman composiciones de tipo azeotrópico.

De acuerdo con ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención comprenden, y con preferencia están constituidas esencialmente por, cantidades eficaces de tipo azeotrópico de HFO-1234yf y HFO-1225yeZ. El término "cantidades eficaces de tipo azeotrópico" como se utiliza en esta memoria, se refiere a la cantidad de cada componente que, por combinación con el otro componente, da como resultado la formación de una composición de tipo azeotrópico de la presente invención. Preferentemente, las presentes composiciones de tipo azeotrópico comprenden, y con preferencia están constituidas esencialmente por, desde aproximadamente 50 a menos de 100 por ciento en peso de HFO-1234yf y desde más de cero a aproximadamente 50 por ciento en peso de HFO-1225yeZ. Más preferiblemente, las composiciones de tipo azeotrópico comprenden, y

con preferencia están constituidas esencialmente por, desde aproximadamente 65 a menos de 100 por ciento en peso de HFO-1234yf y desde más de cero a aproximadamente 35 por ciento en peso de HFO-1225yeZ, más preferiblemente desde aproximadamente 85 a menos de 100 por ciento en peso de HFO-1234yf y desde más de cero a aproximadamente 15 por ciento en peso de HFO-1225yeZ, y todavía más preferiblemente desde aproximadamente 93 a menos de 100 por ciento en peso de HFO-1234yf y desde más de cero a aproximadamente 7 por ciento en peso de HFO-1225yeZ. A no ser que se indique otra cosa, los porcentajes en peso indicados en esta memoria están basados en el peso total de HFO-1225yeZ y HFO-1234yf en una composición.

Las composiciones de tipo azeotrópico descritas en esta memoria tienen preferiblemente un punto de ebullición que va desde aproximadamente -26°C a aproximadamente -30°C a una presión de aproximadamente 97,9 kPa absolutos (14,2 psia). En ciertas realizaciones más preferidas, las presentes composiciones de tipo azeotrópico tienen un punto de ebullición que va desde aproximadamente -27°C a aproximadamente -30°C a una presión de aproximadamente 97,9 kPa absolutos (14,2 psia), y en realizaciones aún más preferidas, desde aproximadamente -28°C a aproximadamente -29,5°C a una presión de aproximadamente 97,9 kPa absolutos (14,2 psia). Las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención pueden producirse por combinación de cantidades eficaces de tipo azeotrópico de HFO-1234yf y HFO-1225yeZ. Cualquiera de una gran diversidad de métodos conocidos en la técnica para combinación de dos o más componentes a fin de formar una composición puede adaptarse para utilización en los presentes métodos para producir una composición de tipo azeotrópico. Por ejemplo, HFO-1234yf y HFO-1225yeZ pueden mezclarse físicamente, mezclarse homogéneamente, o ponerse en contacto de cualquier otro modo manual y/o mecánicamente, como parte de un lote o reacción y/o proceso continuo, o por combinaciones de dos o más de tales pasos. A la vista de la presente descripción, los expertos en estética podrán preparar fácilmente composiciones de tipo azeotrópico conforme la presente invención sin experimentación excesiva.

Aditivos de las Composiciones

Las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención pueden incluir además cualquiera de una diversidad de aditivos opcionales que incluyen lubricantes, estabilizadores, pasivadores de metales, inhibidores de corrosión, y supresores de la inflamabilidad. Conforme a ciertas realizaciones, las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención comprenden adicionalmente un estabilizador. Puede utilizarse cualquiera de una diversidad de compuestos adecuados para estabilizar una composición de tipo azeotrópico de la presente invención. Ejemplos de ciertos estabilizadores preferidos incluyen composiciones estabilizadoras que comprenden compuestos estabilizadores basados en dienos, y/o compuestos fenólicos, y/o epóxidos seleccionados del grupo constituido por epóxidos aromáticos, epóxidos de alquilo, epóxidos de alqueno, y combinaciones de dos o más de ellos.

Tal como se utiliza el término en esta memoria, "compuesto basado en dienos " se refiere a dienos C₃-C₅ y a compuestos robados por reacción de cualesquiera dos o más dienos C₃-C₅. En el caso de compuestos basados en dienos que están formados por una combinación de dienos C₃-C₅, las moléculas que se combinan pueden ser iguales o diferentes. Algunas de las composiciones preferidas comprenden al menos un compuesto basado en dieno en una cantidad eficaz en las condiciones de utilización para estabilizar el yodocarbono contra la degradación. El tipo y naturaleza del o de los compuestos basados en dieno a utilizar puede depender, al menos en cierto grado, del o de los compuestos de yodocarbono particulares que se utilizan en la composición, las condiciones de utilización esperadas de las composiciones, y factores afines.

En general se contempla que la cantidad del estabilizador basado en dieno utilizada en las composiciones de la presente invención puede variar ampliamente, dependiendo de factores tales como el tipo y cantidad de compuestos en la composición que pueden sufrir degradación de conversión en las condiciones esperadas de almacenamiento y/o utilización, como puede ser el caso, por ejemplo, en una composición que incluye compuestos de yodocarbono, tales como CF₃I. En general, se prefiere utilizar el estabilizador basado en dieno en una cantidad eficaz con relación a la cantidad de tales compuestos que se utiliza o se pretende utilizar en la composición. Como se utiliza en esta memoria, el término "cantidad eficaz" se refiere a una cantidad de compuesto o compuestos basados en dieno que, cuando se añade a una composición que comprende el compuesto relevante, tal como trifluoroyodometano, da como resultado una composición estabilizada en la cual el compuesto se degrada más lentamente y/o en menor grado con relación a la misma composición, en las mismas o similares condiciones, pero en ausencia de los compuestos basados en dieno. En el ejemplo particular de trifluoroyodometano, uno de los compuestos de descomposición potenciales importantes en ciertas condiciones severas es trifluorometano, que se forma por la sustitución de yodo por hidrógeno en la molécula CF₃I. Análogamente, el yodo puede ser sustituido por hidrógeno en otros yodocarbonos, formando de este modo compuestos que pueden tener valores de GWP mayores que 150. Estos productos de descomposición tienen el efecto de aumentar el GWP de las mezclas de refrigeración que utilizan yodocarbonos. El objetivo de tener un bajo potencial de calentamiento global se frustra con ello. Una cantidad eficaz de estabilizador reducirá la cantidad de descomposición del compuesto, particularmente, yodocarbono de tal modo que el GWP de la composición de refrigeración sea inferior a 150. Incluso sin considerar los valores GWP, la descomposición de un componente de una composición refrigerante es indeseable. Así, se prefiere que el nivel del producto de descomposición arriba descrito sea menor que 1, 0 por ciento en peso de la composición refrigerante total. En ciertas realizaciones preferidas, la cantidad del o de los compuestos basados en dieno es suficiente para dar como resultado una composición estabilizada en la cual al menos uno de los

compuestos degradables, tales como compuestos de yodocarbono, se degrada en ella más lentamente y/o en menor grado con relación a la misma composición pero en ausencia del compuesto basado en dieno, cuando se ensaya según los tests estándar SAE J1662 (publicado en junio de 1993) y/o ASHRAE 97-1983R. Por ejemplo, en ciertas realizaciones preferidas, la cantidad de producto de descomposición, por ejemplo un producto formado por la sustitución de yodo por hidrógeno en el yodocarbono, es menor que aproximadamente 0,9 por ciento en peso después de mantener la composición a aproximadamente 149°C (300°F) durante aproximadamente 2 semanas.

En ciertas realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno están presentes en la composición en cantidades que van desde aprox. 0,001% a aproximadamente 10 por ciento en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, y más preferiblemente aún desde aproximadamente 0,3 por ciento en peso a aproximadamente 4 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

En realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno se seleccionan del grupo constituido por alil-éteres, propadieno, butadieno, isopreno, terpenos tales como mirceno, derivados terpénicos y cualesquiera combinaciones de dos o más de éstos. Como se utiliza en esta memoria, debe entenderse que cada uno de los compuestos identificados en la lista inmediatamente anterior incluye formas tanto sustituidas como insustituidas de los compuestos identificados. En ciertas realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno comprenden en mayor proporción, y de modo aún más preferible están constituidos esencialmente por, propadieno.

En ciertas otras realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno comprenden en mayor proporción, y aún más preferiblemente están constituidos esencialmente por, terpenos, derivados terpénicos o combinaciones de éstos. Como se utiliza en esta memoria, el término "terpeno" significa un compuesto, que está constituido por al menos 10 átomos de carbono y contiene al menos uno, y preferiblemente al menos dos restos isopreno. En muchas realizaciones preferidas, el compuesto terpénico de la presente invención se forma por la reacción de al menos 2 unidades C_5 isopreno ($CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$) (estando cada unidad sustituida o insustituida), y por tanto muchos de los compuestos terpénicos de la presente invención tienen preferiblemente al menos 10 átomos de carbono e incluyen al menos un resto isopreno. Como se utiliza en esta memoria, el término "resto isopreno" se refiere a cualquier porción de una molécula, que incluye un radical, que puede estar formado por isopreno sustituido o insustituido. En ciertas realizaciones preferidas, se prefieren terpenos insustituidos.

En muchas realizaciones preferidas, el compuesto terpénico de la presente invención comprende al menos un producto de condensación "cabeza con cola" de moléculas de isopreno modificadas o no modificadas. Se contempla que uno cualquiera o más compuestos terpénicos son adaptables para utilización de acuerdo con la presente invención y que los expertos en la técnica serán capaces, teniendo presente la doctrina contenida en esta memoria, de seleccionar el número y tipo de compuestos terpénicos para cualquier aplicación particular sin experimentación excesiva. Los terpenos preferidos de la presente invención son hidrocarburos que tienen la fórmula molecular (C_5H_8) $_n$ en una estructura cíclica o acíclica, saturada o insaturada, sustituida o insustituida, en la que n es preferiblemente de 2 a aproximadamente 6, y todavía más preferiblemente 2 a 4. A los terpenos de acuerdo con la presente invención que tienen la fórmula $C_{10}H_{16}$ (con inclusión de formas sustituidas) se hace referencia a veces en esta memoria como monoterpenos, en tanto que a los terpenos que tienen la fórmula $C_{15}H_{24}$ (con inclusión de formas sustituidas) se hace referencia a veces en esta memoria como sesquiterpenos. A los terpenos de acuerdo con la presente invención que tienen la fórmula $C_{20}H_{32}$ (con inclusión de formas sustituidas) se hace referencia algunas veces en esta memoria como diterpenos, mientras que a los terpenos que tienen la fórmula $C_{30}H_{48}$ (con inclusión de formas sustituidas) se hace a veces referencia como triterpenos, etc. Los terpenos que contienen 30 o más carbonos están formados usualmente por la fusión de dos precursores terpénicos en un patrón regular. Si bien se contempla que la totalidad de dichos terpenos son adaptables para utilización de acuerdo con la presente invención, generalmente se prefiere la utilización de monoterpenos.

En ciertas realizaciones preferidas, los compuestos terpénicos de las presentes composiciones comprenden, preferiblemente en mayor proporción, y todavía más preferiblemente están constituidos esencialmente por, uno o más compuestos terpénicos acíclicos. Entre los terpenos acíclicos, se contempla que tales compuestos pueden formar parte de la clase de compuestos identificados como isoprenoides enlazados "de cabeza con cola" o estar comprendidos en la clase de compuestos que no están unidos de esta manera. Terpenos acíclicos que se prefieren para utilización de acuerdo con ciertos aspectos de la presente invención incluyen mirceno (2-metil-6-metilenoocta-1,7-dieno), alo-cimeno, y beta-ocimeno.

En ciertas realizaciones, los compuestos terpénicos de la presente invención pueden comprender compuestos terpénicos cíclicos. Entre los terpenos cíclicos, se contemplan compuestos mono-, bi-, tri-, o tetracíclicos que tienen diversos grados de insaturación para utilización de acuerdo con la presente invención.

Ejemplos de compuestos terpénicos adaptables para utilización en conexión con los diversos aspectos de la presente invención incluyen terebento, mirceno, limoneno, retinal, pineno, mentol, geraniol, farnesol, fitol, Vitamina A1, terpineno, delta-3 careno, terpinoleno, felandreno, fencheno, y mezclas de estos, con inclusión de todos sus isómeros.

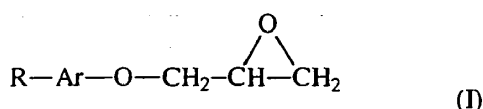
Ejemplos de derivados terpénicos de acuerdo con la presente invención incluyen derivados de terpenos que contienen oxígeno tales como alcoholes, aldehídos o cetonas que contienen grupos hidroxilo o grupos carbonilo, así como derivados hidrogenados. A los derivados de terpenos que contienen oxígeno se hace referencia a veces en esta memoria como terpenoides. En ciertas realizaciones, los compuestos basados en dieno de la presente invención comprenden el terpenoide ácido carnósico. El ácido carnósico es un diterpeno fenólico que corresponde a la fórmula empírica $C_{20}H_{28}O_4$. Este compuesto existe naturalmente en plantas de la familia Labiadas. Por ejemplo, el ácido carnósico es un constituyente de las especies *Salvia officinalis* (salvia) y *Rosmarinus officinalis* (romero) donde el mismo se encuentra principalmente en las hojas. El ácido carnósico se encuentra también en el tomillo y la mejorana. Fue descubierto por Linde en *Salvia officinalis* [Helv. Chim. Acta 47, 1234 (1962)] y por Wenkert et al. en *Rosmarinus officinalis* [J. Org. Chem. 30, 2931 (1965)]. Más tarde fue identificado positivamente en diversas otras especies de salvia, tales como por ejemplo *Salvia canariensis* [Savona y Bruno, J. Nat. Prod. 46, 594 (1983)] o *Salvia willeana* [de la Torre et al., Phytochemistry 29, 668 (1990)]. El mismo está presente también en *Salvia triloba* y *Salvia sclarea*.

Puede utilizarse cualquier cantidad relativa adecuada del al menos un compuesto basado en dieno y uno o más compuestos estabilizadores suplementarios opcionales. Por ejemplo, en ciertas realizaciones preferidas la ratio en peso del o los compuestos basados en dieno a otro u otros compuestos estabilizadores está comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 1:99 a aproximadamente 100:0. En realizaciones más preferidas, la ratio en peso del o los compuestos basados en dieno a los estabilizadores opcionales es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1, más preferiblemente desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:1, y más preferiblemente todavía aproximadamente 1:1.

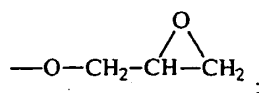
Estabilizadores de terpenos preferidos se describen en U.S.2008/0157022 A1.

Cualquiera de una diversidad de compuestos fenólicos y/o epóxidos es adecuado también para utilización como estabilizadores en las presentes composiciones. Si bien los solicitantes no desean quedar limitados por o a ninguna teoría de operación, se cree que los presentes fenoles actúan como eliminadores de radicales en las composiciones CF_3I y tienden por tanto a aumentar la estabilidad de tales composiciones. Como se utiliza en esta memoria, el término "compuesto fenólico" se refiere en general a cualquier fenol sustituido o insustituido. Ejemplos de compuestos fenólicos adecuados incluyen fenoles que comprenden uno o más grupos sustituyentes alifáticos cíclicos, de cadena lineal, o ramificados sustituidos o insustituidos, tales como, monofenoles alquilados que incluyen: 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol; y tocoferol; hidroquinona e hidroquinonas alquiladas que incluyen: t-butil hidroquinona; otros derivados de hidroquinona; tiobifenil-éteres hidroxilados que incluyen: 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); y 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol); alquiliden-bisfenoles que incluyen: 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol); derivados de 2,2'- o 4,4'-bifenildioles; 2,2'-metilenobis(4-etil-6-terc-butilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-butilidenobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-isopropilidenobis(2,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenobis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,2'- o 4,4'-bifenildioles que incluyen 2,2'-metilenobis(4-etil-6-terc-butilfenol), hidroxi-tolueno butilado (BHT), bisfenoles que comprenden heteroátomos que incluyen: 2,6-di-terc- α -dimetilamino-p-cresol; y 4,4'-tiobis(6-terc-butil-m-cresol); acilaminofenoles; 2,6-di-terc-butil-4(N,N'-dimetilaminometilfenol); sulfuros que incluyen: sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butilbencilo); y sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo); así como absorbedores UV y fotoestabilizadores fenólicos. Ciertos fenoles preferidos incluyen monofenoles alquilados tales como tocoferol, BHT, e hidroquinonas. Ciertos fenoles particularmente preferidos incluyen tocoferol. La mayoría de los fenoles están disponibles comercialmente. En las presentes composiciones pueden utilizarse un solo compuesto fenólico y/o mezclas de dos o más fenoles. Cualesquiera de una diversidad de epóxidos son adecuados para utilización en las composiciones de la presente invención. Si bien los solicitantes no desean quedar ligados por o a ninguna teoría de operación, se cree que los epóxidos de la presente invención actúan como eliminadores de ácidos, particularmente en composiciones que contienen compuestos de yodocarbono tales como CF_3I y tienden por tanto a aumentar la estabilidad de tales composiciones. En las presentes composiciones puede utilizarse un solo epóxido aromático y/o mezclas de dos o más epóxidos aromáticos.

Ejemplos de epóxidos aromáticos adecuados incluyen los definidos por la fórmula I siguiente:



en donde: R es hidrógeno, hidroxilo, alquilo, fluoroalquilo, arilo, fluoroarilo, o



y

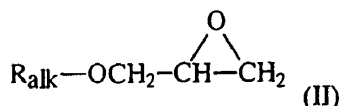
Ar es un resto fenileno o naftileno sustituido o insustituido. Ciertos epóxidos aromáticos de fórmula I preferidos incluyen aquéllos en los que Ar es fenileno o fenileno sustituido con uno o más sustituyentes que incluyen alquilos, alquienilos, alquinilos, arilos, alquilarilos, halógenos, alquilos halogenados, alquienilos halogenados, alquinilos halogenados, arilos halogenados, alquilarilos halogenados, hidroxilos, y restos heteroatómicos. Ejemplos de compuestos adecuados de fórmula I en la cual Ar es un fenileno insustituido o sustituido incluyen butilfenilglicidil-éter; pentilfenilglicidil-éter; hexilfenilglicidil-éter; heptilfenilglicidil-éter; octilfenilglicidil-éter; nonilfenilglicidil-éter; decilfenilglicidil-éter; glicidil-metil-fenil-éter; 1,4-diglicidil-fenil-diéter; 4-metoxifenil-glicidil-éter; y derivados de los mismos.

Ciertos otros epóxidos aromáticos de fórmula I preferidos incluyen aquéllos en los cuales Ar es naftileno o naftileno sustituido con uno o más sustituyentes que incluyen alquilos, alquienilos, alquinilos, arilos, alquilarilos, halógenos, alquilos halogenados, alquienilos halogenados, alquinilos halogenados, arilos halogenados, arilalquilos halogenados, hidroxilos, y restos heteroatómicos. Ejemplos de compuestos adecuados de fórmula I en la cual Ar es un naftileno insustituido o sustituido incluyen naftil-glicidil-éter; 1,4-diglicidil-naftil-diéter; y derivados de los mismos.

Ejemplos de otros epóxidos aromáticos adecuados incluyen bisoxiranos, tales como 2,2'[[[5-heptadecafluorooctil]1,3fenileno]bis[[2,2,2trifluorometil]etilideno]oximetileno]-bisoxirano.

En ciertas realizaciones preferidas, los epóxidos aromáticos para utilización en la presente invención comprenden un epóxido de fórmula I en la cual Ar es fenileno, fenileno sustituido, naftileno, o naftileno sustituido. Más preferiblemente, los epóxidos aromáticos comprenden un epóxido de fórmula I en la cual Ar es fenileno o fenileno sustituido. Ejemplos de ciertos epóxidos aromáticos más preferidos incluyen butilfenil-glicidil-éster.

Cualquiera de una diversidad de epóxidos de alquilo y/o alquienilo son adecuados para utilización en las presentes composiciones. Ejemplos de epóxidos de alquilo y alquienilo adecuados incluyen los de fórmula II:



en donde R_{alk} es un grupo alquilo o alquienilo sustituido o insustituido. Ciertos epóxidos de fórmula II preferidos comprenden compuestos epóxidos de alquilo en los cuales R_{alk} es un grupo alquilo, que tiene desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, más preferiblemente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y en los cuales el alquilo puede estar insustituido o sustituido adicionalmente con uno o más sustituyentes que incluyen alquilos, alquienilos, alquinilos, arilos, alquilarilos, halógenos, alquilos halogenados, alquienilos halogenados, alquinilos halogenados, arilos halogenados, arilalquilos halogenados, hidroxilos, y restos heteroatómicos. Ejemplos de tales epóxidos de alquilo preferidos de fórmula II incluyen n-butil-glicidil-éter, isobutil-glicidil-éter, y hexanodiol-diglicidil-éter, así como epóxidos de alquilo fluorados y perfluorados. Ciertos epóxidos de alquilo más preferidos comprenden hexanodiol-diglicidil-éter.

Ciertos otros epóxidos de fórmula II preferidos comprenden compuestos epóxidos de alquienilo en los cuales R_{alk} es un grupo alquienilo, que tiene desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, de modo más preferible desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y en los cuales el alquienilo puede estar insustituido o sustituido adicionalmente con uno o más sustituyentes que incluyen alquilos, alquienilos, alquinilos, arilos, alquilarilos, halógenos, alquilos halogenados, alquienilos halogenados, alquinilos halogenados, arilos halogenados, arilalquilos halogenados, hidroxilos, y restos heteroatómicos. Ejemplos de tales epóxidos de alquienilo de fórmula II preferidos incluyen alil-glicidil-éter, y epóxidos de alquienilo fluorados y perfluorados. Epóxidos de alquienilo más preferidos incluyen alil-glicidil-éter. En las presentes composiciones puede utilizarse un solo epóxido de alquilo o epóxido de alquienilo y/o combinaciones de dos o más de ellos.

En ciertas otras realizaciones preferidas, el epóxido de alquilo para utilización como eliminador de ácido en la presente composición comprende polipropilenglicol-diglicidil-éter. Ejemplos de polipropilenglicol-diglicidil-éter adecuados para utilización en la presente invención incluyen el éter disponible comercialmente de SACHEM, Europa.

Adicionalmente, en ciertas realizaciones, el epóxido para utilización en la presente invención comprende combinaciones de dos o más sustituyentes aromático, alquilo, y/o alquienilo. A tales epóxidos se hace referencia generalmente como "epóxidos multisustituidos".

Con arreglo a ciertas realizaciones preferidas, el estabilizador para utilización en la presente invención comprende uno o más compuestos basados en dieno, preferiblemente un terpeno y/o un compuesto basado en terpenos. En ciertas realizaciones, el estabilizador comprende tal o tales compuestos basados en dieno en combinación con al menos un compuesto de fosfito, y/o al menos un compuesto fenólico y/o al menos un epóxido aromático, de alquilo o de alquienilo. Ejemplos de combinaciones adecuadas de fenoles y epóxidos incluyen estabilizadores que comprenden: tocoferol y alil-glicidil-éter, BHT y glicidil-butil-éter. Ciertas combinaciones particularmente preferidas

incluyen estabilizadores que comprenden: tocoferol y alil-glicidil-éter. En ciertas realizaciones, los estabilizadores preferidos comprenden al menos un compuesto basado en dieno en combinación con al menos un compuesto de fosfito.

5 En los estabilizadores preferidos puede utilizarse cualquier cantidad relativa adecuada del al menos un compuesto fenólico y el al menos un epóxido aromático, de alquilo, o de alqueno. Por ejemplo, la ratio en peso de compuesto o compuestos fenólicos a epóxido o epóxidos de alquilo aromáticos o fluorados puede variar desde aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1. En ciertas realizaciones preferidas, la ratio en peso de compuesto o compuestos fenólicos a epóxido o epóxidos aromáticos, de alquilo, de alqueno, multisustituídos, o de alquilo fluorado es desde
10 aproximadamente 30 a aproximadamente 1, de modo más preferible desde aproximadamente 7 a aproximadamente 1, de modo más preferible desde aproximadamente 2 a aproximadamente 1, y de modo todavía más preferible aproximadamente 1:1.

En las composiciones de la presente invención puede utilizarse cualquier cantidad adecuada de estabilizador. Como
15 se utiliza en esta memoria, el término "cantidad estabilizadora eficaz" se refiere a una cantidad de estabilizador de la presente invención que, cuando se añade a una composición que comprende trifluoroyodometano, da como resultado una composición estabilizada en la cual el trifluoroyodometano contenido en ella se degrada más lentamente y/o en menor grado con relación a la composición original, en las mismas o similares condiciones. En ciertas realizaciones preferidas, una "cantidad estabilizadora eficaz" de estabilizador comprende una cantidad que,
20 cuando se añade a una composición que comprende el compuesto degradable, tal como el yodocarbono trifluoroyodometano, da como resultado una composición estabilizada en la cual el compuesto degradable se degrada más lentamente y/o en menor grado con relación a la composición original en las condiciones de al menos uno o ambos, de los ensayos estándar SAE J1662 (publicado en junio de 1993) y/o ASHRAE 97-1983R. En ciertas realizaciones más preferidas, una "cantidad estabilizadora eficaz" de estabilizador comprende una cantidad que,
25 cuando se añade a una composición que comprende trifluoroyodometano, da como resultado una composición que tiene una estabilidad que es al menos tan buena como, si no mejor, que la estabilidad de una composición comparable que comprende diclorodifluorometano (R-12) en aceite mineral, según al menos uno de los ensayos estándar SAE J1662 (publicado en junio de 1993) y/o ASHRAE 97-1983R. Ciertas cantidades eficaces preferidas de estabilizador para utilización en la presente invención comprenden desde aproximadamente 0,001 a
30 aproximadamente 10, más preferiblemente desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5, más preferiblemente todavía desde aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4 por ciento en peso, y todavía más preferiblemente desde aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1 por ciento en peso basado en el peso total de trifluoroyodometano en la composición de la presente invención.

En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención comprenden adicionalmente un
35 lubricante. En las composiciones de la presente invención se puede utilizar cualquiera de una diversidad de lubricantes convencionales y no convencionales. Un requerimiento importante para el lubricante es que, cuando se utiliza en un sistema de refrigeración, tiene que haber suficiente retorno de lubricante al compresor del sistema a fin de que el compresor esté lubricado. Así pues, la idoneidad de un lubricante para cualquier sistema dado está determinada en parte por las características refrigerantes/lubricantes, y en parte por las características del sistema en el que se pretende utilizar aquél. Ejemplos de lubricantes adecuados, que son por lo general los utilizados comúnmente en maquinaria de refrigeración que utiliza o está diseñada para utilizar fluidos refrigerantes de
40 hidrofluorocarbonos (HFC), fluidos refrigerantes de clorofluorocarbonos y fluidos refrigerantes de hidrofluorocarbonos, incluyen aceite mineral, aceite de silicona, polialquilbencenos (designados a veces como PABs), poliol-ésteres (designados a veces como POEs), polialquilen-glicoles (designados a veces como PAGs), polialquilen-glicol-ésteres (designados a veces como ésteres PAG), polivinil-ésteres (designados a veces como PVEs), poli(alfa-olefinas) (designadas a veces como PAOs), y aceites halocarbonados, particularmente poli(clorotrifluoroetileno). Un aceite mineral, que comprende aceite de parafina o aceite nafténico, está disponible comercialmente. Aceites minerales disponibles comercialmente incluyen Witco LP 250 (marca comercial registrada)
50 de Witco, Zerol 300 (marca comercial registrada) de Shrieve Chemical, Sunisco 3GS de Witco, y Calumet R015 de Calumet. Lubricantes de polialquil-benceno disponibles comercialmente incluyen Zerol 150 (marca comercial registrada). Ésteres disponibles comercialmente incluyen dipelargonato de neopentil-glicol, que está disponible como Emery 2917 (marca comercial registrada) y Hatcol 2370 (marca comercial registrada). PAGs disponibles comercialmente incluyen el Aceite de Compresores de Refrigeración Motorcraft PAG, disponible de Ford, estando disponibles productos similares de Dow. PAOs disponibles comercialmente incluyen CP-4600 de CPI Engineering. PVEs disponibles comercialmente están disponibles de Idemitsu Kosan. Ésteres PAG disponibles comercialmente están disponibles de Chrysler. Otros ésteres útiles incluyen ésteres fosfato, ésteres de ácidos dibásicos, y fluoroésteres.

Para sistemas de refrigeración que utilizan o están diseñados para utilizar HFCs, generalmente se prefiere utilizar
60 como lubricantes PAGs, ésteres PAG, PVEs, y POEs, particularmente para sistemas que comprenden refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire (especialmente para acondicionamiento de aire de automóviles y bombas de calor. Para sistemas de refrigeración que utilizan o están diseñados para utilizar CFCs o HCFCs, se prefiere generalmente utilizar como lubricantes aceite mineral o PAB. En ciertas realizaciones preferidas, los lubricantes de esta invención son compuestos orgánicos que están constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno con cierta ratio de oxígeno a carbono y se incluyen para proporcionar, en combinación con las cantidades utilizadas,
65

solubilidad y/o miscibilidad eficaces, con el fluido refrigerante a fin de asegurar un retorno suficiente del lubricante al compresor. Esta solubilidad o miscibilidad existe preferiblemente a al menos una temperatura que va desde aproximadamente -30°C a 70°C.

Los PAGs y ésteres PAG son muy preferidos en ciertas realizaciones dado que los mismos se encuentran en utilización actualmente en aplicaciones particulares tales como sistemas de acondicionamiento de aire de equipo móvil original. Los poliol-ésteres son muy preferidos en ciertas otras realizaciones dado que los mismos se utilizan actualmente en aplicaciones no móviles particulares tales como acondicionamiento de aire y refrigeración residencial, comercial, e industrial. Por supuesto, pueden utilizarse diferentes mezclas de tipos de lubricantes diferentes.

Las presentes composiciones tienen utilidad en una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo, se incluyen en la presente invención métodos y composiciones relativas a aplicaciones de transmisión de calor, aplicaciones de agentes espumantes y agentes de soplado, aplicaciones de propelentes, aplicaciones de composiciones pulverizables, agentes de esterilización, y otras, que comprenden las presentes composiciones de tipo azeotrópico.

Las composiciones de transmisión de calor de la presente invención son generalmente adaptables para utilización en aplicaciones de transmisión de calor, es decir, como medio de calentamiento y/o refrigeración. Aunque se contempla que las composiciones de la presente invención pueden incluir la presente composición de tipo azeotrópico en combinación con uno o más compuestos o combinaciones de compuestos distintos en muy diversas cantidades, se prefiere generalmente que las composiciones de transmisión de calor de la presente invención, con inclusión de composiciones de refrigeración, estén constituidas esencialmente por, y en algunas realizaciones estén constituidas exclusivamente por las presentes composiciones de tipo azeotrópico.

Las composiciones de transmisión de calor de la presente invención pueden utilizarse en cualquiera de una gran diversidad de sistemas de refrigeración tales como los que incluyen acondicionamiento de aire (con inclusión de sistemas de acondicionamiento de aire tanto estacionarios como móviles), refrigeración, y sistemas de bomba de calor. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención se utilizan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para utilización con un refrigerante HFC tal como, por ejemplo, HFC-134a, o un refrigerante HGFG, tal como, por ejemplo, HGFG-22. Las composiciones preferidas de la presente invención tienden a exhibir muchas de las características deseables de HFC-134a y otros fluidos refrigerantes HFC, que incluyen un GWP que es tan bajo como, o menor que el de los fluidos refrigerantes HFC convencionales y que tienen una capacidad que es tan alta como o mayor que la de tales fluidos refrigerantes y una capacidad que es sustancialmente similar a o coincide sustancialmente, y preferiblemente es tan alta como o mayor que la de tales fluidos refrigerantes. En particular, los solicitantes han descubierto que las presentes composiciones tienden a exhibir potenciales de calentamiento global ("GWPs") relativamente bajos, con preferencia menores que aproximadamente 1000, más preferiblemente menores que aproximadamente 500, y más preferiblemente todavía menores que aproximadamente 150. Adicionalmente, la naturaleza de punto de ebullición relativamente constante de las composiciones de la presente invención hace que éstas sean aún más deseables que ciertos HFCs convencionales, tales como R-404A o combinaciones de HFC-32, HFC-125 y HFC-134a (la combinación HFC-32:HFC-125:HFC-134a en una ratio en peso aproximada 23:25:52 se conoce como R-407C), para utilización como fluidos refrigerantes en muchas aplicaciones. Las composiciones de transmisión de calor de la presente invención son particularmente preferidas como sustitutivos para HFC-134, HFC-152a, HFC-22, R-12 y R-500.

En ciertas otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones se utilizan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para utilización con un refrigerante CFC. Las composiciones de refrigeración preferidas de la presente invención pueden utilizarse en sistemas de refrigeración que contienen un lubricante utilizado convencionalmente con fluidos refrigerantes CFC, tales como aceites minerales, polialquilbencenos, y aceites de polialquilen-glicol, o pueden utilizarse con otros lubricantes utilizados tradicionalmente con fluidos refrigerantes HFC. Como se utiliza en esta memoria, el término "sistema de refrigeración" se define generalmente a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de un sistema o aparato de este tipo, que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, congeladores (con inclusión de congeladores que utilizan compresores centrífugos), sistemas de refrigeración de transporte, y sistemas de refrigeración comerciales.

Muchos sistemas de refrigeración insistentes están adaptados actualmente para utilización en conexión con fluidos refrigerantes existentes, y se cree que las composiciones de la presente invención son adaptables para utilización en muchos de tales sistemas, sea con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones de la presente invención pueden proporcionar una ventaja como sustitutivo en sistemas más pequeños basados actualmente en ciertos fluidos refrigerantes, por ejemplo aquéllos que requieren una pequeña capacidad de refrigeración y que imponen por tanto desplazamientos relativos pequeños del compresor. Adicionalmente, en realizaciones en las que se desea utilizar una composición de refrigeración de la presente invención de menor capacidad, por ejemplo por razones de eficiencia, para reemplazar un fluido refrigerante de mayor capacidad, tales realizaciones de las presentes composiciones proporcionan una ventaja potencial. Así, en ciertas realizaciones se prefiere utilizar composiciones de la presente invención, particularmente composiciones que comprenden una

proporción sustancial de, y en algunas realizaciones están constituidas esencialmente por las presentes composiciones de tipo azeotrópico, como sustitución de fluidos refrigerantes existentes, tales como: HFC-134a; CFC-12; HCFC-22; HFC-152a; combinaciones de pentafluoroetano (HFC-125), trifluoroetano (HFC-143a) y tetrafluoroetano (HFC-134a) (la combinación HFC-125:HFC-143a:HFC-134a en ratio en peso aproximada 44:52:4 se conoce como R-404A); combinaciones de HFC-32, HFC-125 y HFC-134a (la combinación HFC-32:HFC-125:HFC-134a en ratio aproximada en peso 23:25:52 se conoce como R-407C); combinaciones de fluoruro de metileno (HFC-32) y pentafluoroetano (HFC-125) (la combinación HFC-32:HFC-125 en ratio en peso aproximada 50:50 se conoce como R-410A); la combinación de CFC-12 y 1,1-difluoroetano (HFC-152a) (la combinación CFC-12:HFC-152a en una ratio en peso 73,8:26,2 se conoce como R-500); y combinaciones de HFC-125 y HFC-143a (la combinación HFC-125:HFC-143a en ratio en peso aproximada 50:50 se conoce como R-507A). En ciertas realizaciones puede ser también beneficioso utilizar las presentes composiciones en conexión con el sustitución de fluidos refrigerantes formados por la combinación HFC-32:HFC-125:HFC-134a en relación en peso aproximada 20:40:40, que se conoce como R-407A, o en relación en peso aproximada 15:15:70, que se conoce como R-407D. Se cree que las presentes composiciones son adecuadas también como sustitutivos de las composiciones arriba indicadas en otras aplicaciones, tales como aerosoles y agentes de soplado.

En ciertas aplicaciones, los fluidos refrigerantes de la presente invención permiten potencialmente la utilización beneficioso de compresores de mayor desplazamiento, dando así como resultado una mejor eficiencia energética que otros fluidos refrigerantes, tales como HFC-134a. Por tanto, las composiciones de refrigeración de la presente invención proporcionan la posibilidad de lograr una ventaja competitiva sobre base energética para aplicaciones de sustitución de fluidos refrigerantes.

Se contempla que las composiciones de la presente invención son ventajosas también (sea en sistemas originales o cuando se utilizan como sustitución de fluidos refrigerantes tales como CFC-12, HCFC-22, HFC-134a, HFC-152a, R-500 y R-507A), en congeladores utilizados típicamente en conexión con sistemas comerciales de acondicionamiento de aire y refrigeración. En algunas de tales realizaciones se prefiere incluir en las presentes composiciones desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30% de un supresor de inflamabilidad suplementario, y en ciertos casos más preferiblemente 0,5% a aproximadamente 15 por ciento en peso, y todavía más preferiblemente desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% sobre una base de peso. En relación con esto, debe indicarse que algunos de los componentes de HFO-1234 y/o HFO-1225 de las presentes composiciones pueden actuar en ciertas realizaciones como supresores de la inflamabilidad con respecto a otros componentes de la composición. Así, componentes de distintos de HFO-123 y HFO-1225 que tienen funcionalidad supresora de la inflamabilidad en la composición se designarán a veces en esta memoria como supresores de la inflamabilidad suplementarios.

En ciertas realizaciones, pueden incluirse fluidos co-refrigerantes, que incluyen por ejemplo HFCs, HCFCs y CFCs en las composiciones de transmisión de calor de la presente invención, con inclusión de uno o más de los siguientes, incluyendo cualquiera y la totalidad de sus isómeros:

Triclorofluorometano (CFC-11)
 Diclorodifluorometano (CFC-12)
 Difluorometano (HFC-32)
 Pentafluoroetano (HFC-125)
 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)
 1,1,1,3,3,3-Pentafluoropropano (HFC-245fa)
 1,1,1,3,3,3-Pentafluorobutano (HFC-365mfc)
 Agua
 CO₂.

La cantidad relativa de cualquiera de los componentes arriba indicados, así como cualesquiera componentes adicionales que puedan incluirse en las presentes composiciones, puede incorporarse en la presente composición en cantidades que dependen de la aplicación particular de la composición, y se considera que la totalidad de dichas cantidades relativas están dentro del alcance de la invención, preferiblemente con tal que dichos componentes no anulen la naturaleza de tipo azeotrópico de los HFO-1234 y HFO-1225 descritos en esta memoria.

Los presentes métodos, sistemas y composiciones son por tanto adaptables para utilización en conexión con sistemas y dispositivos de acondicionamiento de aire de automóviles, sistemas y dispositivos de refrigeración comerciales, congeladores (con inclusión de sistemas que utilizan compresores centrífugos), frigoríficos y congeladores residenciales, sistemas generales de acondicionamiento de aire y bombas de calor.

En la presente invención se puede utilizar cualquiera de una amplia gama de métodos para introducción de las presentes composiciones de refrigeración en un sistema de refrigeración. Por ejemplo, un método comprende conectar un depósito de fluido refrigerante al lado de baja presión de un sistema de refrigeración y poner en funcionamiento el compresor del sistema de refrigeración para introducir por aspiración el fluido refrigerante en el sistema. En tales realizaciones, el depósito del fluido refrigerante puede estar dispuesto sobre una balanza a fin de que pueda controlarse la cantidad de la composición de refrigeración que entra en el sistema. Cuando se ha introducido en el sistema una cantidad deseada de la composición de refrigeración, se interrumpe la carga. Alternativamente, está disponible comercialmente una amplia gama de herramientas de carga, conocidas por los expertos en la técnica. De acuerdo con ello, a la vista de la descripción anterior, los expertos en la técnica podrán introducir fácilmente las composiciones de refrigeración de la presente invención en los sistemas de refrigeración conforme a la presente invención sin experimentación excesiva.

De acuerdo con ciertas otras realizaciones, la presente invención proporciona sistemas de refrigeración que comprenden un fluido refrigerante de la presente invención y métodos de producción de calentamiento o enfriamiento por condensación y/o evaporación de una composición de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos para enfriamiento, con inclusión del enfriamiento de otro fluido, sea directa o indirectamente o de un cuerpo directa o indirectamente, comprenden condensar una composición de refrigeración que comprende una composición de tipo azeotrópico de la presente invención y evaporar después de ello dicha composición de refrigeración en las proximidades del artículo a enfriar. Como se utiliza en esta memoria, debe entenderse que el término "cuerpo" se refiere no sólo a objetos inanimados sino también a tejido vivo, con inclusión de tejido animal en general y tejido humano en particular. Por ejemplo, ciertos aspectos de la presente invención implican la aplicación de la presente composición a tejido humano para uno o más propósitos terapéuticos, tales como una técnica de alivio del dolor, como anestésico preparatorio, o como parte de una terapia que implique reducción de la temperatura del cuerpo a tratar. En ciertas realizaciones, la aplicación al cuerpo comprende proporcionar las presentes composiciones en forma líquida a presión, preferiblemente en un recipiente presurizado que esté provisto de una válvula y/o tobera de descarga de una sola vía, y liberar el líquido del recipiente presurizado por pulverización u otro modo de aplicación de la composición al cuerpo. A medida que se evapora el líquido de la superficie que se pulveriza, se enfría dicha superficie.

Ciertos métodos preferidos para calentamiento de un fluido o cuerpo comprenden condensar una composición de refrigeración que comprende una composición de tipo azeotrópico de la presente invención en las proximidades del fluido o cuerpo a calentar, y evaporar después de ello dicha composición de refrigeración. A la vista de la descripción dada en esta memoria, los expertos en la técnica serán fácilmente capaces de calentar y enfriar artículos conforme a la presente invención sin experimentación excesiva.

Los solicitantes han encontrado que en los sistemas de la presente invención, muchos de los parámetros importantes de eficiencia del sistema de refrigeración están relativamente próximos a los parámetros para R-134a. Dado que muchos sistemas de refrigeración existentes han sido diseñados para R-134a, o para otros fluidos refrigerantes con propiedades similares a R-134a, los expertos en la técnica apreciarán que la ventaja sustancial de un fluido refrigerante de GWP bajo y/o de bajo agotamiento del ozono que puede utilizarse como sustituto de R-134a o fluidos refrigerantes similares con modificaciones relativamente mínimas del sistema. Se contempla que, en ciertas realizaciones, la presente invención proporciona métodos de retroadaptación que comprenden reemplazar el fluido refrigerante en un sistema existente con una composición de la presente invención, sin modificación sustancial del sistema. En ciertas realizaciones preferidas, el paso de sustitución es una sustitución directa en el sentido de que no se requiere rediseño sustancial alguno del sistema y no precisa ser reemplazada pieza principal alguna del equipo a fin de acomodar el fluido refrigerante de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden una sustitución directa en la cual la capacidad del sistema es al menos aproximadamente 70 %, con preferencia al menos aproximadamente 85 %, y más preferiblemente todavía al menos aproximadamente 90 % de la capacidad del sistema antes de la sustitución. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden una sustitución directa en la cual la presión de aspiración y/o la presión de descarga del sistema, y todavía más preferiblemente ambas, es/son al menos aproximadamente 70 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 90 % y todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 95 % de la capacidad del sistema antes de la sustitución. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden una sustitución directa en la cual el flujo másico de sistema es al menos aproximadamente 80 %, y todavía más preferiblemente al menos 90 % de la capacidad del sistema antes de la sustitución.

En otra realización, las composiciones de tipo azeotrópico de esta invención pueden utilizarse como propelentes en composiciones pulverizables, sea solas o en combinación con propelentes conocidos. La composición propelente comprende, más preferiblemente está constituida esencialmente por, y todavía más preferiblemente está constituida exclusivamente por las composiciones de tipo azeotrópico de la invención. El ingrediente activo a pulverizar junto con ingredientes inertes, disolventes, y otros materiales puede estar presente también en la mezcla pulverizable.

Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol. Materiales activos adecuados a pulverizar incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes, pulverizaciones para el cabello, disolventes de limpieza, y lubricantes, así como materiales medicinales tales como medicaciones anti-asma. El término materiales medicinales se utiliza en esta memoria en su sentido más amplio para incluir cualquiera y la totalidad de los materiales que son, o al menos se cree que son, eficaces en conexión con tratamientos terapéuticos, diagnósticos, de alivio del dolor, y similares, y como tales podrían incluirse por ejemplo fármacos y sustancias biológicamente activas.

Todavía otra realización de la presente invención se refiere a un agente de soplado que comprende una o más composiciones de tipo azeotrópico de la invención. En general, el agente de soplado puede incluir las composiciones de tipo azeotrópico de la presente invención en cantidades muy diversas. Sin embargo, generalmente se prefiere que los agentes de soplado estén contenidos en las presentes composiciones de tipo azeotrópico en cantidades de al menos aproximadamente 5 por ciento en peso, y todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 15 por ciento en peso, del agente de soplado. En ciertas realizaciones preferidas, el agente de soplado constituye al menos aproximadamente 50 por ciento en peso de las presentes composiciones de tipo azeotrópico, y en ciertas realizaciones el agente de soplado constituye esencialmente la presente composición de tipo azeotrópico. En ciertas realizaciones preferidas, el agente de soplado incluye, además de las presentes composiciones, uno más agentes de co-soplado, cargas, modificadores de la presión de vapor, supresores de la llama, estabilizadores y adyuvantes.

En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones espumables. Las composiciones espumables de la presente invención incluyen generalmente uno o más componentes capaces de formar espuma que tienen una estructura generalmente alveolar y un agente de soplado de acuerdo con la presente invención. En ciertas realizaciones, los uno o más componentes comprenden una composición termoendurecible capaz de formar espuma y/o composiciones espumables. Ejemplos de composiciones termoendurecibles incluyen composiciones de espuma de poliuretano y polisocianurato, así como composiciones de espuma fenólicas. En tales realizaciones de espuma termoendurecibles, se incluyen una o más de las presentes composiciones como o parte de un agente de soplado en una composición espumable, o como una parte de una composición espumable de dos o más partes, que incluye preferiblemente uno o más de los componentes capaces de reaccionar y/o formar espuma, en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura alveolar. En ciertas otras realizaciones, los uno o más componentes comprenden materiales termoplásticos, particularmente polímeros y/o resinas termoplásticos. Ejemplos de componentes de espuma termoplásticos incluyen poliolefinas, tales como poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP) y poli(tereftalato de etileno) (PET), y espumas formadas a partir de ellas, con preferencia espumas de baja densidad. En ciertas realizaciones, la composición espumable termoplástica es una composición extrudible.

Los expertos en la técnica apreciarán, especialmente a la vista de la descripción contenida en esta memoria, que el orden y el modo en el que el agente de soplado de la presente invención se forma y/o se añade a la composición espumable no afecta generalmente a la operatividad de la presente invención. Por ejemplo, en el caso de las espumas extrudibles, es posible que los diversos componentes del agente de soplado, e incluso los componentes de la presente composición, no se mezclen con anterioridad a la introducción en el equipo de extrusión, o incluso que los componentes no se añadan en el mismo lugar al equipo de extrusión. Así, en ciertas realizaciones puede ser deseable introducir uno o más componentes del agente de soplado en una primera localización del extrusor, que se encuentra aguas arriba del sitio de adición de uno o más componentes distintos del agente de soplado, con la expectativa de que los componentes se reunirán en el extrusor y/o operarán más eficazmente de esta manera. Sin embargo, en ciertas realizaciones, dos o más componentes del agente de soplado se combinan con anterioridad y se introducen juntos en la composición espumable, sea directamente o como parte de una premezcla que se añade posteriormente a otras partes de la composición espumable.

La invención se refiere también a una espuma, y preferiblemente una espuma de celdillas cerradas, preparada a partir de una formulación de espuma de polímero que contiene una composición de la invención, preferiblemente como parte del agente de soplado.

En ciertas realizaciones preferidas, pueden incorporarse también en las composiciones de agente de soplado de la presente invención agentes dispersantes, estabilizadores de las celdillas, surfactantes y otros aditivos. Los surfactantes se añaden, opcional pero preferiblemente, para servir como estabilizadores de las celdillas. Algunos materiales representativos se venden bajo los nombres de DC-193, B-8404, y L-5340 que son, generalmente, copolímeros de bloques polisiloxano-polioxialquileño tales como los descritos en las patentes U.S. Núms. 2,834,748, 2,917,480, y 2,846,458. Otros aditivos opcionales para la mezcla de agentes de soplado pueden incluir retardantes o supresores de la llama tales como fosfato de tri(2-cloroetilo), fosfato de tri(2-cloropropilo), fosfato de tri(2,3-dibromopropilo), fosfato de tri(1,3-dicloropropilo), fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio y cloruros de polivinilo.

Cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en "Polyurethanes Chemistry and Technology," volúmenes I y II, Saunders y Frisch, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, NY, pueden utilizarse o adaptarse para utilización de acuerdo con las realizaciones de espuma de la presente invención.

Otros usos de las presentes composiciones de tipo azeotrópico incluyen la utilización como disolventes y agentes de limpieza. Los expertos en la técnica podrán adaptar fácilmente las presentes composiciones para utilización en tales aplicaciones sin experimentación excesiva.

5 Ejemplo

La invención se ilustra adicionalmente en el ejemplo siguiente, que tiene por objeto ser ilustrativo, pero no limitante en modo alguno.

10 Ejemplo 1

Se utilizó un ebulómetro constituido por un tubo con camisa de vacío provisto de un condensador superior que estaba equipado adicionalmente con un termómetro de cuarzo K96S4771. Se cargaron aproximadamente 17 g de HFO-1234yf en el ebulómetro y se añadió luego HFO-1225yeZ en pequeños incrementos medidos. Se observó una disminución de temperatura al añadir HFO-1225yeZ a HFO-1234yf, lo que indicaba la formación de un azeótropo binario de punto de ebullición mínimo. Desde más de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 por ciento en peso de HFO-1225yeZ, el punto de ebullición de la composición cambiaba aproximadamente en 3°C o menos. Se estudiaron las mezclas binarias que se muestran en la Tabla 1 y el punto de ebullición de las composiciones cambiaba en aproximadamente 3°C o menos. Las composiciones exhibían propiedades azeotrópicas y/o de tipo azeotrópico a lo largo de este intervalo.

Tabla 1

Composiciones HFO-1234yf/HFO-1225yeZ a 97,91 kPa absolutos (14,2 psia)		
por ciento en peso HFO-1234yf	por ciento en peso HFO-1225yeZ	Temperatura (°C)
100,00	0,00	-28,863
96,57	3,43	-29,108
93,58	6,42	-28,765
88,25	11,75	-28,588
80,94	19,06	-28,372
73,76	26,24	-27,989
66,59	33,41	-27,684
55,74	44,26	-26,803
50,50	49,50	-26,214
47,40	52,60	-25,870

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tipo azeotrópico que comprende cantidades eficaces de HFO-1234yf y HFO-1225yeZ.
2. La composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 1, que está constituida esencialmente por cantidades eficaces de HFO-1234yf y HFO-1225yeZ.
3. La composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 2 que está constituida esencialmente por desde 50 a menos de 100 por ciento en peso de HFO-1234yf y desde más de cero a 50 por ciento en peso de HFO-1225yeZ.
4. La composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 2 que está constituida esencialmente por desde 65 a menos de 100 por ciento en peso de HFO-1234yf y desde más de cero a 35 por ciento en peso de HFO-1225yeZ.
5. La composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 2 que está constituida esencialmente por desde 85 a menos de 100 por ciento en peso de HFO-1234yf y desde más de cero a 15 por ciento en peso de HFO-1225yeZ.
6. La composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 2 que está constituida esencialmente por desde 93 a menos de 100 por ciento en peso de HFO-1234yf y desde más de cero a 7 por ciento en peso de HFO-1225yeZ.
7. La composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que tiene un punto de ebullición de -26 °C a -30°C a una presión de aproximadamente 97,9 kPa absolutos (14,2 psia).
8. La composición de la reivindicación 3 que tiene un punto de ebullición de -27°C a -30°C a una presión de aproximadamente 97,9 kPa absolutos (14,2 psia).
9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 , que tiene un punto de ebullición de -28°C a -29,5°C a una presión de aproximadamente 97,9 kPa absolutos (14.2 psia).
10. Una composición que comprende la composición de la reivindicación 1 y al menos un adyuvante seleccionado del grupo constituido por lubricantes suplementarios, compatibilizadores, surfactantes, supresores de la llama suplementarios, agentes solubilizantes, agentes dispersantes, estabilizadores de celdillas, cosméticos, agentes abrillantadores, medicamentos, productos de limpieza, agentes ignífugantes, colorantes, esterilizantes químicos, estabilizadores, polioles, componentes de premezclas de polioles, y combinaciones de dos o más de éstos.
11. Una composición de transmisión de calor que comprende una composición de tipo azeotrópico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Una composición de transmisión de calor conforme a la reivindicación 11, en donde la composición comprende adicionalmente al menos un adyuvante, y en donde dicho adyuvante comprende al menos un lubricante suplementario seleccionado del grupo constituido por aceite mineral, aceite de silicona, polialquilbencenos (PABs), poliol-ésteres (POEs), polialquilenglicoles (PAGs), polialquilen-glicol-ésteres (ésteres PAG), polivinil-éteres (PVEs), poli(alfa-olefinas) (PAOs), y combinaciones de éstos.
13. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 12 en donde dicho adyuvante comprende adicionalmente al menos un compatibilizador en una cantidad que va desde 0,5 a 5 por ciento en peso.
14. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 12 en donde dicho o dichos lubricantes suplementarios están presentes juntos en una cantidad que va desde 5 a 50 por ciento en peso de la composición de transmisión de calor.
15. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 12, que comprende uno o más supresores de la llama suplementarios en una cantidad que va desde 0,5 % a 30 por ciento en peso de la composición de transmisión de calor.
16. Una composición de transmisión de calor conforme a la reivindicación 11, en donde la composición de transmisión de calor comprende al menos 50 por ciento en peso de la composición de tipo azeotrópico de la reivindicación 1 o la reivindicación 2.
17. Un sistema de refrigeración que comprende la composición de transmisión de calor de la reivindicación 11.
18. Un sistema de refrigeración de la reivindicación 17, seleccionado del grupo constituido por sistemas de acondicionamiento aire para automóviles, sistemas de acondicionamiento de aire residenciales, sistemas de acondicionamiento de aire comerciales, sistemas de refrigeración residenciales, sistemas congeladores residenciales, sistemas refrigeradores comerciales, sistemas congeladores comerciales, sistemas de

acondicionamiento de aire congeladores, sistemas de refrigeración congeladores, sistemas de bomba de calor y combinaciones de dos o más de éstos.

- 5 19. Un método de sustitución de un fluido refrigerante existente contenido en un sistema de refrigeración, que comprende retirar al menos una parte de dicho fluido refrigerante existente de dicho sistema y sustituir al menos una parte de dicho fluido refrigerante existente por introducción en dicho sistema de una composición de refrigeración que comprende la composición de tipo azeotrópico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 10 20. El método de la reivindicación 19, en donde dicho fluido refrigerante existente se selecciona del grupo constituido por HFC-134a, R-12, R-500, HFC-152a, y HFC-22 y combinaciones de éstos.
21. El método de la reivindicación 19, en donde dicho fluido refrigerante existente se selecciona del grupo constituido por HFC-134a, HFC-143a, HFC-125, HFC-32 y combinaciones de éstos.
- 15 22. El método de la reivindicación 19, en donde dicho sistema de refrigeración se selecciona del grupo constituido por sistemas de acondicionamiento de aire para automóviles, sistemas de acondicionamiento de aire residenciales, sistemas de acondicionamiento de aire comerciales, sistemas de refrigeración residenciales, sistemas congeladores residenciales, sistemas de refrigeración comerciales, sistemas congeladores comerciales, sistemas de acondicionamiento de aire congeladores, sistemas de refrigeración congeladores, sistemas de bomba de calor y
20 combinaciones de dos o más de éstos.
23. El método de la reivindicación 19, en donde dicho fluido refrigerante conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 1000.
- 25 24. Utilización de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, como composición de transmisión de calor.