

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 169**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2007 PCT/FR2007/052533**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2008 WO08084161**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2007 E 07871949 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2092037**

54 Título: **Composiciones utilizables como fluidos frigorígenos**

30 Prioridad:

**19.12.2006 FR 0655613**

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

**16.10.2018**

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**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 686 169 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 utilizables como fluidos frigorígenos

- La presente invención se refiere a composiciones aptas para ser utilizadas como fluidos frigorígenos. Tiene por objeto más especialmente composiciones, cuya contribución al efecto invernadero es muy baja, utilizables en la refrigeración y la producción de aire acondicionado.
- Los problemas planteados por las sustancias que empobrecen la capa de ozono atmosférico fueron tratados en Montreal donde se firmó el protocolo que impone una reducción de la producción y utilización de clorofluorocarburos (CFC). Este protocolo ha sido objeto de enmiendas que han impuesto el abandono de los CFC y ampliado el reglamento a otros productos, incluidos los hidroclorofluorocarbonos (HCFC).
- La industria de la refrigeración y de la producción de aire acondicionado ha invertido mucho en la sustitución de estos fluidos frigorígenos y es de este modo que los hidrofluorocarbonos (HFC) se han comercializado.
- En la industria del automóvil, los sistemas de climatización de vehículos comercializados en numerosos países han pasado de un fluido frigorígeno de clorofluorocarbono (CFC-12) al de hidrofluorocarburo (1,1,1, 2- tetrafluoroetano: HFC-134a), menos nocivo para la capa de ozono. Sin embargo, teniendo en cuenta los objetivos establecidos por el protocolo de Kyoto, el HFC-134a (GWP = 1300) se considera que tiene un alto potencial de recalentamiento. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica por un criterio, el GWP (Global Warming Potentials), que resume el potencial de recalentamiento tomando un valor de referencia 1 para el dióxido de carbono.
- La mayoría de las instalaciones frigoríficas funcionan según el principio del ciclo de compresión de vapor. Según este principio, un fluido frigorífico se evapora a baja presión, tomando calor en un primer medio ambiente. El vapor así formado es entonces comprimido por un compresor y pasa a continuación a través de un condensador en el que se transforma en estado líquido y da lugar a un desprendimiento de calor en una segunda zona circundante. El líquido así condensado circula a continuación a través de una válvula de expansión a la salida de la cual se transforma en una mezcla bifásica de líquido y vapor, que finalmente se introduce en el evaporador donde el líquido se evapora de nuevo a baja presión, lo que completa el ciclo. En un ciclo supercrítico, no hay condensación y el condensador se denomina refrigerante.
- La regulación de la válvula de expansión permite controlar el sobrecalentamiento en la entrada del compresor y optimizar el funcionamiento de la instalación.
- El rendimiento de un sistema de compresión depende de los componentes, de la arquitectura del sistema, de las condiciones de funcionamiento y del fluido. Los fluidos utilizados pueden ser sustancias puras o mezclas azeotrópicas o azeótropos. El deslizamiento de temperatura de un fluido (deslizamiento) se define como la diferencia de temperatura entre el punto de burbuja y el punto de rocío a presión constante. En los sistemas de compresión con un ciclo supercrítico, el deslizamiento de temperatura se considera como la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida del refrigerante.
- En un ciclo de compresión teórico los cambios de fase (condensación / evaporación) están a presiones constantes. Con los fluidos de un solo componente y las mezclas azeotrópicas, la condensación y la evaporación se realizan a temperaturas constantes. El deslizamiento de temperatura es entonces nulo.
- El funcionamiento de los climatizadores, de las máquinas frigoríficas y de las bombas de calor se basa en los mismos principios.
- El dióxido de carbono no es tóxico, no es inflamable y tiene un GWP muy bajo, se ha propuesto como refrigerante de los sistemas de climatización en sustitución del HFC-134a. Sin embargo, el empleo del dióxido de carbono presenta varios inconvenientes, principalmente relacionados con la presión muy alta de su aplicación como fluido frigorígeno en los aparatos y tecnologías existentes.
- La utilización de dióxido de carbono sólo en un ciclo supercrítico o en combinación con otros compuestos, tales como HFC, en un sistema frigorífico o una bomba de calor convencional puede conducir por lo tanto a bajas eficiencias energéticas inaceptables si el medio ambiente (aire, agua o agua glicolada) no presenta deslizamiento de temperatura tan grande como el fluido utilizado. La consecuencia es que la diferencia entre la temperatura media del cambio de fase de una mezcla que comprende dióxido de carbono y la temperatura media del medio circundante aumenta, causando entonces un aumento en la diferencia entre las presiones de evaporación y de enfriamiento, que tiene por consecuencia directa reducir la eficiencia energética del sistema frigorífico o de la bomba de calor. Esta eficiencia energética disminuye también después de la degradación de la eficiencia de los intercambiadores debido a la variación de la diferencia de temperatura entre el fluido frigorígeno y el entorno circundante a través del intercambiador.

El documento US 6.261.473 describe un fluido de trabajo que comprende 1,1-difluoroetano, 1,1,2,2-tetrafluoroetano, dióxido de carbono y un alquilmcaptano de fórmula  $C_nH_{2n+1}SH$  donde n es de 1 a 4. El documento US 4.448.031 describe una composición que comprende dietanolamina y dióxido de carbono.

5 El documento US 6.073.454 da a conocer la utilización de un cofluido en combinación con dióxido de carbono como refrigerante para reducir la presión operativa. Sin embargo, los rendimientos en refrigeración son insuficientes.

Ahora se han encontrado composiciones, adecuadas para ser utilizadas como fluidos frigorígenos y que tienen un bajo GWP. El GWP de las composiciones según la presente invención es preferentemente como máximo igual a 150.

10 Se describen composiciones que comprenden al menos un compuesto (A) seleccionado del grupo que consiste en hidrofluorocarburos, (hidro)fluoroolefinas, (hidro)fluoroyodocarburos e hidrocarburos, al menos un compuesto (B) seleccionado del grupo constituido por gases nobles, nitrógeno, dióxido de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono y al menos un compuesto orgánico funcionalizado (C) que tiene un punto de ebullición a la presión atmosférica superior a 60°C.

15 Se describe que el compuesto orgánico funcionalizado (C) tiene un punto de fusión a presión atmosférica inferior a -20°C y/o un punto de inflamación > 50°C. Se describe que el compuesto orgánico funcionalizado (C) tiene ventajosamente un punto de fusión a presión atmosférica inferior a -20°C y/o un punto de inflamación > 70°C.

Se describen composiciones que comprenden de 5 a 90% en peso de compuesto(s) (A), de 5 a 40% en peso de compuesto(s) (B) y de 5 a 55% en peso de compuesto(s) (C).

20 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden al menos un compuesto (A) seleccionado del grupo constituido por hidrofluorocarburos, (hidro)fluoroolefinas, (hidro)fluoroyodocarburos e hidrocarburos, al menos un compuesto (B) seleccionado del grupo constituido por gases nobles, nitrógeno, dióxido de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono y al menos un compuesto orgánico funcionalizado (C) que tiene un punto de ebullición a la presión atmosférica superior a 60°C, un punto de fusión a presión atmosférica < -20°C y/o un punto de inflamación > 50°C y preferentemente > 70°C; caracterizados porque comprenden de 5 a 90% en peso de compuesto(s) (A), de 5 a 40% en peso de compuesto(s) (B) y de 5 a 55% en peso de compuesto(s) (C).

Estas composiciones comprenden ventajosamente de 15 a 80% en peso de compuesto(s) (A), de 10 a 40% en peso de compuesto(s) (B) y de 10 a 45% en peso de compuesto(s) (C).

30 Como hidrofluorocarburos se pueden citar principalmente difluorometano, difluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,2,2-tetrafluoroetano, pentafluoroetano, pentafluoropropano, heptafluoropropano, y pentafluorobutano, Se prefieren difluoro-metano, difluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

Cuando 1,1,1,2-tetrafluoroetano está presente en la composición, representa preferiblemente como mucho el 10% del peso total.

Como (hidro)fluoroolefinas se pueden citar principalmente (hidro)fluoretilenos, (hidro)fluoropropilenos e (hidro)fluorobutilenos. Se prefieren los (hidro)fluoropropilenos.

35 Como (hidro) fluoropropilenos, se pueden citar principalmente el difluoropropileno (HFO-1252), el trifluoropropileno (HFO-1243), el tetrafluoropropileno (HFO-1234) y el pentafluoropropileno (HFO-1225). Los hidrofluoropropilenos preferidos son 1,3,3,3-tetrafluoropropileno (HFO-1234ze), 2,3,3,3-tetrafluoropropileno (HFO-1234yf) y 1,2,3,3,3 pentafluoropropileno (HFO-1225ye) así como cada uno de sus estereoisómeros. El perfluoropropileno también puede ser adecuado. El 2,3,3,3-tetrafluoropropileno (HFO-1234yf) es particularmente preferido.

40 Como (hidro)fluoroyodocarburos, se puede citar el trifluoroyodometano (CF<sub>3</sub>I).

El dióxido de carbono se selecciona preferiblemente como compuesto (B).

45 Como compuesto orgánico funcionalizado (C), se pueden citar entre otros etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, hexilenglicol, 1,3-butanodiol, diacetona alcohol (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>), carbonato de dietilo, carbonato de propileno, metil-4 dioxolano-1, 3ona-2, N,N-dietilformamida, anilina, hidrox-4-metil-4-pentanona, 3-metoxi-3-metil-1-butanol, metildietanolamina, éter metílico de tripropilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, éter n-propílico de dipropilenglicol, éter n-butílico de dipropilenglicol, metil 5-heptanona-3, dimetil sulfona, adipato de éster dimetílico, glutarato de dimetilo, succinato de dimetilo, adipato de diisobutilo, carbonato de glicerol, γ-butirolactona, 1, 3-benceno diol, fosfato de trimetilo, 1-etilpirrolidin-2-ona, metil1-pirrolidona-2, acetato del éter metílico de dipropilenglicol, dimetil isosorbida, éter etílico de nonafluorobutilo (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), acetato de 2-etilhexilo, benzoato de etilo, diacetato de etilenglicol, malonato de etilo, sulfuro de dibutilo, triacetato de glicerina, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de trietilenglicol, éter dimetílico de etilenglicol, éter

5 dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de trietilenglicol, éter dimetílico de tetraetilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, acetato de éter metílico de propilenglicol, propionato de éter metílico de propilenglicol, acetato de éter butílico de etilenglicol, acetato de éter butílico de dietilenglicol, dipropilenglicol, acetato de éter metílico de dipropilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol y éter dimetílico de polietilenglicol.

Los compuestos (C) preferidos son: carbonato de propileno, éter n-butílico de dipropilenglicol, éter metílico de tripropilenglicol, éter dimetílico de tetraetilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, acetato de éter metílico de dipropilenglicol y diacetato de etilenglicol, perfluoro-1,3-dimetilciclohexano, perfluorooctano, perfluoro-1,3,5-trimetilciclohexano y perfluorotributilamina.

10 Los compuestos (C) ventajosamente preferidos son: éter n-butílico de dipropilenglicol, 3-metoxi-3-metil-1-butanol, éter metílico de dipropilenglicol, éter propílico de dipropilenglicol, acetato de éter metílico de dipropilenglicol, acetato de etilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, etilhexil-2-acetato, éter dimetílico de tetraetilenglicol, triacetato de glicerilo, acetato de butoxi-2-etoxi-2-etilo, malonato de dietilo, éter dietílico de dietilenglicol, glutarato de dimetilo, benzoato de etilo, éter monobutílico de trietilenglicol, sulfuro de butilo y éter etílico de nonafluorobutilo.

15 A modo de ejemplo de composiciones particularmente preferidas, se pueden citar entre otras las que comprenden:

- difluorometano, dióxido de carbono y diacetato de etilenglicol
- difluoroetano, dióxido de carbono y diacetato de etilenglicol
- 2,3,3,3-tetrafluoropropileno (HFO-1234yf), dióxido de carbono y diacetato de etilenglicol.

20 Las composiciones según la presente invención son adecuadas para sistemas de compresión, para aplicaciones de refrigeración (sistema frigorífico) o de calefacción (bomba de calor) o en máquinas invertibles a veces denominadas reversibles, que producen frío para refrigeración o calor para calefacción.

25 Con las composiciones de la presente invención, la presencia de una fase líquida dentro de los intercambiadores, que comprende el compuesto (C), y una fase gaseosa favorece los fenómenos de disolución y evaporación según los niveles de presión. En el condensador, al aumentar la presión, los compuestos más volátiles, como el dióxido de carbono, se disuelven en la fase líquida y es el calor de disolución lo que aumentará el calor de condensación. Con la caída de presión en el evaporador, los compuestos más volátiles se liberan de la fase líquida y absorben el calor del medio exterior. Este calor absorbido se agregará al calor de evaporación de los compuestos (A) menos volátiles y de este modo aumentará la potencia de enfriamiento y el rendimiento del sistema. Las composiciones según la presente invención también tienen, dependiendo de la naturaleza del componente (C), la ventaja de funcionar con

30 una cantidad reducida de lubricantes o en ausencia de lubricante cuando se utilizan en compresores.

La presente invención tiene también por objeto la utilización de las composiciones descritas anteriormente como fluido de transferencia de energía y fluido frigorígeno, en particular en la producción de aire acondicionado.

Las composiciones descritas anteriormente son particularmente adecuadas como fluido frigorígeno en la climatización de vehículos y pueden reemplazar parcial o completamente al 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

35 Parte experimental

A) Absorción de CO<sub>2</sub>

40 Se introducen 64 g de dióxido de carbono en un autoclave de 320 ml equipado con un sensor de temperatura, un sensor de presión y un agitador magnético. Después se introduce progresivamente el compuesto orgánico funcionalizado con ayuda de una bomba volumétrica. La temperatura del autoclave se mantiene a 40°C, con ayuda de un baño termostático, durante todas las pruebas.

La presión de la mezcla resultante se indica en la tabla 1.

Tabla 1

% de compuesto orgánico funcionalizado (vol/vol)	0	7	15	22	30	37
	Presión (bares)					
Carbonato de glicerol	73,38	74,76	76,31	77,87	79,47	81,38
Éter n-butílico de dipropilenglicol	72,6	67,7	63,25	59,49	56,32	53,15
Dipropilenglicol	70,56	70,55	70,39	70,16	70,09	69,75
3-metoxi-3-metil-1-butanol	72,58	67,71	64,71	62,79	59,92	57,29
Éter metílico de dipropilenglicol	73,35	67,15	62,74	59,06	55,95	53,26
Éter propílico de dipropilenglicol	72,53	68	63,96	60,5	57,54	54,79
Éter metílico de tripropilenglicol	75,35	70,71	66,95	63,87	61,23	59,4
Borato de tributilo	69,59	66,64	65,4	64,84	63	61,32
Acetato de éter metílico de dipropilenglicol	72,51	64,89	58,92	54,17	50,16	46,82
Acetato de etilidiglicol	72,04	65,79	60,77	56,3	52,28	49,24
Éter dibutílico de dietilenglicol	71,61	66,96	64,86	62,19	59,03	56,41
Etilhexil-2-acetato	72,72	66,36	61,49	57,51	54,24	51,36
Éter dimetílico de tetraetilenglicol	71,79	65,64	62,66	58,17	54,32	50,99
Diacetato de etilenglicol	72,49	63,11	56,14	50,8	46,55	43,17
Triacetato de glicerilo	72,44	67,14	61,42	56,69	52,58	49,24
Acetato de butoxi-2-etoxi-2-etilo	71,79	66,25	61,57	57,09	53,2	49,87
Malonato de dietilo	69,88	62,16	56,46	51,46	47,52	44,28
Éter dietílico de dietilenglicol	71,82	64,57	58,47	53,65	49,53	46,03
Glutarato de dimetilo	63,49	55,22	49,13	44,43	40,75	37,81
Benzoato de etilo	73,45	68,49	64,69	61,36	58,49	56,08
Éter monobutílico de trietilenglicol,	71,61	69,46	68,13	66,55	64,6	62,51
Sulfuro de butilo	72,45	68,48	66,05	63,45	61,16	59,2
Éter etílico de nonafluorobutilo	70,98	61,96	55,53	50,87	47,12	44,15

## B) Rendimientos termodinámicos

La tabla 2 proporciona los rendimientos de una composición que comprende dióxido de carbono (R744), diacetato de etilenglicol (EGDA) y opcionalmente difluorometano (R32). Las propiedades termodinámicas utilizadas para calcular los rendimientos se pueden resumir de la manera siguiente:

El modelo predictivo PSRK (T. Holderbaum y J. Gmehling, "A group contribution equation of state based on UNIFAC", *Fluid Phase Equilibrium* 1991, 70.251-265) se utilizó para el cálculo de equilibrios "líquido-vapor" según un enfoque simétrico y basado en métodos de contribución de grupo. Se compone de una ecuación de estado, de una función alfa, de una regla de mezcla y de un modelo de solución UNIFAC (A. Fredenslund, R. L. Jones y J. M.

Prausnitz, "Group contribution Estimation of Activity Coefficients in non ideal liquid mixtures", AIChE J., 1975, 21, 1086-1099).

Los parámetros para cada uno de los constituyentes (dióxido de carbono, difluorometano y diacetato de etilenglicol) provienen de la base de datos Dortmund Data Bank (DDB) ([www.ddbst.de](http://www.ddbst.de)).

5 Se han estudiado los sistemas binarios y después ternarios.

Los parámetros PSRK UNIFAC del binario dióxido de carbono y diacetato de etilenglicol están disponibles en la base de datos del Dortmund Data Bank (DDB) ([www.ddbst.de](http://www.ddbst.de)).

10 Tratándose del sistema binario difluorometano y dióxido de carbono, se han utilizado los datos disponibles (F. Rivollet, A. Chapoy, C. Coquelet y D. Richon, "Fluid phase Equilibrium, 218, 2004, 95-101" y R.A. Adams y F. P. Stein, "J. Chem. Eng. Data, 16 (1971), 146-149".

Sin datos disponibles en la literatura, se han efectuado mediciones para el sistema binario difluorometano y diacetato de etilenglicol con ayuda de la técnica de de síntesis a volumen variable (M. Meskel-Lesavre, D. Richon y H. Renon, *Ind. Ing. Chem. Fundam.*, 20, 1981, 284-289).

15 Utilizando el modelo PSRK y los parámetros obtenidos de sistemas binarios, se predijo el punto de burbuja correspondiente a tres mezclas ternarias (dióxido de carbono, difluorometano y diacetato de etilenglicol) y validado estas predicciones con valores medidos usando la técnica de síntesis a volumen variable.

Las ecuaciones de estado desarrolladas para la mezcla ternaria se utilizan a continuación para determinar la curva temperatura-presión así como también los rendimientos en un ciclo teórico de compresión.

Las condiciones son:

- 20
- temperatura exterior = 35°C
  - temperatura interna = 5°C
  - sin pérdida de carga en los intercambiadores
  - Compresión isotrópica
  - Bajo enfriamiento a 0°C a la salida del condensador
- 25
- Intercambiador interno: bajo enfriamiento a 25°C
  - Valor de vapor en la salida del evaporador: 0,5 mol / mol

La  $P_{\text{evap}}$  indica la presión de evaporación (kPa),  $P_{\text{cond}}$  indica la presión de condensación (kPa),  $T_{\text{salida comp}}$  indica la temperatura a la salida del compresor (°C), COP indica el coeficiente de rendimiento y CAP indica la capacidad volumétrica ( $\text{kJ/m}^3$ ).

30

ES 2 686 169 T3

Tabla 2

<b>R744 % en peso</b>	<b>EGDA % en peso</b>	<b>P evap (kPa)</b>	<b>P cond (kPa)</b>	<b>Tsalida comp (°C)</b>	<b>COP</b>	<b>CAP (kJ/m<sup>3</sup>)</b>	
60	40	2449	5895	97	2,20	8197,24	
50	50	1908	5160	110	1,88	6327,27	
40	60	1288	4382	133	1,49	4257,64	
30	70	568	3529	202	0,92	1867,87	
<b>R744 % en peso</b>	<b>EGDA % en peso</b>	<b>R32 % en peso</b>	<b>P evap (kPa)</b>	<b>P cond (kPa)</b>	<b>Tsalida comp (°C)</b>	<b>COP</b>	<b>CAP (kJ/m<sup>3</sup>)</b>
35	35	30	1392	4094	112,9	2,23	5757,66
30	30	40	1293	3788	110	2,42	5699,30
25	25	50	1214	3498	106	2,64	5687,62
20	20	60	1147	3220	101	2,90	5700,29
40	27	33	1640	4477	105	2,45	6847,71
35	23	42	1513	4162	104	2,60	6686,71
30	20	50	1395	3854	102,9	2,73	6488,47
25	17	58	1293	3556	100	2,90	6292,26
20	13	67	1211	3275	97	3,12	6185,94
10	7	83	1058	2721	90	3,64	5888,68
40	13	47	1746	4509	97	2,85	7914,97
35	12	53	1602	4200	98	2,93	7504,62
30	10	60	1478	3900	97	3,03	7189,41
25	8	67	1366	3609	95	3,17	684,49
20	7	73	1258	3318	94	3,29	6589,8

**REIVINDICACIONES**

1. Composiciones que comprenden al menos un compuesto (A) seleccionado del grupo constituido por hidrofluorocarburos, (hidro)fluoroolefinas, (hidro)fluorodocarburos e hidrocarburos, al menos un compuesto (B) seleccionado del grupo constituido por gases nobles, nitrógeno, dióxido de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono y al menos un compuesto orgánico funcionalizado (C) que tiene un punto de ebullición a la presión atmosférica superior a 60°C, un punto de fusión a presión atmosférica < -20°C y/o un punto de inflamación > 50°C y preferentemente > 70°C; caracterizadas por que comprenden de 5 a 90% en peso de compuesto(s) (A), de 5 a 40% en peso de compuesto(s) (B) y de 5 a 55% en peso de compuesto(s) (C).
- 5 2. Composiciones según la reivindicación 1 caracterizadas por que comprenden de 15 a 80% en peso de compuesto(s) (A), de 10 a 40% en peso de compuesto(s) (B) y de 10 a 45% en peso de compuesto(s) (C).
- 10 3. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizadas por que el compuesto (B) es el dióxido de carbono.
4. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizadas por que el compuesto (A) se selecciona entre difluorometano, difluoroetano y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 15 5. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizadas por que el compuesto (C) se selecciona entre carbonato de propileno, éter n-butílico de dipropilenglicol, éter metílico de tripropilenglicol, éter dimetílico de tetraetilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, acetato de éter metílico de dipropilenglicol y diacetato de etilenglicol.
6. Utilización de composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes como fluido frigorígeno.
- 20 7. Utilización de composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes como fluido de transferencia de energía.