

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 331**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 9/00 (2006.01)

F25J 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2013 PCT/US2013/056372**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14031949**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2013 E 13830378 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2888333**

54 Título: **Mezclas de refrigerantes que comprenden tetrafluoropropenos y difluorometano y usos de las mismas**

30 Prioridad:

23.08.2012 US 201261692317 P

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

08.03.2019

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US**

72 Inventor/es:

MINOR, BARBARA HAVILAND

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 703 331 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

Mezclas de refrigerantes que comprenden tetrafluoropropenos y difluorometano y usos de las mismas

Antecedentes

1. Campo de la descripción

- 5 La presente descripción se refiere a composiciones para uso en sistemas de refrigeración en donde la composición comprende tetrafluoropropenos y difluorometano. Las composiciones de la presente invención son útiles en métodos para producir enfriamiento, métodos para reemplazar refrigerantes y aparatos de aire acondicionado y bombas de calor.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 La industria de la refrigeración ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar refrigerantes de reemplazo para los clorofluorocarbonos (CFC) que agotan la capa de ozono y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) que se están eliminando gradualmente como resultado del Protocolo de Montreal. La solución para la mayoría de los productores de refrigerantes ha sido la comercialización de refrigerantes de hidrofluorocarbono (HFC). Los nuevos refrigerantes de HFC, siendo el HFC-134a el más usado en este momento, tienen un potencial de agotamiento de ozono nulo y, por lo tanto, no se ven afectados por la eliminación reglamentaria actual como resultado del Protocolo de Montreal.

- 20 Otras regulaciones medioambientales pueden causar, en última instancia, la eliminación mundial de ciertos refrigerantes de HFC. Actualmente, la industria se enfrenta a regulaciones relacionadas con el potencial de calentamiento global (PCG) para refrigerantes usados en aires acondicionado portátiles. Si las regulaciones se aplicaran más ampliamente en el futuro, por ejemplo, para sistemas estacionarios de aire acondicionado y refrigeración, se sentirá una necesidad aún mayor de refrigerantes que puedan usarse en todas las áreas de la industria de la refrigeración y del aire acondicionado. La incertidumbre en cuanto a los requisitos regulatorios fundamentales relativos al PCG, ha obligado a la industria a considerar múltiples mezclas y compuestos candidatos.

- 25 Los refrigerantes de reemplazo propuestos anteriormente para refrigerantes de HFC y mezclas de refrigerantes incluyen HFC-152a, hidrocarburos puros, como el butano o el propano, o refrigerantes "naturales" como el CO₂. Cada uno de estos reemplazos sugeridos tiene problemas que incluyen toxicidad, inflamabilidad, bajo rendimiento energético, o requieren modificaciones importantes en el diseño del equipo. También se están proponiendo nuevos reemplazos para HCFC-22, R-134a, R-404A, R-507A, R-407C y R-410A, entre otros. La incertidumbre sobre qué requisitos reglamentarios relativos al PCG se adoptarán en última instancia obligó a la industria a considerar múltiples mezclas y compuestos candidatos que equilibren la necesidad de un bajo PCG, un límite de exposición ocupacional (LEO) superior a 400 ppm y los parámetros existentes de rendimiento del sistema.

En particular, existe la necesidad de refrigerantes con un LEO mayor a 400 ppm, tanto como se formuló como después de una fuga.

- 35 El documento US 2007/007488 A1 describe composiciones refrigerantes que comprenden HFO-1234yf, HFO-1234ze y uno o más compuestos adicionales, incluido HFC-32. Además, el documento US2012/0119136 A1 describe composiciones refrigerantes que comprenden HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze. Sin embargo, ninguno de estos documentos describe las composiciones según la presente invención.

Breve compendio

- 40 Se ha descubierto que ciertas composiciones que comprenden tetrafluoropropenos y difluorometano poseen propiedades adecuadas para permitir su uso como sustitutos de refrigerantes de mayor PCG actualmente en uso, en particular R410A. En particular, la presente invención ha identificado refrigerantes con un LEO mayor de 400 ppm, tanto como se formuló como después de una fuga.

- 45 Según la presente invención, se describen composiciones que consisten en (A) un componente refrigerante que consiste esencialmente en de 3 a 12 por ciento en peso de HFO-1234yf, de 68 a 74,5 por ciento en peso de HFC-32, y de 15,5 a 24,5 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze; y opcionalmente (B) un componente no refrigerante.

Las mezclas refrigerantes del componente refrigerante son útiles como componentes en composiciones que también contienen componentes no refrigerantes (por ejemplo, lubricantes), en procedimientos para producir refrigeración, en métodos para reemplazar el refrigerante R-410A, y en aparatos de aire acondicionado y bombas de calor.

Breve descripción de las figuras

- 50 La Figura 1 es un gráfico de una realización de la variedad de composiciones según se reivindica y otros puntos de datos conocidos específicos. Cada vértice del triángulo corresponde al 100% de los componentes etiquetados, HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze.

Descripción detallada

Antes de abordar los detalles de las realizaciones descritas más abajo, se definen o aclaran algunos términos.

Definiciones

5 Como se usa en el presente documento, la expresión "fluido de transferencia de calor" significa una composición usada para transportar calor desde una fuente de calor a un disipador de calor.

10 Una fuente de calor se define como cualquier espacio, ubicación, objeto o cuerpo desde el cual es deseable agregar, transferir, mover o eliminar calor. Ejemplos de fuentes de calor son espacios (abiertos o cerrados) que requieren refrigeración o enfriamiento, como los escaparates refrigerados o congeladores en un supermercado, espacios en construcciones que requieren aire acondicionado, enfriadores de agua industriales o el habitáculo para pasajeros de un automóvil que requiere aire acondicionado. En algunas realizaciones, la composición de transferencia de calor puede permanecer en un estado constante durante todo el procedimiento de transferencia (es decir, sin evaporarse ni condensarse). En otras realizaciones, los procedimientos de enfriamiento por evaporación también pueden usar composiciones de transferencia de calor.

15 Un disipador de calor se define como cualquier espacio, ubicación, objeto o cuerpo capaz de absorber calor. Un sistema de refrigeración por compresión de vapor es un ejemplo de tal disipador de calor.

Un refrigerante se define como un fluido de transferencia de calor que experimenta un cambio de fase de líquido a gas y viceversa durante el ciclo usado para transferir calor.

20 Un sistema de transferencia de calor es el sistema (o aparato) usado para producir un efecto de calefacción o enfriamiento en un espacio particular. Un sistema de transferencia de calor puede ser un sistema móvil o un sistema estacionario.

25 Ejemplos de sistemas de transferencia de calor son cualquier tipo de sistemas de refrigeración y sistemas de aire acondicionado que incluyen, pero sin limitaciones, acondicionadores de aire, congeladores, refrigeradores, bombas de calor, enfriadores de agua, enfriadores con evaporador inundado, enfriadores de expansión directa, enfriadores de cámara, refrigeradores móviles, unidades de aire acondicionado móviles, deshumidificadores y combinaciones de los mismos.

30 Como se emplea en la presente memoria, la expresión "sistema de transferencia de calor móvil" se refiere a cualquier aparato de refrigeración, aire acondicionado o calefacción incorporado en una unidad de transporte por carretera, ferrocarril, mar o aire. Además, las unidades móviles de refrigeración o aire acondicionado incluyen aquellos aparatos que son independientes de cualquier portador en movimiento y se conocen como sistemas "intermodales". Dichos sistemas intermodales incluyen un "contenedor" (transporte combinado mar/tierra), así como "cuerpos de intercambio" (transporte combinado carretera/ferrocarril).

35 Como se emplea en la presente memoria, los sistemas de transferencia de calor estacionarios son sistemas que se fijan en su lugar durante la operación. Un sistema de transferencia de calor estacionario puede estar asociado o vinculado a edificios de cualquier variedad o puede ser dispositivos independientes ubicados en el exterior, como una máquina expendedora de refrescos. Estas aplicaciones estacionarias pueden ser bombas de calor y aire acondicionado estacionarias, que incluyen, pero no se limitan a enfriadores, bombas de calor de alta temperatura, sistemas de aire acondicionado residenciales, comerciales o industriales (incluidas bombas de calor residenciales), e incluyen sistemas de terminal compacta, de ventana, con conductos, compactos, y aquellos de exteriores pero conectados al edificio como sistemas de techo. En aplicaciones de refrigeración estacionaria, las composiciones descritas pueden ser útiles en equipos que incluyen refrigeradores y congeladores comerciales, industriales o residenciales, máquinas de hielo, congeladores y enfriadores independientes, enfriadores de evaporadores inundados, enfriadores de expansión directa, congeladores y enfriadores comerciales y de cámara, y sistemas de combinación. En algunas realizaciones, las composiciones descritas pueden usarse en sistemas de refrigeración de supermercados. Además, las aplicaciones estacionarias pueden usar un sistema de bucle secundario que emplea un refrigerante primario para producir enfriamiento en una ubicación que se transfiere a una ubicación a distancia a través de un fluido de transferencia de calor secundario.

50 La expresión "capacidad de refrigeración" (también conocida como "capacidad de enfriamiento") define el cambio en la entalpía de un refrigerante en un evaporador por libra de refrigerante que circula, o el calor eliminado por el refrigerante en el evaporador por unidad de volumen de vapor de refrigerante que sale del evaporador (capacidad volumétrica). La capacidad de refrigeración es una medida de la capacidad de un refrigerante o composición de transferencia de calor para producir enfriamiento. Por lo tanto, cuanto mayor sea la capacidad, mayor será el enfriamiento producido. La velocidad de enfriamiento se refiere al calor eliminado por el refrigerante en el evaporador por unidad de tiempo.

55 El índice de rendimiento calorífico (IRC) es la cantidad de calor eliminada dividida por la entrada de energía requerida para operar el ciclo. Cuanto mayor sea el IRC, mayor será la eficiencia energética. El IRC está directamente relacionado con el factor de eficiencia energética (FEE) que es la clasificación de eficiencia para

equipos de refrigeración o aire acondicionado a un conjunto específico de temperaturas internas y externas.

El término "sub-enfriamiento" se refiere a la reducción de la temperatura de un líquido por debajo del punto de saturación de ese líquido para una presión dada. El punto de saturación es la temperatura a la cual el vapor se condensa completamente en un líquido, pero el sub-enfriamiento continúa enfriando el líquido a una temperatura más baja a la presión dada. Al enfriar un líquido por debajo de la temperatura de saturación (o temperatura del punto de burbuja), se puede aumentar la capacidad de refrigeración neta. Así, el sub-enfriamiento mejora la capacidad de refrigeración y la eficiencia energética de un sistema. La cantidad de sub-enfriamiento es la cantidad de enfriamiento por debajo de la temperatura de saturación (en grados).

El término "sobrecalentamiento" define qué tan por encima de su temperatura de vapor de saturación (la temperatura a la cual, si la composición se enfría, se forma la primera gota de líquido, también denominada "punto de rocío"), se calienta una composición de vapor.

El deslizamiento de temperatura (a veces denominado simplemente "deslizamiento") es el valor absoluto de la diferencia entre las temperaturas de inicio y finalización de un procedimiento de cambio de fase por un refrigerante dentro de un componente de un sistema de refrigerante, excluyendo cualquier sub-enfriamiento o sobrecalentamiento. Este término se puede usar para describir la condensación o la evaporación de una composición casi azeotrópica o no azeotrópica. Cuando se hace referencia al deslizamiento de temperatura de un sistema de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor, es común proporcionar el deslizamiento de temperatura promedio estando el promedio del deslizamiento de temperatura en el evaporador y el deslizamiento de temperatura en el condensador.

Por "composición azeotrópica" se entiende una mezcla en ebullición constante de dos o más sustancias que se comportan como una sola sustancia. Una forma de caracterizar una composición azeotrópica es que el vapor producido por destilación o evaporación parcial del líquido tenga la misma composición que el líquido del cual se destila o evapora, es decir, la mezcla se destila/refluye sin cambio de composición. Las composiciones de ebullición constante se caracterizan como azeotrópicas porque exhiben un punto de ebullición máximo o mínimo, en comparación con el de la mezcla no azeotrópica de los mismos compuestos. Una composición azeotrópica no se fraccionará dentro de un sistema de refrigeración o de aire acondicionado durante la operación. Además, una composición azeotrópica no se fraccionará ante la fuga de un sistema de refrigeración o de aire acondicionado.

Una composición similar a un azeótropo (también conocida comúnmente como una "composición casi azeotrópica") es una mezcla líquida en ebullición sustancialmente constante de dos o más sustancias que se comporta esencialmente como una única sustancia. Una forma de caracterizar una composición de tipo azeótropo es que el vapor producido por destilación o evaporación parcial del líquido tenga sustancialmente la misma composición que el líquido del cual se destiló o evaporó, es decir, la combinación se destila/refluye sin un cambio sustancial de la composición. Otra forma de caracterizar una composición de tipo azeótropo es que la presión de vapor del punto de burbuja y la presión de vapor del punto de rocío de la composición a una temperatura particular son sustancialmente iguales. En la presente memoria, una composición es de tipo azeótropo si, después de eliminar el 50 por ciento en peso de la composición, como por evaporación o ebullición, la diferencia en la presión de vapor entre la composición original y la composición restante después de eliminar el 50 por ciento en peso de la composición original es inferior a aproximadamente el 10 por ciento.

Una composición no azeotrópica (también denominada zeotrópica) es una mezcla de dos o más sustancias que se comporta como una mezcla simple en lugar de una sola sustancia. Una forma de caracterizar una composición no azeotrópica es que el vapor producido por destilación o evaporación parcial del líquido tiene una composición sustancialmente diferente al líquido del cual se destiló o evaporó, es decir, la mezcla se destila/refluye con un cambio sustancial de la composición. Otra forma de caracterizar una composición no azeotrópica es que la presión de vapor del punto de burbuja y la presión de vapor del punto de rocío de la composición a una temperatura particular son sustancialmente diferentes. En la presente memoria, una composición es no azeotrópica si, después de eliminar el 50 por ciento en peso de la composición, como por evaporación o ebullición, la diferencia en la presión de vapor entre la composición original y la composición restante después de eliminar el 50 por ciento en peso de la composición original es mayor que aproximadamente el 10 por ciento.

Como se emplea en la presente memoria, el término "lubricante" significa cualquier material agregado a una composición o a un compresor (y en contacto con cualquier composición de transferencia de calor en uso dentro de cualquier sistema de transferencia de calor) que proporciona lubricación al compresor para ayudar a evitar que las piezas se agarroten.

Como se emplea en la presente memoria, los compatibilizadores son compuestos que mejoran la solubilidad del hidrofluorocarbono de las composiciones descritas en lubricantes para sistemas de transferencia de calor. En algunas realizaciones, los compatibilizadores mejoran el retorno de aceite al compresor. En algunas realizaciones, la composición se usa con un lubricante del sistema para reducir la viscosidad de la fase rica en aceite.

Como se emplea en la presente memoria, el retorno de aceite se refiere a la capacidad de una composición de transferencia de calor para transportar lubricante a través de un sistema de transferencia de calor y devolverlo al

compresor. Es decir, en uso, no es raro que una porción del lubricante del compresor sea llevada por la composición de transferencia de calor desde el compresor a las otras porciones del sistema. En tales sistemas, si el lubricante no regresa de manera eficiente al compresor, el compresor eventualmente fallará debido a una falta de lubricación.

Como se emplea en la presente memoria, el tinte "ultravioleta" se define como una composición fosforescente o fluorescente UV que absorbe la luz en la región ultravioleta o "cuasi" ultravioleta del espectro electromagnético. Puede detectarse la fluorescencia producida por el tinte fluorescente UV bajo iluminación por una luz UV que emite al menos algo de radiación con una longitud de onda en el intervalo de 10 nanómetros a aproximadamente 775 nanómetros.

El término "inflamabilidad" se usa para referirse a la capacidad de una composición para encender y/o propagar una llama. En lo que respecta a refrigerantes y otras composiciones de transferencia de calor, el límite inferior de inflamabilidad ("LII") es la concentración mínima de la composición de transferencia de calor en el aire que es capaz de propagar una llama a través de una mezcla homogénea de la composición y aire bajo las condiciones de ensayo especificadas en la norma E681-04 de la ASTM (Sociedad de Ensayos y Materiales de los Estados Unidos de América). El límite superior de inflamabilidad ("LSI") es la concentración máxima de la composición de transferencia de calor en el aire que es capaz de propagar una llama a través de una mezcla homogénea de la composición y aire en las mismas condiciones de ensayo. Para ser clasificado por la ASHRAE (Asociación de Ingenieros de Calefacción, Refrigeración y Aire Acondicionado de los Estados Unidos de América) como no inflamable, un refrigerante no debe ser inflamable en las condiciones de la norma E681-04 de la ASTM tal como está formulado en la fase de líquido y vapor ni como no inflamable en las fases de líquido y vapor que se producen durante escenarios de fuga.

La ASHRAE también asigna una clasificación de "inflamabilidad inferior", inflamabilidad de Clase 2L, a las composiciones que tienen una velocidad de combustión inferior a 10 cm/s. La velocidad de combustión se puede estimar en comparación con la velocidad de combustión conocida de R-32 o R-152a.

El potencial de calentamiento global (PCG) es un índice para calcular la contribución relativa del calentamiento global debido a la emisión atmosférica de un kilogramo de un gas de efecto invernadero en particular en comparación con la emisión de un kilogramo de dióxido de carbono. El PCG se puede calcular para diferentes horizontes de tiempo que muestran el efecto de la vida útil atmosférica para un gas dado. El PCG para el horizonte de tiempo de 100 años es comúnmente el valor referenciado. Para mezclas, se puede calcular un promedio ponderado en función de los PCG individuales para cada componente.

El potencial de agotamiento de la capa de ozono (PACO) es un número que se refiere a la cantidad de agotamiento del ozono causado por una sustancia. El PACO es la relación del impacto sobre el ozono de un producto químico en comparación con el impacto de una masa similar de CFC-11 (fluorotriclorometano). Por lo tanto, el PACO de CFC-11 se define como 1,0. Otros CFC y HCFC tienen PACO que van de 0,01 a 1,0. Los HFC tienen un PACO de cero porque no contienen cloro.

El límite de exposición ocupacional (LEO) es un límite superior a la concentración aceptable de una sustancia en el aire del lugar de trabajo para un material o clase de materiales en particular. El LEO para una sustancia indica la exposición aceptable durante un día laboral de 8 horas, 5 días a la semana durante una vida laboral sin efectos adversos para la salud. Un refrigerante con un LEO de 400 ppm o más se clasifica como un refrigerante de clase A por la ASHRAE, lo que indica un menor grado de toxicidad. Un refrigerante con un LEO de menos de 400 ppm se clasifica como un refrigerante de clase B por la ASHRAE, lo que indica un mayor grado de toxicidad. Otras industrias usan términos diferentes, como TLV-TWA (valor umbral límite - media ponderada en el tiempo), WEEL (límite de exposición ambiental en el lugar de trabajo) y PEL (límite de exposición permisible). El LEO de una mezcla es la adición recíproca de la fracción molar (f_m) de cada componente individual dividida por su LEO respectivo. La ecuación es:

$$1/(f_{m1}/LEO_1 + f_{m2}/LEO_2 + \dots + f_{mn}/LEO_n)$$

en donde f_{m_n} es la fracción molar del componente "n" y LEO_n es el LEO del componente "n".

Para que la ASHRAE lo clasifique como Clase A, un índice de toxicidad más bajo, una formulación de refrigerante debe tener un LEO mayor que 400, tal como se formuló originalmente y en caso de una fuga. Según la norma 34-2010 de la ASHRAE, se desarrollan formulaciones nominales y luego, se asignan tolerancias de fabricación (ya que en la práctica comercial, no se hacen formulaciones exactas). La formulación del caso más desfavorable (WCF, por sus siglas en inglés) se selecciona para representar la formulación dentro de estas tolerancias que podrían ser más tóxicas según los LEO de los componentes individuales. Los cambios en la WCF se determinan para una fuga de vapor en varias condiciones, uno de cuyos ejemplos es un cilindro con un 90% completo en masa y una fuga en la temperatura del punto de burbuja de la WCF + 10°C o -40°C, el que sea mayor, según la norma. Hay otros varios escenarios descritos y se usa el escenario que presenta la WCFF de caso más desfavorable en el análisis. Las condiciones de fuga de vapor continúan hasta que la formulación alcanza la presión atmosférica, y se determina la formulación fraccionada de caso más desfavorable (WCFF, por sus siglas en inglés) que indica que la composición del líquido o vapor residual que se espera que tenga el LEO más bajo. Si el LEO está por encima de 400 ppm para

la composición formulada y para la de WCFF, entonces se considera una composición refrigerante de menor toxicidad de Clase A. Si el LEO es inferior a 400 ppm para la composición formulada o para la WCFF, entonces se considera una composición refrigerante de mayor toxicidad de Clase B.

Como se emplea en la presente memoria, las expresiones "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de las mismas, pretenden abarcar una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición, procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos que no están expresamente mencionados o inherentes a dicha composición, procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un "o" inclusivo y no a un "o" excluyente. Por ejemplo, una de las siguientes condiciones cumple una condición A o B: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente), y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

La frase de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si aparece en la reivindicación, se cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos a los citados, excepto por las impurezas que normalmente se asocian con ellos. Cuando la frase "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de seguir inmediatamente el preámbulo, limita solo el elemento establecido en esa cláusula; otros elementos no están excluidos de la reivindicación en su conjunto.

La frase de transición "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición, método o aparato que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de los descritos literalmente, siempre que estos materiales, etapas, características, componentes, o elementos adicionales incluidos, afecten materialmente las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. La expresión "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre "que comprende" y "que consiste en". Por lo general, los componentes de las mezclas de refrigerantes y las mezclas de refrigerantes en sí pueden contener cantidades menores (por ejemplo, menos de aproximadamente 0,5 por ciento en peso total) de impurezas y/o subproductos (por ejemplo, de la fabricación de los componentes de refrigerante o la recuperación de los componentes de refrigerante de otros sistemas) que no afectan materialmente las características novedosas y básicas de la mezcla de refrigerante. Por ejemplo, HFC-134a puede contener cantidades menores de HFC-134 como un subproducto de la fabricación de HFC-134a. De particular interés en relación con esta invención es el istrans-HFO-1234ze, que puede ser un subproducto de ciertos procedimientos para producir HFO-1234yf (véase, por ejemplo, el documento US2009/0278075). Sin embargo, se observa que ciertas realizaciones de la presente invención, al citar trans-HFO-1234ze como un componente separado incluyen trans-HFO-1234ze si su presencia afecta materialmente o no las características novedosas y básicas de la mezcla de refrigerante (solo o junto con otras impurezas y/o subproductos que por sí mismos no afectarían materialmente las características novedosas y básicas de la mezcla de refrigerante).

Cuando los solicitantes definan una invención o una parte de la misma con una expresión abierta tal como "que comprende", debe entenderse fácilmente que (a menos que se indique lo contrario) la descripción debe interpretarse para describir también una invención de este tipo usando las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

Además, el uso de "un" o "una" se emplea para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe leerse para incluir uno o al menos uno, y el singular también incluye el plural, a menos que sea obvio que significa lo contrario.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece la presente invención. Aunque los métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria pueden usarse en la práctica o el ensayo de realizaciones de las composiciones descritas, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluidas las definiciones. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitativos.

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno también puede denominarse HFO-1234yf, HFC-1234yf o R1234yf. El HFO-1234yf se puede hacer a través de métodos conocidos en la técnica, como por ejemplo por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb).

El difluorometano (HFC-32 o R-32) está disponible en el mercado o puede prepararse a través de métodos conocidos en la técnica, tal como por de clorofluoración de cloruro de metileno.

El 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) se puede preparar por deshidrofluoración de un 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$) o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$). La reacción de deshidrofluoración puede tener lugar en la fase de vapor en presencia o ausencia de catalizador, y también en la fase líquida por reacción con soda cáustica, como NaOH o KOH. Estas reacciones se describen con más detalle en la publicación de patente de EE.UU. n.º 2006/0106263. HFO-1234ze puede existir como uno de los

dos isómeros configuracionales, cis- o trans- (también conocidos como los isómeros E y Z, respectivamente). Trans-HFO-1234ze está disponible en el mercado mediante ciertos fabricantes de fluorocarbono (por ejemplo, Honeywell International Inc., Morristown, NJ).

Composiciones

- 5 Se describen composiciones que consisten en: (A) un componente refrigerante que consiste esencialmente de 3 a 12 por ciento en peso de HFO-1234yf, de 68 a 74,5 por ciento en peso de HFC-32, y de 15,5 a 24,5 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze; y opcionalmente (B) un componente no refrigerante.

En una realización, la formulación de fraccionamiento de caso más desfavorable (WCFF) del componente refrigerante tiene un LEO general de al menos 400.

- 10 En una realización, el componente refrigerante tiene un PCG de menos de 600. En otra realización, el componente refrigerante tiene un PCG de menos de 500.

- 15 En otra realización, el componente refrigerante de la composición consiste esencialmente en mezclas de HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze que contienen de 3 a 8 por ciento en peso, de 3 a 9 por ciento en peso, o de 3 a 10 por ciento en peso de HFO-1234yf. También en otra realización, el componente refrigerante contiene de 71 a 74 por ciento en peso, de 71 a 73 por ciento en peso, o de 71 a 72 por ciento en peso de HFC-32. Y también en otra realización, el componente refrigerante contiene de 18 a 24 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze.

En una realización, el componente refrigerante de la composición consiste esencialmente de 3 a 12 por ciento en peso de HFO-1234yf, de 70,5 a 74,5 por ciento en peso de HFC-32, y de 15,5 a 24,5 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze.

- 20 En una realización, el componente refrigerante de la composición consiste esencialmente de 3 a 7 por ciento en peso de HFO-1234yf, de 70,5 a 74,5 por ciento en peso de HFC-32, y de 20,5 a 24,5 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze.

- 25 La Figura 1 muestra que una realización de la variedad de composiciones reivindicadas, de 3 a 12 por ciento en peso de HFO-1234yf, de 70,5 a 74,5 por ciento en peso de HFC-32, y de 15,5 a 24,5 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze no incorpora composiciones previamente descritas. Las composiciones mostradas por los puntos en la Figura 1 son:

A) 40% en peso de HFO1234yf, 40% en peso de HFC-32 y 20% en peso de trans-HFO-1234ze;

B) 30% en peso de HFO1234yf, 40% en peso de HFC-32 y 30% en peso de trans-HFO-1234ze;

C) 20% en peso de HFO1234yf, 40% en peso de HFC-32 y 40% en peso de trans-HFO-1234ze;

- 30 D) 28% en peso de HFO1234yf, 70% en peso de HFC-32 y 2% en peso de trans-HFO-1234ze;

E) 23% en peso de HFO1234yf, 75% en peso de HFC-32 y 2% en peso de trans-HFO-1234ze;

F) 20% en peso de HFO1234yf, 70% en peso de HFC-32 y 10% en peso de trans-HFO-1234ze; y

G) 15% en peso de HFO1234yf, 75% en peso de HFC-32 y 10% en peso de trans-HFO-1234ze.

- 35 Todas las composiciones A a G están fuera de los intervalos como se reivindica en la presente memoria. Además, se ha descubierto que las composiciones A a G se fraccionan de tal manera que producen composiciones con un LEO de menos de 400 (si el HFO-1234yf se establece en 100 o menos). Por lo tanto, las composiciones de A a G se clasificarían como refrigerantes de Clase B (mayor toxicidad) de acuerdo con la ASHRAE (según la norma ASHRAE 34-2010), si el LEO para HFO-1234yf se establece en 100 o menos.

- 40 Las composiciones de la presente invención que contienen HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze proporcionan composiciones nominales, así como composiciones de WCFF, con un LEO que excede 400 ppm, lo que indica una toxicidad más baja de Clase A según la norma 34-2010 de la ASHRAE. Además, estas composiciones tienen velocidades de combustión de menos de 10 cm/s, lo que establece una clasificación de inflamabilidad más baja de 2L según la norma 34-2010 de la ASHRAE

- 45 El HFO-1234yf y las mezclas que contienen HFO-1234yf se consideran reemplazos de bajo PCG para ciertos refrigerantes y mezclas de refrigerantes que tienen un PCG relativamente alto. En particular, R-410A (designación de la ASHRAE para una mezcla que contiene 50% en peso de HFC-125 y 50% en peso de HFC-32) tiene un PCG de 2088 y deberá ser reemplazado.

En algunas realizaciones, además de los tetrafluoropropenos y del difluorometano, las composiciones descritas pueden comprender componentes opcionales no refrigerantes.

- 50 En algunas realizaciones, los componentes opcionales no refrigerantes (también denominados en la presente

memoria como aditivos) en las composiciones descritas en la presente memoria pueden comprender uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en lubricantes, tintes (incluidos los tintes UV), agentes solubilizantes, compatibilizadores, estabilizadores, trazadores, perfluoropoliéteres, agentes antidesgaste, agentes de presión extrema, inhibidores de corrosión y oxidación, reductores de energía en la superficie del metal, desactivadores de la superficie del metal, depuradores de radicales libres, agentes de control de la espuma, mejoradores del índice de viscosidad, inhibidores del punto de congelación, detergentes, reguladores de viscosidad y mezclas de los mismos. De hecho, muchos de estos componentes opcionales no refrigerantes encajan en una o más de estas categorías y pueden tener cualidades que se prestan para lograr una o más características de rendimiento.

En algunas realizaciones, uno o más componentes no refrigerantes están presentes en pequeñas cantidades en relación con la composición total. En algunas realizaciones, la cantidad de concentración del o de los aditivos en las composiciones descritas es de menos de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a tanto como aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición total. En algunas realizaciones de la presente invención, los aditivos están presentes en las composiciones descritas en una cantidad entre aproximadamente 0,1 por ciento en peso y aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición total o en una cantidad entre aproximadamente 0,1 por ciento en peso y aproximadamente 3,5 por ciento en peso. El o los componentes de aditivo seleccionados para la composición descrita se seleccionan en base a la utilidad y/o los componentes individuales del equipo o los requisitos del sistema.

En algunas realizaciones, el lubricante es un lubricante de aceite mineral. En algunas realizaciones, el lubricante de aceite mineral se selecciona del grupo que consiste en parafinas (incluidos hidrocarburos saturados de cadena de carbono lineal, hidrocarburos saturados de cadena de carbono ramificada y mezclas de los mismos), naftenos (incluidas estructuras saturadas cíclicas y de anillo), aromáticos (aquellos con hidrocarburos no saturados que contienen uno o más anillos, en donde uno o más anillos se caracterizan por la alternancia de dobles enlaces carbono-carbono) y no hidrocarburos (aquellas moléculas que contienen átomos como azufre, nitrógeno, oxígeno y mezclas de los mismos), y mezclas y combinaciones de los mismos.

Algunas realizaciones pueden contener uno o más lubricantes sintéticos. En algunas realizaciones, el lubricante sintético se selecciona del grupo que consiste en compuestos aromáticos sustituidos con alquilo (como benceno o naftaleno sustituido con mezclas lineales, ramificadas o de grupos alquilo lineales y ramificados, a menudo denominados genéricamente alquilbencenos), parafinas sintéticas y naftenos, poli (alfa olefinas), poliglicoles (incluidos los polialquilenglicoles), ésteres de ácido dibásico, poliésteres, ésteres de poliol, ésteres de neopentilo, ésteres de polivinilo (EPV), siliconas, ésteres de silicato, compuestos fluorados, ésteres de fosfato, policarbonatos y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los lubricantes descritos en este párrafo.

Los lubricantes como se describe en la presente memoria pueden ser lubricantes disponibles en el mercado. Por ejemplo, el lubricante puede ser aceite mineral parafínico, vendido por BVA Oils como BVM 100 N, aceites minerales nafténicos vendidos por Crompton Co. con las marcas registradas Suniso® 1 GS, Suniso® 3GS y Suniso® 5GS, aceite mineral nafténico vendido por Pennzoil con la marca registrada Sontex® 372LT, aceite mineral nafténico vendido por Calumet Lubricants con la marca registrada Calumet® RO-30, alquilbencenos lineales vendidos por Shrieve Chemicals con las marcas registradas Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® 500 y alquilbenceno ramificado vendido por Nippon Oil como HAB 22, ésteres de poliol (EPO) vendidos con la marca registrada Castrol® 100 por Castrol, Reino Unido, polialquilenglicoles (PAG) como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan), y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los lubricantes descritos en este párrafo.

Los lubricantes usados con la presente invención pueden diseñarse para su uso con refrigerantes de hidrofluorocarbono y pueden ser miscibles con composiciones como se describe en la presente memoria en condiciones de operación de aparatos de aire acondicionado y refrigeración por compresión. En algunas realizaciones, los lubricantes se seleccionan considerando los requisitos de un compresor dado y el entorno al que estará expuesto el lubricante.

En las composiciones de la presente invención que incluyen un lubricante, el lubricante está presente en una cantidad inferior a 5,0 por ciento en peso de la composición total. En otras realizaciones, la cantidad de lubricante está entre aproximadamente 0,1 y 3,5 por ciento en peso de la composición total.

A pesar de las relaciones en peso anteriores para las composiciones descritas en la presente memoria, se entiende que en algunos sistemas de transferencia de calor, mientras se usa la composición, se puede adquirir lubricante adicional de uno o más componentes del equipo de dicho sistema de transferencia de calor. Por ejemplo, en algunos sistemas de refrigeración, aire acondicionado y bombas de calor, los lubricantes pueden cargarse en el compresor y/o en el colector de lubricante del compresor. Dicho lubricante estaría además de cualquier aditivo lubricante presente en el refrigerante en tal sistema. En uso, la composición de refrigerante cuando está en el compresor puede recoger una cantidad del lubricante del equipo para cambiar la composición de lubricante y refrigerante de la relación de inicio.

En tales sistemas de transferencia de calor, incluso cuando la mayoría del lubricante se encuentra dentro de la porción del compresor del sistema, el sistema completo puede contener una composición total con un máximo de

aproximadamente 75 por ciento en peso hasta tan solo aproximadamente 1,0 por ciento en peso de la composición que es lubricante. En algunos sistemas, por ejemplo en escaparates refrigerados de supermercados, el sistema puede contener alrededor de 3 por ciento en peso de lubricante (por encima de cualquier lubricante presente en la composición de refrigerante antes de cargar el sistema) y 97 por ciento en peso de refrigerante.

- 5 El componente no refrigerante usado con las composiciones de la presente invención puede incluir al menos un tinte. El tinte puede ser al menos un tinte ultravioleta (UV). El tinte UV puede ser un tinte fluorescente. El tinte fluorescente puede seleccionarse del grupo que consiste en naftalimidias, perilenos, cumarinas, antracenos, fenantrenos, xantenos, tioxantenos, naftoxantenos, fluoresceínas y derivados de dicho tinte, y combinaciones de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los tintes anteriores o sus derivados descritos en este párrafo.
- 10 En algunas realizaciones, las composiciones descritas contienen de aproximadamente 0,001 por ciento en peso a aproximadamente 1,0 por ciento en peso de tinte UV. En otras realizaciones, el tinte UV está presente en una cantidad de aproximadamente 0,005 por ciento en peso a aproximadamente 0,5 por ciento en peso; y en otras realizaciones, el tinte UV está presente en una cantidad de 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 0,25 por ciento en peso de la composición total.
- 15 El tinte UV es un componente útil para detectar fugas de la composición al permitir que se observe la fluorescencia del tinte en o cerca de un punto de fuga en un aparato (por ejemplo, una unidad de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor). La emisión UV, por ejemplo, la fluorescencia del tinte se puede observar bajo una luz ultravioleta. Por lo tanto, si una composición que contiene dicho tinte UV se está fugando de un punto dado en un aparato, la fluorescencia se puede detectar en el punto de fuga, o en las proximidades del punto de fuga.
- 20 Otro componente no refrigerante que puede usarse con las composiciones de la presente invención puede incluir al menos un agente solubilizante seleccionado para mejorar la solubilidad de uno o más tintes en las composiciones descritas. En algunas realizaciones, la relación en peso entre tinte y agente solubilizante varía de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 1:1. Los agentes solubilizantes incluyen al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos, éteres de hidrocarburo, éteres de poli-oxialquilenglicol (como dipropilenglicol dimetil éter), amidas, nitrilos, cetonas, clorocarburos (tales como cloruro de metileno, tricloroetileno, cloroformo, o mezclas de los mismos), ésteres, lactonas, éteres aromáticos, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los agentes solubilizantes descritos en este párrafo.
- 25

En algunas realizaciones, el componente no refrigerante comprende al menos un compatibilizador para mejorar la compatibilidad de uno o más lubricantes con las composiciones descritas. El compatibilizador puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarburos, éteres de hidrocarburos, éteres de polioxialquilenglicol (tales como dipropilenglicol dimetil éter), amidas, nitrilos, cetonas, clorocarbonos (tales como cloruro de metileno, tricloroetileno, cloroformo o mezclas de los mismos), ésteres, lactonas, éteres aromáticos, fluoroéteres, 1,1,1-trifluoroalcanos y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los compatibilizadores descritos en este párrafo.

30

El agente solubilizante y/o el compatibilizador pueden seleccionarse del grupo que consiste en éteres de hidrocarburos que consisten en los éteres que contienen solo carbono, hidrógeno y oxígeno, como dimetil éter (DME) y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los éteres de hidrocarburo descritos en este párrafo.

35

El compatibilizador puede ser un compatibilizador de hidrocarburo alifático o aromático lineal o cíclico que contiene de 6 a 15 átomos de carbono. El compatibilizador puede ser al menos un hidrocarburo, que puede seleccionarse del grupo que consiste en al menos hexanos, octanos, nonano y decanos, entre otros. Los compatibilizadores de hidrocarburos disponibles en el mercado incluyen, entre otros, los de Exxon Chemical (EE.UU.) vendidos con las marcas registradas Isopar® H, una mezcla de undecano (C_{11}) y dodecano (C_{12}) (un iso-parafínico C_{11} a C_{12} de alta pureza), Aromatic 150 (un aromático C_9 a C_{11}), Aromatic 200 (un aromático C_9 a C_{15}) y Naptha 140 (una mezcla de parafinas C_5 a C_{11} , naftenos e hidrocarburos aromáticos) y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los hidrocarburos descritos en este párrafo.

40

45

El compatibilizador puede ser alternativamente al menos un compatibilizador polimérico. El compatibilizador polimérico puede ser un copolímero aleatorio de acrilatos fluorados y no fluorados, en donde el polímero comprende unidades de repetición de al menos un monómero representado por las fórmulas $CH_2 = C(R^1) CO_2R^2$, $CH_2 = C(R^3) C_6H_4R^4$, y $CH_2 = C(R^5) C_6H_4XR^6$, en donde X es oxígeno o azufre; R^1 , R^3 y R^5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en radicales de alquilo C_1 - C_4 y H; y R^2 , R^4 y R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en radicales basados en cadenas de carbono que contienen C y F, y pueden contener además H, Cl, éter oxígeno o azufre en forma de grupos tioéter, sulfóxido o sulfona y mezclas de los mismos. Los ejemplos de tales compatibilizadores poliméricos incluyen aquellos disponibles en el mercado mediante E. I. du Pont de Nemours and Company, (Wilmington, DE, 19898, EE.UU.) con la marca registrada Zonyl® PHS. Zonyl® PHS es un copolímero aleatorio fabricado mediante la polimerización de 40 por ciento en peso de $CH_2 = C(CH_3) CO_2CH_2CH_2 (CF_2CF_2)_mF$ (también denominado fluorometacrilato Zonyl® o ZFM) en donde m es de 1 a 12, principalmente de 2 a 8 y 60 por ciento en peso de metacrilato de laurilo ($CH_2 = C(CH_3) CO_2 (CH_2)_{11}CH_3$, también denominado LMA).

50

55

En algunas realizaciones, el componente compatibilizador contiene de aproximadamente 0,01 a 30 por ciento en

peso (basado en la cantidad total de compatibilizador) de un aditivo que reduce la energía superficial de cobre, aluminio, acero metálicos u otros metales y aleaciones de metales de los mismos que se encuentran en los intercambiadores de calor de manera tal que se reduce la adherencia de los lubricantes al metal. Ejemplos de aditivos reductores de energía de la superficie del metal incluyen aquellos disponibles en el mercado mediante DuPont con las marcas registradas Zonyl® FSA, Zonyl® FSP y Zonyl® FSJ.

Otro componente no refrigerante que se puede usar con las composiciones de la presente invención puede ser un desactivador de superficies de metal. El desactivador de superficies de metal se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de bis (bencilideno) de areoxalilo (número de registro de CAS 6629-10-3), N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxihidrocinaimolhidracina (número de registro de CAS 32687-78-8), 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxihidrocinaimato (número de registro de CAS 70331-94-1), N,N'-(disaliciclideno)-1,2-diaminopropano (número de registro de CAS 94-91-7) y ácido etilendiaminotetraacético (número de registro de CAS 60-00-4) y sus sales, y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los desactivadores de superficies de metal descritos en este párrafo.

El componente no refrigerante usado con las composiciones de la presente invención puede ser alternativamente un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en fenoles impedidos, tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos o fosfitos, aril alquil éteres, terpenos, terpenoides, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, ácido ascórbico, tioles, lactonas, tioéteres, aminas, nitrometano, alquilsilanos, derivados de benzofenona, sulfuros de arilo, ácido divinil tereftálico, ácido difenil tereftálico, líquidos iónicos y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los estabilizadores descritos en este párrafo.

El estabilizador puede seleccionarse del grupo que consiste en tocoferol; hidroquinona; hidroquinona de t-butilo; monotiofosfatos; y ditiofosfatos, disponibles en el mercado mediante Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza, en adelante "Ciba", con la marca registrada Irgalube® 63; ésteres de dialquil tiofosfato, disponibles en el mercado mediante Ciba con las marcas registradas Irgalube® 353 e Irgalube® 350, respectivamente; trifenilfosforotionatos butilados, disponibles en el mercado mediante Ciba con la marca registrada Irgalube® 232; fosfatos de amina, disponibles en el mercado mediante Ciba con la marca registrada Irgalube® 349 (Ciba); fosfitos impedidos, disponibles en el mercado mediante Ciba como Irgafos® 168 y tris-(di-*tert*-butilfenil) fosfito, disponibles en el mercado mediante Ciba con la marca registrada Irgafos® OPH; (di-n-octil fosfito); y difenilfosfito de iso-decilo, disponible en el mercado mediante Ciba con la marca registrada Irgafos® DDPP; fosfatos de trialkilo, tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo y fosfato de tri(2-etilhexilo); fosfatos de triarilo que incluyen fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo y fosfato de trixilenilo; y fosfatos de alquil-arilo mixtos que incluyen fosfato de isopropilfenilo (IPPP) y fosfato de bis (t-butilfenil)fenilo (TBPP); fosfatos de trifenilo butilado, tales como los disponibles en el mercado con la marca registrada Syn-O-Ad® que incluye Syn-O-Ad® 8784; fosfatos de trifenilo *tert* butilados, tales como los disponibles en el mercado con la marca registrada Durad®620; fosfatos de trifenilo isopropilados, como los disponibles en el mercado con las marcas registradas Durad® 220 y Durad®110; anisol; 1,4-dimetoxibenceno; 1,4-dietoxibenceno; 1,3,5-trimetoxibenceno; mirceno, aloocimeno, limoneno (en particular, d-limoneno); retinaldehído; pineno; mentol; geraniol; farnesol; fitol; vitamina A; terpineno; delta-3-careno; terpinoleno; felandreno; fencheno; dipenteno; caratenoides, como licopeno, betacaroteno y xantófilas, como zeaxantina; retinoides, tales como hepaxantina e isotretinoína; bornano; óxido de 1,2-propileno; óxido de 1,2-butileno; éter n-butilglicidílico; trifluorometiloxirano; 1,1-bis (trifluorometil) oxirano; 3-etil-3-hidroximetil-oxetano, tal como OXT-101 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3 -(fenoxi) metil-oxetano, tal como OXT-211 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((2-etil-hexiloxi)metil)-oxetano, tal como OXT-212 (Toagosei Co., Ltd); ácido ascórbico; metanotiol (metil mercaptano); etanotiol (etil mercaptano); coenzima A; ácido dimercaptosuccínico (DMSA); mercaptano de pomelo ((R) -2- (4-metilciclohex-3-enil) propano-2-tiol); cisteína (ácido (R) -2-amino-3-sulfanil-propanoico); lipoamida (1,2-ditiolano-3-pentanamida); 5,7-bis (1,1-dimetiletil)-3-[2,3 (o 3,4)-dimetilfenil]-2(3H)-benzofuranona, disponible en el mercado mediante Ciba con la marca registrada Irganox®HP-136; fenil sulfuro de bencilo; sulfuro de difenilo; diisopropilamina; 3,3'-tiopropionato de dioctadecilo, disponible en el mercado mediante Ciba con la marca registrada Irganox® PS 802 (Ciba); 3,3'-tiopropionato de dido-decilo, disponible en el mercado mediante Ciba con la marca registrada Irganox® PS 800; sebacato de di- (2,2,6,6-tetram-etil-4-piperidilo), disponible en el mercado mediante Ciba con la marca registrada Tinuvin® 770; poli-(N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidil succinato, disponible en el mercado mediante Ciba con la marca registrada Tinuvin® 622LD (Ciba); metil bis sebo amina; bis sebo amina; fenol-alfa-naftilamina; bis(dimetilamino) metilsilano (DMAMS); tris(trimetilsilil) silano (TTMSS); viniltriatoxisilano; viniltrimetoxisilano; 2,5-difluorobenzofenona; 2',5'-dihidroxiacetofenona; 2-aminobenzofenona; 2-clorobenzofenona; fenil sulfuro de bencilo; sulfuro de difenilo, sulfuro de dibencilo, líquidos iónicos; y mezclas y combinaciones de los mismos.

El aditivo usado con las composiciones de la presente invención puede ser alternativamente un estabilizador líquido iónico. El estabilizador líquido iónico se puede seleccionar del grupo que consiste en sales orgánicas que son líquidas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), aquellas sales que contienen cationes seleccionados del grupo que consiste en piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, oxazolio y triazolio y mezclas de los mismos; y aniones seleccionados del grupo que consiste en [BF₄]-, [PF₆]-, [SbF₆]-, [CF₃SO₃]-, [HCF₂CF₂SO₃]-, [CF₃HFCF₂SO₃]-, [HCClFCF₂SO₃]-, [(CF₃SO₂)₂N]-, [(CF₃CF₂SO₂)₂N]-, [(CF₃SO₂)₃C]-, [CF₃CO₂]-, y F- y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los estabilizantes iónicos líquidos se seleccionan del grupo que consiste en emim BF₄ (tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio); bmim BF₄ (tetraborato de 1-butil-3-metilimidazolio); emim PF₆ (hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio); y bmim PF₆ (hexafluorofosfato de 1-butil-3-

metilimidazolio), todos ellos disponibles mediante Fluka (Sigma-Aldrich).

En algunas realizaciones, el estabilizador puede ser un fenol impedido, que es cualquier compuesto de fenol sustituido, incluidos los fenoles que comprenden uno o más grupos sustituyentes alifáticos sustituidos o cíclicos, de cadena recta o ramificada, como los monofenoles alquilados que incluyen 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol; 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-*terc*-butilfenol; tocoferol; y similares, hidroquinona e hidroquinonas alquiladas que incluyen t-butil hidroquinona, otros derivados de hidroquinona; y similares, tiobifenil éteres hidroxilados, que incluyen 4,4'-tio-bis(2-metil-6-*terc*-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-*terc*-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-*terc*-butilfenol); y similares, alquiliden-bisfenoles, incluyendo: 4,4'-metilenobis(2,6-di-*terc*-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol); derivados de 2,2'- o 4,4-bifenoldioles; 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-bifenoldioles, incluyendo 2,2'-metilenobis(4-etil-6-*terc*-butilfenol); hidroxitolueno butilado (BHT o 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol), bisfenoles que comprenden heteroátomos que incluyen 2,6-di-*terc*-alfa-dimetilamino-p-cresol, 4,4'-tiobis(6-*terc*-butil-m-cresol) y similares; acilaminofenoles; 2,6-di-*terc*-butil-4(N,N'-dimetilaminometilfenol); sulfuros que incluyen; sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-*terc*-butilbencilo), sulfuro de bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilo) y mezclas de los mismos, que significa mezclas de cualquiera de los fenoles descritos en este párrafo.

El componente no refrigerante que se usa con las composiciones de la presente invención puede ser alternativamente un trazador. El trazador puede ser dos o más compuestos trazadores de la misma clase de compuestos o de diferentes clases de compuestos. En algunas realizaciones, el trazador está presente en las composiciones en una concentración total de aproximadamente 50 partes por millón (ppm) en peso a aproximadamente 1.000 ppm, basado en el peso de la composición total. En otras realizaciones, el trazador está presente a una concentración total de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 500 ppm. Como alternativa, el trazador está presente en una concentración total de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 300 ppm.

El trazador puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrofluorocarbonos (HFC), hidrofluorocarbonos deuterados, perfluorocarburos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos y cetonas, óxido nitroso y combinaciones de los mismos. Como alternativa, el trazador puede seleccionarse del grupo que consiste en fluoroetano, 1,1,-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano, 1,1,1,2,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tri-decafluoroheptano, yodotrifluorometano, hidrocarburos deuterados, hidrofluorocarburos deuterados, perfluorocarburos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos, cetonas, óxido nitroso (N₂O) y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el trazador es una mezcla que contiene dos o más hidrofluorocarbonos, o un hidrofluorocarbono en combinación con uno o más perfluorocarbonos.

El trazador se puede agregar a las composiciones de la presente invención en cantidades predeterminadas para permitir la detección de cualquier dilución, contaminación u otra alteración de la composición.

El aditivo que puede usarse con las composiciones de la presente invención puede ser alternativamente un perfluoropoliéter como se describe en detalle en el documento US2007-0284555.

Se reconocerá que ciertos los aditivos mencionados anteriormente como adecuados para el componente no refrigerante se han identificado como refrigerantes potenciales. Sin embargo, de acuerdo con esta invención, cuando se usan estos aditivos, no están presentes en una cantidad que afecte las características novedosas y básicas de las mezclas de refrigerantes de la presente invención. Preferiblemente, las mezclas de refrigerantes y las composiciones de la presente invención que los contienen, no contienen más de aproximadamente 0,5 por ciento en peso de los refrigerantes distintos de HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze.

En una realización, las composiciones descritas en la presente memoria pueden prepararse mediante cualquier método conveniente para combinar las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades de componentes deseadas y luego, combinar los componentes en un recipiente apropiado. Se puede usar agitación, si se desea.

Las composiciones de la presente invención tienen un potencial de agotamiento de ozono nulo y un bajo potencial de calentamiento global (PCG). Además, las composiciones de la presente invención tendrán potenciales de calentamiento global que son menos que muchos refrigerantes de hidrofluorocarbono actualmente en uso. Un aspecto de la presente invención es proporcionar un refrigerante con un potencial de calentamiento global de menos de 1.000, menos de 600, menos de 500, menos de 400, menos de 300, menos de 150, menos de 100 o menos de 50.

Aparatos, métodos y procedimientos de uso

Las composiciones descritas en la presente memoria son útiles como composiciones de transferencia de calor o refrigerantes. En particular, las composiciones que comprenden HFO-1234yf, HFC-32 y HFO-1234ze son útiles como refrigerantes. Además, las composiciones que comprenden HFO-1234yf, HFC-32 y HFO-1234ze son útiles como reemplazos para R410A en sistemas de aire acondicionado y sistemas de bomba de calor.

Los sistemas de aire acondicionado por compresión de vapor y de bomba de calor incluyen un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión. Un ciclo de refrigeración reutiliza el refrigerante en múltiples etapas, produciendo un efecto de enfriamiento en una etapa y un efecto de calentamiento en una etapa diferente. El ciclo se puede describir simplemente de la siguiente manera: El refrigerante líquido ingresa al evaporador a través de un dispositivo de expansión, y el refrigerante líquido hierve en el evaporador, extrayendo calor del ambiente, a baja temperatura para formar un gas y producir enfriamiento. A menudo, el aire o un fluido de transferencia de calor fluye sobre o alrededor del evaporador para transferir el efecto de enfriamiento causado por la evaporación del refrigerante en el evaporador a un cuerpo a enfriar. El gas de baja presión entra en un compresor en el que se comprime el gas para elevar su presión y temperatura. El refrigerante gaseoso a presión más alta (comprimido) ingresa luego al condensador en el que el refrigerante se condensa y descarga su calor al medio ambiente. El refrigerante regresa al dispositivo de expansión a través del cual el líquido se expande desde el nivel de presión más alta en el condensador hasta el nivel de presión baja en el evaporador, repitiendo así el ciclo.

Se proporciona un método para reemplazar el R410A en equipos de aire acondicionado y bombas de calor, incluido un evaporador diseñado para una temperatura de evaporación del refrigerante de aproximadamente -5°C a aproximadamente 20°C. El método comprende reemplazar dicho R410A con un refrigerante de la presente invención que consiste en HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze.

En una realización, se proporciona un método para producir enfriamiento en equipos de aire acondicionado o bombas de calor adecuados para usar R410A como refrigerante. El método comprende producir enfriamiento en dicho equipo usando un refrigerante de la presente invención que consiste en HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze como refrigerante.

En una realización, se proporciona un método para producir calor en un equipo de bomba de calor adecuado para usar R410A como refrigerante. El método comprende producir calor en dicho equipo usando un refrigerante de la presente invención que consiste en HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze como refrigerante.

En una realización, se proporciona un aparato de aire acondicionado o bomba de calor que contiene una composición refrigerante y es adecuado para usar una composición refrigerante en donde el R410A es el componente refrigerante de dicha composición refrigerante. El aparato se caracteriza porque contiene la composición refrigerante de la presente invención que consiste en HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze.

En otra realización, se proporciona un aparato de aire acondicionado o bomba de calor que contiene una composición refrigerante e incluye un evaporador diseñado para una temperatura de evaporación del refrigerante entre aproximadamente -5°C y aproximadamente 20°C. El aparato se caracteriza porque contiene la composición refrigerante de la presente invención que consiste en HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze.

En una realización, se describe en la presente memoria un procedimiento para producir enfriamiento que comprende condensar un componente refrigerante de una composición como se describe en la presente memoria que contiene HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze y luego, evaporar dicho componente refrigerante en las proximidades de un cuerpo a refrigerarse. En otra realización, el enfriamiento tiene lugar en un equipo de aire acondicionado o bomba de calor adecuado para usar R410A como refrigerante.

Un cuerpo a enfriarse puede definirse como cualquier espacio, ubicación, objeto o cuerpo para el cual es deseable proporcionar enfriamiento. Los ejemplos incluyen espacios (abiertos o cerrados) que requieren aire acondicionado o refrigeración, como casas unifamiliares, casas adosadas o edificios de departamentos múltiples o edificios públicos.

En otra realización, se describe en la presente memoria un procedimiento para producir calor que comprende evaporar un componente refrigerante de una composición como se describe en la presente memoria que contiene HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze y posteriormente, condensar dicho componente refrigerante en las proximidades de un cuerpo a calentarse. En otra realización, el calentamiento tiene lugar en un equipo de bomba de calor adecuado para usar R410A como refrigerante.

Un cuerpo a calentarse puede definirse como cualquier espacio, ubicación, objeto o cuerpo para el cual es deseable proporcionar calor. Los ejemplos incluyen espacios (abiertos o cerrados) que requieren calefacción, como casas unifamiliares, casas adosadas o edificios de departamentos múltiples o edificios públicos.

Por proximidad se entiende que el evaporador del sistema que contiene la mezcla de refrigerante está ubicado dentro o adyacente al cuerpo que se va a enfriar o calentar, de modo que el aire que se mueve sobre el evaporador se mueva dentro o alrededor del cuerpo a enfriarse o calentarse.

En algunas realizaciones, las mezclas de refrigerantes como se describen en la presente memoria pueden ser útiles, en particular, en aplicaciones de aire acondicionado y bombas de calor, que incluyen acondicionadores de aire autónomos de ventana, acondicionadores de aire de terminal compacta (PTAC, por sus siglas en inglés), bombas de calor o acondicionadores de aire mini split o mini split sin conductos, sistemas residenciales y comerciales con conductos, y bombas de calor o acondicionadores de aire compactos, como unidades de techo. Además, en algunas realizaciones, las composiciones descritas pueden funcionar como refrigerantes primarios en sistemas de bucle secundario que proporcionan refrigeración o calefacción a ubicaciones a distancia mediante el uso de un fluido de

transferencia de calor secundario, que puede comprender agua, un glicol, dióxido de carbono o un fluido de hidrocarburo fluorado. En este caso, el fluido de transferencia de calor secundario es el cuerpo a enfriarse o calentarse, ya que está adyacente al evaporador y se enfría o calienta antes de pasar a un cuerpo a distancia para ser enfriado o calentado.

- 5 Las composiciones descritas en la presente memoria pueden ser útiles como reemplazos de bajo PCG (potencial de calentamiento global) para los refrigerantes usados actualmente, incluyendo R410A (designación de la ASHRAE para una mezcla de 50 por ciento en peso de R125 y 50 por ciento en peso de R32).

- 10 A menudo, los refrigerantes de reemplazo son más útiles si se pueden usar en el equipo de refrigeración original diseñado para un refrigerante diferente. Además, las composiciones como se describen en la presente memoria pueden ser útiles como reemplazos para R410A en equipos diseñados para R410A con algunas modificaciones del sistema. Además, las composiciones tal como se describen en la presente memoria que comprenden HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze pueden ser útiles para reemplazar el R410A en equipos específicamente modificados o producidos en su totalidad para estas nuevas composiciones que comprenden HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze.

- 15 En muchas aplicaciones, algunas realizaciones de las composiciones descritas son útiles como refrigerantes y proporcionan al menos un rendimiento de enfriamiento comparable (es decir, capacidad de enfriamiento y eficiencia energética) como el refrigerante para el que se busca un reemplazo.

- 20 En otra realización, se proporciona un método para reemplazar un refrigerante seleccionado del grupo que consiste en R410A. El método comprende cargar un aparato de aire acondicionado o bomba de calor con una mezcla de refrigerante que comprende HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze como se describe en la presente memoria. En una realización, el aparato de refrigeración es adecuado para su uso con R410A. En otra realización, el aparato de refrigeración incluye sistemas con temperaturas de evaporación en el intervalo de aproximadamente -5°C a aproximadamente 20°C. Cabe destacar las realizaciones en donde el aparato de refrigeración incluye sistemas con temperaturas de evaporación en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 10°C.

- 25 En otra realización, se proporciona un método para recargar un sistema de transferencia de calor que contiene un refrigerante a reemplazarse y un lubricante, comprendiendo dicho método retirar el refrigerante a reemplazarse del sistema de transferencia de calor mientras se retiene una porción sustancial del lubricante en dicho sistema y se introduce una de las composiciones descritas en la presente memoria que contienen HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze en el sistema de transferencia de calor.

- 30 En otra realización, se proporciona un sistema de intercambio de calor que comprende una composición descrita en la presente memoria, en donde dicho sistema se selecciona del grupo que consiste en acondicionadores de aire, bombas de calor, enfriadores y sistemas que tienen combinaciones de los mismos.

- 35 En una realización, se proporciona un sistema de transferencia de calor que contiene una composición como se describe en la presente memoria. En otra realización, se describe un sistema de aire acondicionado o un aparato de bomba de calor que contiene una composición como se describe en la presente memoria. En otra realización, se describe un aparato de aire acondicionado estacionario que contiene una composición como se describe en la presente memoria. En una realización particular, se describe un aparato de bomba de calor estacionario que contiene la composición de la presente invención. En otra realización particular, se describe un aparato de bomba de calor móvil que contiene la composición de la presente invención. El aparato incluye típicamente un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión.

Ejemplos

Los conceptos descritos en la presente memoria se describirán adicionalmente en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

Ejemplo 1

- 45 Fuga de vapor de las composiciones de HFC-32/HFO-1234yf/HFO-1234ze

- Las composiciones de la presente invención y las composiciones comparativas se evalúan bajo condiciones de fuga de vapor, como se describe en la norma 34 de la ASHRAE titulada "Designation and Safety Classification of Refrigerants" (designación y clasificación de seguridad de refrigerantes) para evaluar escenarios en los que se podrían cumplir los requisitos de no inflamabilidad y un límite de exposición ocupacional (LEO) de menos 400 ppm. Esto permitiría un índice de toxicidad más bajo, no inflamable, de clase A1 según la ASHRAE, que es preferido por la industria de la calefacción, ventilación, aire acondicionado y refrigeración (HVAC & R, por sus siglas en inglés) Según la norma, se desarrollan formulaciones nominales y luego, se asignan tolerancias de fabricación (ya que en la práctica comercial, no se hacen formulaciones exactas). La formulación del caso más desfavorable (WCF, por sus siglas en inglés) se selecciona para representar la formulación que podría ser la más inflamable y la más tóxica en función de la inflamabilidad y los LEO de los componentes individuales. Los cambios en la WCF se determinan para la fuga de vapor en las condiciones más desfavorables, que en el caso de las composiciones de la presente

invención es el punto de burbuja de la WCF + 10°C o -40°C, lo que sea mayor según la norma. Las condiciones de fuga de vapor continúan hasta que la formulación alcanza la presión atmosférica (después de aproximadamente 89-95% de fuga), y se determina la formulación fraccionada del caso más desfavorable (WCFF, según sus siglas en inglés) que indica la composición residual de líquido o vapor, que se espera sea la más inflamable o la más tóxica. Si el LEO está por encima de 400 ppm y se espera que la WCFF no sea inflamable, se considera una mezcla preferida. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación para un intervalo de LEO potenciales para HFO-1234yf a 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm y 200 ppm y las composiciones se ajustan en consecuencia para cumplir con los requisitos de la Clase A1.

Tabla 1

	% en peso				
	HFO-1234yf	HFC-32	trans-HFO-1234ze	LEO (ppm)	PCG
R410A				1.000	2.088
Si el LEO de HFO-1234yf = 50					
Nominal	5	72,5	22,5	649	491
Tolerancia de fabricación	3-7	70,5-74,5	20,5-24,5		
	% en peso				
	HFO-1234yf	HFC-32	trans-HFO-1234ze	LEO (ppm)	PCG
WCF	7	70,5	22,5		
WCFF - Comp. líquido final después de una fuga de 89,4% en punto de burbuja + 10°C = -40°C, 90% completo	7,9	15,0	77,1	410	
Si el LEO de HFO-1234yf = 100					
Nominal	10	72,5	17,5	664	491
Tolerancia de fabricación	8-12	70,5-74,5	15,5-19,5		
WCF	12	70,5	17,5		
WCFF - Comp. líquido final después de una fuga de 91,7% en punto de burbuja + 10°C = -40°C, 90% completo	16,3	13,9	69,8	415	
Si el LEO de HFO-1234yf = 150					
Nominal	14	72,5	13,5	693	491
Tolerancia de fabricación	12-16	70,5-74,5	11,5-15,5		
WCF	16	70,5	13,5		
WCFF - Comp. líquido final después de una fuga de 93,3% en punto de burbuja + 10°C = -40°C, 90% completo	28,6	12,6	58,8	417	
Si el LEO de HFO-1234yf = 200					
Nominal	18	72,5	9,5	715	491
Tolerancia de fabricación	16-20	70,5-74,5	7,5-11,5		
WCF	20	70,5	8,5		
WCFF - Comp. líquido final después de una fuga de 94,7% en punto de burbuja + 10°C = -40°C, 90% completo	39,1	11,7	49,2	403	

Los datos muestran que las composiciones de la presente invención que contienen de 3 a 12 por ciento en peso de HFO-1234yf, de 68 a 74,5 por ciento en peso de HFC-32 y de 15,5 a 24,5 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze

proporcionan composiciones nominales, así como composiciones de WCFF, con un LEO que excede 400 ppm, lo que indica una toxicidad más baja de Clase A según la norma 34-2010 de la ASHRAE, incluso cuando el LEO de HFO-1234yf se establece en 50 o 100 ppm. Estas composiciones también tendrán una velocidad de combustión inferior a 10 cm/s porque cada componente de la composición tiene una velocidad de combustión inferior a 10 cm/s. De este modo, se establecen estas composiciones como una clasificación de inflamabilidad menor de 2L según la norma de la ASHRAE.

Ejemplo 2

Rendimiento de enfriamiento para las composiciones de HFC-32/HFO-1234yf/HFO-1234ze

El rendimiento de enfriamiento para las composiciones de la presente invención se determina y se muestra en la Tabla 2 en comparación con R-404A; R-507A; R-407F; y R-407A. Las temperaturas de descarga del compresor, el IRC (eficiencia energética) y la capacidad de enfriamiento (cap.) se calculan a partir de las mediciones de propiedades físicas para las siguientes condiciones específicas (como típicas del aire acondicionado):

Temperatura del evaporador:	4°C
Temperatura del condensador:	40°C
Cantidad de subenfriamiento:	6°K (-267,15°C)
Temperatura del gas de retorno:	18°C
Eficacia del compresor:	70%

Cabe destacar que el sobrecalentamiento está incluido en la capacidad de enfriamiento. El PCG también se ha calculado en función de los valores del IPCC AR4 cuando están disponibles.

Tabla 2

	% en peso			LEO (ppm)	PCG	Temp. de descarga (°C)	Cap. (kJ/m ³)	Cap. relativa para 410A	IRC	IRC relativo para 410A
	1234yf	32	trans-1234ze							
R-41 OA				1.000	2.088	83	5.658	100%	4,312	100%
R-32				1.000	675	104	6.136	108%	4,317	100%
	7,5	68	24,5	549	461	91	5.268	93%	4,354	101%
	5	72,5	22,5	649	491	93	5.406	96%	4,352	101%
	4	74,5	21,5	699	504	94	5.465	97%	4,351	101%
	10	72,5	17,5	664	491	93	5.461	97%	4,351	101%

Los datos en la Tabla 2 indican que las composiciones de la presente invención servirían como buenos reemplazos para R-410A. Estas composiciones muestran capacidad de enfriamiento dentro de aproximadamente 4% de R-410A y una eficiencia energética mejorada. Además, las temperaturas de descarga del compresor mejoran en comparación con el R-32, lo que mejora la vida útil del compresor. Las composiciones de la presente invención también tienen un PCG reducido. Por lo tanto, las composiciones de la presente invención proporcionan el mejor equilibrio de propiedades como reemplazos para R-410A.

Ejemplo 3

Ejemplo comparativo: Fuga de vapor de otras composiciones de HFC-32/HFO-1234yf/HFO-1234ze

Se evalúan otras composiciones que contienen HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze en condiciones de fuga de vapor como se describió anteriormente en los Ejemplos 1. Las condiciones de fuga de vapor continúan hasta que la formulación alcanza la presión atmosférica (para este ejemplo, después de aproximadamente 67-97% de fuga), y se determina la formulación fraccionada del caso más desfavorable (WCFF) que indica la composición residual de líquido o vapor que se espera sea la más tóxica. Se calcula el LEO para la WCFF. Si está por encima de 400 ppm, la

ES 2 703 331 T3

composición se puede clasificar como un refrigerante de toxicidad de clase A (menor toxicidad) por la ASHRAE. Los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación para los LEO para HFO-1234yf a 50 ppm y 100 ppm.

Tabla 3

Caso 1		
Composición inicial (A)		Composición líquida después de una fuga de 67,1% (WCFF) a -38,9°C
Compuesto	% en peso	% en peso
R32	40	11,1
1234yf	40	50,6
trans-1234ze	20	38,3
LEO de 1234yf (ppm)	LEO de la mezcla (ppm)	LEO de la mezcla de WCFF (ppm)
50	162	104
100	288	196
Caso 2		
Composición inicial (B)		Composición líquida después de una fuga de 63,0% (WCFF) a -38,5°C
Compuesto	% en peso	% en peso
R32	40	12,7
1234yf	30	34,5
trans-1234ze	30	52,8
LEO de 1234yf (ppm)	LEO de la mezcla (ppm)	LEO de la mezcla de WCFF (ppm)
50	204	147
100	347	262
Caso 3		
Composición inicial (C)		Composición líquida después de una fuga de 58,4% (WCFF) a -38,1°C
Compuesto	% en peso	% en peso
R32	40	14,3
1234yf	20	20,9
trans-1234ze	40	64,8
LEO de 1234yf (ppm)	LEO de la mezcla (ppm)	LEO de la mezcla de WCFF (ppm)
50	275	221
100	437	364
Caso 4		
Composición inicial (D)		Composición líquida después de una fuga de 97,3% (WCFF) a -40°C
Compuesto	% en peso	% en peso
R32	70	10
1234yf	28	73,6
trans-1234ze	2	16,4
LEO de 1234yf (ppm)	LEO de la mezcla (ppm)	LEO de la mezcla de WCFF (ppm)
50	256	74
100	421	144

ES 2 703 331 T3

Caso 5		
Composición inicial (E)		Composición líquida después de una fuga de 97,3% (WCFF) a -40°C
Compuesto	% en peso	% en peso
R32	75	10,9
1234yf	23	65,9
trans-1234ze	2	23,2
LEO de 1234yf (ppm)	LEO de la mezcla (ppm)	LEO de la mezcla de WCFF (ppm)
50	302	82
100	477	159
Caso 6		
Composición inicial (F)		Composición líquida después de una fuga de 97,3% (WCFF) a -40°C
Compuesto	% en peso	% en peso
R32	70	15,6
1234yf	20	33,3
trans-1234ze	10	51,1
LEO de 1234yf (ppm)	LEO de la mezcla (ppm)	LEO de la mezcla de WCFF (ppm)
50	324	155
100	501	275
Caso 7		
Composición inicial (G)		Composición líquida después de una fuga de 97,3% (WCFF) a -40°C
Compuesto	% en peso	% en peso
R32	75	17,4
1234yf	15	23,6
trans-1234ze	10	59,0
LEO de 1234yf (ppm)	LEO de la mezcla (ppm)	LEO de la mezcla de WCFF (ppm)
ppm	ppm	ppm
50	397	207
100	579	347

Los datos demuestran que las composiciones A a G producen composiciones de WCFF durante la fuga que tienen un LEO inferior a 400. Por lo tanto, estas composiciones serían clasificadas por la ASHRAE como refrigerantes de clase B, de mayor toxicidad.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que consiste en:

(A) un componente refrigerante que consiste esencialmente de 3 a 12 por ciento en peso de HFO-1234yf, de 68 a 74,5 por ciento en peso de HFC-32, y de 15,5 a 24,5 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze; y opcionalmente

5 (B) un componente no refrigerante.

10 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente no refrigerante consiste en uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en lubricantes, tintes, agentes solubilizantes, compatibilizadores, estabilizadores, trazadores, perfluoropoliéteres, agentes antidesgaste, agentes de presión extrema, inhibidores de la corrosión y la oxidación, reductores de energía de superficies de metal, desactivadores de superficies de metal, depuradores de radicales libres, agentes de control de la espuma, mejoradores del índice de viscosidad, inhibidores de punto de congelación, detergentes, reguladores de viscosidad y mezclas de los mismos.

3. Uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 1 como refrigerante.

4. El uso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el refrigerante reemplaza a R-410A.

15 5. El uso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el refrigerante se usa en un sistema de aire acondicionado o bomba de calor con una temperatura de evaporación de aproximadamente -5°C a aproximadamente 20°C.

6. Un aparato de aire acondicionado o bomba de calor que contiene la composición de acuerdo con la reivindicación 1.

7. El aparato de aire acondicionado o bomba de calor de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el aparato incluye un evaporador con una temperatura de evaporación de aproximadamente -5°C y aproximadamente 20°C.

20

