

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 937**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04** (2006.01)

**C09K 3/30** (2006.01)

**C07C 17/38** (2006.01)

**C07C 19/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2013 PCT/US2013/056396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14031962**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2013 E 13831214 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2888334**

54 Título: **Mezclas refrigerantes que comprenden tetrafluoropropanos y difluorometano y sus usos**

30 Prioridad:

**23.08.2012 US 201261692314 P**

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

**13.03.2019**

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 2 703 937 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 refrigerantes que comprenden tetrafluoropropanos y difluorometano y sus usos

### Antecedentes

#### 1. Campo de la descripción

- 5 La presente descripción se refiere a composiciones para su uso en sistemas de refrigeración en las que la composición comprende tetrafluoropropanos y difluorometano. Las composiciones de la presente invención son útiles en métodos para producir enfriamiento, en métodos para sustituir a los refrigerantes y en aparatos de refrigeración.

#### 2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 En las últimas décadas, la industria de la refrigeración ha estado trabajando para descubrir sustitutos de refrigerantes para los clorofluorocarbonos (CFC) e hidroclorofluorocarbonos (HCFC) que destruyen el ozono y que se están retirando progresivamente 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 ampliamente utilizando en este momento, tienen un potencial de destrucción del ozono de cero y, por tanto, no se ven afectados por la actual fase reguladora como resultado del protocolo de Montreal.

- 15 En último término, otras normas ambientales podrían provocar la retirada progresiva global de ciertos refrigerantes de HFC. En la actualidad, la industria se está enfrentando a normas con relación al potencial de calentamiento global ("global warming potential", GWP) para los refrigerantes empleados en el aire acondicionado móvil. Si las normas se aplicasen con más amplitud en el futuro, por ejemplo, para sistemas de refrigeración y aire acondicionado estacionarios, todavía resultarían más necesarios refrigerantes que pudiesen emplearse en todas las áreas de la industria de la refrigeración y el aire acondicionado. La incertidumbre con respecto a los requisitos reguladores finales con respecto al GWP ha obligado a la industria a considerar múltiples compuestos y mezclas candidatas.

- 20 Los sustitutos de los refrigerantes previamente propuestos para los refrigerantes de HFC y mezclas de refrigerantes de HFC incluyen HFC-152a, hidrocarburos puros, tales como butano o propano, o refrigerantes "naturales", tales como CO<sub>2</sub>. Cada uno de estos sustitutos sugeridos presenta problemas que incluyen toxicidad, inflamabilidad, baja eficacia energética o requieren grandes modificaciones en el diseño de los equipos. También se han propuesto nuevos sustitutos para HCFC-22, R-134a, R-404A, R-507A, R-407C y R-410A, entre otros. La incertidumbre con respecto a cuáles serán los requisitos reguladores con relación al GWP que finalmente se adopten ha obligado a la industria a considerar múltiples compuestos y mezclas candidatas que equilibren la necesidad de tener un GWP bajo, un OEL mayor que 400 ppm, no ser inflamables y la relación con los parámetros de actuación del sistema existentes.

- 25 Los documentos CN 102 516 945 A y WO 2012/065026 A2 describen composiciones refrigerantes que comprenden HFO-1234yf, HFC-32, HFC-152a y trans-HFO-1234ze. Además, el documento US 2007/007488 A1 describe composiciones refrigerantes que comprenden HFO-1234yf, HFO-1234ze y uno o más compuestos adicionales, que incluyen HFC-32. Sin embargo, ninguno de estos documentos describe las composiciones según la presente invención.

### Breve resumen

- 30 Se ha descubierto que ciertas composiciones que comprenden tetrafluoropropanos y difluorometano poseen propiedades adecuadas para permitir su uso como sustitutos de los refrigerantes de mayor GWP que se emplean en la actualidad, en particular R404A, R407A, R407F y R507A.

Según la presente invención, se describen composiciones que consisten en: (A) un componente refrigerante que consiste fundamentalmente en 4 al 16% en peso de HFO-1234yf, del 34 al 38% en peso de HFC-32, y del 48 al 60% en peso de trans-HFO-1234ze; y, opcionalmente (B) un componente no refrigerante.

- 45 Las mezclas de refrigerantes del componente refrigerante son útiles como componentes en composiciones que contienen también componentes no refrigerantes (por ejemplo, lubricantes), en procesos para producir refrigeración, en métodos para sustituir los refrigerantes R404A, R407A, R407F o R-507A, y en aparatos de refrigeración.

### Breve descripción de la figuras

- 50 La figura 1 es una gráfica de una realización de la gama de composiciones según se reivindica y que presenta otros puntos de datos específicos conocidos. Cada vértice del triángulo se corresponde al 100% de los componentes indicados, HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze.

**Descripción detallada**

Antes de abordar los detalles de las realizaciones descritas a continuación se definen o aclaran algunos términos y expresiones.

*Definiciones*

5 Tal como se emplea en la presente, la expresión fluido de transferencia de calor significa una composición empleada para transportar el calor desde una fuente de calor hasta un sumidero de calor.

Una fuente de calor se define como cualquier espacio, localización, objeto o cuerpo del cual resulta deseable añadir, transferir, mover o retirar calor. Los ejemplos de fuentes de calor son espacios (abiertos o cerrados) que requieren de refrigeración o enfriamiento, tales como cámaras refrigerantes o neveras en un supermercado, espacios  
 10 construidos que requieren de aire acondicionado, enfriadores de agua industriales o el compartimento de los pasajeros en un automóvil que requiere de aire acondicionado. En algunas realizaciones, la composición de transferencia de calor puede permanecer en un estado constante a lo largo del proceso de transferencia (es decir, no se evapora ni se condensa). En otras realizaciones, los procesos de enfriamiento evaporativo pueden utilizar también composiciones de transferencia de calor.

15 Un sumidero de calor se define como espacio, localización, objeto o cuerpo capaz de absorber calor. Un sistema de refrigeración de compresión de vapor es un ejemplo de dicho sumidero de calor.

Un refrigerante se define como un fluido de transferencia de calor que sufre un cambio de fase de líquido a gas y al revés durante el ciclo empleado para transferir el calor.

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

Los ejemplos de sistemas de transferencia de calor son cualquier tipo de sistema de refrigeración y sistema de aire acondicionado que incluyen, pero no se limitan a aires acondicionados, neveras, refrigeradores, bombas de calor, enfriadores de agua, enfriadores evaporadores inundados, enfriadores de expansión directa, cámaras frigoríficas, refrigeradores móviles, unidades de aire acondicionado móviles, deshumidificadores y sus combinaciones.  
 25

Tal como se emplea en la presente, un sistema de transferencia de calor móvil se refiere a cualquier aparato de refrigeración, aire acondicionado o calentador incorporado en una unidad de transporte por carretera, ferrocarril, marítimo o aéreo. Además, las unidades de refrigeración o aire acondicionado móviles incluyen los aparatos que son independientes de cualquier vehículo en movimiento y que son conocidos como sistemas "intermodales". Estos sistemas intermodales incluyen los "contenedores" (transporte combinado marítimo/terrestre), así como los "cuerpos de intercambio" (transporte combinado por carretera/ferrocarril).  
 30

Tal como se emplean en la presente, los sistemas de transferencia de calor estacionarios son sistemas que están fijos durante el funcionamiento. Un sistema de transferencia de calor estacionario puede estar asociado o unido a edificios de cualquier tipo o puede ser un dispositivo autónomo localizado al aire libre, tal como una máquina expendedora de refrescos. Estas aplicaciones estacionarias pueden ser aires acondicionados y bombas de calor estacionarios que incluyen, pero no se limitan a enfriadores, bombas de calor de alta temperatura, sistemas de aire acondicionado para el hogar, para tiendas o industriales (que incluyen bombas de calor para el hogar), e incluyen terminales de ventanas, sin conductos, con conductos y envasados y los que se encuentran en el exterior, pero conectados al edificio, tales como sistemas de tejado. En las aplicaciones de refrigeración estacionarias, las composiciones descritas pueden ser útiles en equipos que incluyen refrigeradores y neveras para el hogar, para tiendas o industriales, máquinas de hielo, neveras y enfriadores autónomos, enfriadores evaporadores inundados, enfriadores de expansión directa, cámaras y expositores frigoríficos y enfriadores y sistemas de combinación. En algunas realizaciones, las composiciones descritas pueden emplearse en sistemas de refrigeración de supermercados. Además, las aplicaciones estacionarias pueden utilizar un sistema en bucle secundario que emplea un refrigerante principal para producir enfriamiento en una localización que se transfiere a una localización remota a través de un fluido de transferencia de calor secundario.  
 35  
 40  
 45

La capacidad de refrigeración (también denominada capacidad de enfriamiento) es una expresión que define el cambio en la entalpía de un refrigerante en un evaporador por libra o kilo de refrigerante circulado, o el calor retirado 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 medición de la capacidad de refrigerante o composición de transferencia de calor para producir enfriamiento. Por tanto, cuanto mayor sea la capacidad, mayor será el enfriamiento producido. La tasa de enfriamiento se refiere al calor retirado por el refrigerante en el evaporador por unidad de tiempo.  
 50

El coeficiente de actuación ("coefficient of performance", COP) es la cantidad de calor retirada dividida entre la entrada de energía requerida para hacer que el ciclo funcione. Cuanto mayor sea el COP, mayor es la eficacia energética. El COP está directamente relacionado con la relación de eficacia energética ("energy efficiency ratio",  
 55

EER), que es la clasificación de la eficacia para un equipo de refrigeración o aire acondicionado en un conjunto específico de temperaturas internas y externas.

5 El término "subenfriamiento" se refiere a la reducción de la temperatura de un líquido por debajo del punto de saturación del líquido a una presión concreta. El punto de saturación es la temperatura a la cual el vapor se condensa completamente en un líquido, pero el subenfriamiento continúa enfriando el líquido hasta una temperatura menor del líquido a la presión concreta. Mediante el enfriamiento de un líquido por debajo de la temperatura de saturación (o temperatura de punto de burbuja), la capacidad de refrigeración neta puede aumentar. Por tanto, el subenfriamiento mejora la capacidad de refrigeración y la eficacia energética de un sistema. La cantidad de subenfriamiento es la cantidad de enfriamiento por debajo de la temperatura de saturación (en grados).

10 El supercalentamiento es un término que define hasta qué punto una composición de vapor se calienta por encima de su temperatura de saturación de vapor (la temperatura a la cual, si la composición se enfría, se forma la primera gota de líquido, también denominado "punto de rocío").

15 El deslizamiento de temperatura (denominado a veces simplemente "deslizamiento") es el valor absoluto de la diferencia entre las temperaturas de inicio y final de un proceso de cambio de fase por un refrigerante en el interior de un componente de un sistema refrigerante, excluyendo cualquier subenfriamiento o supercalentamiento. Esta expresión puede emplearse para describir la condensación o evaporación de una composición casi azeotrópica o no azeotrópica. Cuando se refiere al deslizamiento de temperatura de un sistema de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor, resulta habitual proporcionar el deslizamiento de temperatura promedio, que es el promedio del deslizamiento de temperatura en el evaporador y el deslizamiento de temperatura en el condensador.

20 Una composición azeotrópica significa una mezcla de punto de ebullición constante de dos o más sustancias que se comportan como una única sustancia. Una forma de caracterizar una composición azeotrópica consiste en determinar si el vapor producido por la evaporación parcial o destilación del líquido tiene la misma composición que el líquido del cual se evapora o destila, es decir, la mezcla se destila/refluye sin cambio en la composición. Las composiciones de punto de ebullición constante se caracterizan como azeotrópicas porque muestran un punto de ebullición máximo o mínimo, comparado con la mezcla no azeotrópica de los mismos compuestos. Una composición azeotrópica no se fracciona dentro de un sistema de refrigeración o aire acondicionado durante el funcionamiento. Además, una composición azeotrópica no se fracciona tras su filtración desde un sistema de refrigeración o aire acondicionado.

30 Una composición similar a azeotrópica (también denominada habitualmente "composición casi azeotrópica") es una mezcla líquida de punto de ebullición sustancialmente constante de dos o más sustancias que se comportan fundamentalmente como una única sustancia. Una forma de caracterizar una composición casi azeotrópica consiste en determinar si el vapor producido por la evaporación parcial o destilación del líquido tiene sustancialmente la misma composición que el líquido del cual se evapora o destila, es decir, la mezcla se destila/refluye sin cambio sustancial en la composición. Otra forma de caracterizar una composición similar a azeotrópica es determinar si la presión de vapor en el punto de burbuja y la presión de vapor en el punto de rocío de la composición a una temperatura concreta son sustancialmente iguales. En la presente, una composición es similar a azeotrópica si, después de retirar 50% en peso de la composición, tal como mediante evaporación o hervido, la diferencia en la presión de vapor entre la composición original y la composición remanente después de retirar 50% en peso de la composición original es menor que aproximadamente 10%.

40 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 como una única sustancia. Una forma de caracterizar una composición no azeotrópica consiste en determinar si el vapor producido por la evaporación parcial o destilación del líquido tiene una composición sustancialmente diferente de la del líquido del cual se evapora o destila, es decir, la mezcla se destila/refluye con un cambio sustancial en la composición. Otra forma de caracterizar una composición no azeotrópica consiste en determinar si la presión de vapor en el punto de burbuja y la presión de vapor en el punto de rocío de la composición a una temperatura concreta son sustancialmente diferentes. En la presente, una composición no es azeotrópica si, después de retirar 50% en peso de la composición, tal como mediante evaporación o hervido, la diferencia en la presión de vapor entre la composición original y la composición remanente después de retirar 50% en peso de la composición original es mayor que aproximadamente 10%.

50 Tal como se emplea en la presente, el término "lubricante" significa cualquier material añadido a una composición o un compresor (y en contacto con cualquier composición de transferencia de calor utilizada dentro de cualquier sistema de transferencia de calor) que proporciona lubricación al compresor para ayudar a evitar que las partes se enganchen.

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

Tal como se emplea en la presente, el retorno del aceite se refiere a la capacidad de una composición de

transferencia de calor para transportar el lubricante a través del sistema de transferencia de calor y devolverlo al compresor. Es decir, durante el uso, no es raro que alguna porción del lubricante del compresor sea trasladada por la composición de transferencia de calor desde el compresor hasta otras porciones del sistema. En estos sistemas, si el lubricante no se devuelve con eficacia al compresor, este finalmente fallará debido a la falta de lubricación.

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

10 La inflamabilidad es un término empleado para indicar la capacidad de una composición para encender y/o propagar una llama. Para refrigerantes y otras composiciones de transferencia de calor, el límite inferior de inflamabilidad ("lower flammability limit", LFL) 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 el aire bajo las condiciones de ensayo especificadas en ASTM (American Society of Testing and Materials) E681-04. El límite superior de inflamabilidad ("upper flammability limit", UFL) 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 el aire bajo las mismas condiciones de ensayo. Para ser clasificado por ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) como no inflamable, un refrigerante no debe ser inflamable bajo las condiciones de ASTM E681-04, según está formulado en la fase líquida y de vapor, así como no ser inflamable en ambas fases líquida y de vapor que se producen en escenarios de filtraciones.

ASHRAE también asigna una clasificación de "menos inflamable", la inflamabilidad de clase 2L, a las composiciones que tienen una velocidad de quemado menor que 10 cm/s. La velocidad de quemado puede calcularse mediante la comparación con la velocidad de quemado conocida de R-32.

25 El potencial de calentamiento global ("global warming potential", GWP) es un índice para calcular la contribución relativa al calentamiento global debida a la emisión atmosférica de un kilogramo de un gas de efecto invernadero concreto, comparado con la emisión de un kilogramo de dióxido de carbono. El GWP puede calcularse para diferentes horizontes de tiempo que muestran el efecto del tiempo de vida atmosférica para un gas concreto. El GWP para el horizonte de tiempo de 100 años es el valor que se referencia habitualmente. Para mezclas puede calcularse un promedio ponderado basado en los GWP individuales para cada componente.

30 El potencial de agotamiento del ozono ("ozone depletion potential", ODP) es un número que se refiere a la cantidad de destrucción del ozono provocada por una sustancia. El ODP es la proporción del impacto sobre el ozono de un producto químico, comparado con el impacto de una masa similar de CFC-11 (fluorotriclorometano). Por tanto, el ODP del CFC-11 se define como 1,0. Otros CFC e HCFC tienen unos ODP que varían de 0,01 a 1,0. Los HFC tienen un ODP de cero porque no contienen cloro.

35 El límite de exposición ocupacional ("occupational exposure limit", OEL) es el límite superior de la concentración aceptable de una sustancia en el aire del lugar de trabajo para un material o clase de materiales concretos. El OEL para una sustancia indica la exposición aceptable a lo largo de un día laborable de 8 horas, 5 días a la semana para una vida laboral sin efectos adversos para la salud. Un refrigerante con un OEL de 400 ppm o mayor clasificado como refrigerante de clase A por ASHRAE indica un grado menor de toxicidad. Un refrigerante con un OEL menor que 400 ppm clasificado como refrigerante de clase A por ASHRAE indica un grado mayor de toxicidad. Otras industrias emplean términos diferentes, que incluyen TLV-TWA ("Threshold Limit Value - Time Weighted Average", valor umbral límite - promedio ponderado de tiempo), WEEL ("Workplace Environmental Exposure Limit", límite de exposición ambiental en el lugar de trabajo) y PEL ("Permissible Exposure Limit", límite de exposición permisible). El OEL de una mezcla es la adición recíproca de la fracción molar (mf) de cada componente individual dividida entre su respectivo OEL. La ecuación es:

$$1/(mf_1/OEL_1 + mf_2/OEL_2 + \dots + mf_n/OEL_n)$$

en la que  $mf_n$  es la fracción molar del componente "n", y  $OEL_n$  es el OEL del componente "n".

Para ser clasificado por ASHRAE como de menor toxicidad de clase A, una formulación de refrigerante debe tener un OEL mayor que 400, tanto tal como esté formulada originariamente como en el caso de una filtración. Según la norma 34-2010 de ASHRAE, se desarrollan formulaciones nominales y después se les asignan unas tolerancias de fabricación (puesto que las formulaciones exactas no se fabrican en la práctica comercial). Se selecciona la formulación del peor caso ("Worst Case Formulation", WCF) para representar a la formulación dentro de estas tolerancias que sería la más tóxica basándose en los OEL de los componentes individuales. Se determinan los cambios en la WCF para una filtración de vapor en varias condiciones, un ejemplo de las cuales sería un cilindro relleno al 90% de masa y una filtración en la temperatura de punto de burbuja de la WCF + 10°C o -40°C, cualquiera que sea mayor, según la norma. Se describen varios otros escenarios y se emplea el escenario que produce la WCF del peor de los casos en el análisis. Se continúan las condiciones de filtración de vapor hasta que la formulación alcanza la presión atmosférica, y se determina la formulación fraccionada del peor caso ("Worst Case

Fractionated Formulation", WCFF) que indica la composición líquida o de vapor residual que se espera que tenga el OEL más bajo. Si el OEL es mayor que 400 ppm para la composición formulada y para la composición WCFF, entonces se considera que es una composición refrigerante de menor toxicidad de clase A. Si el OEL es menor que 400 ppm para la composición formulada y para la composición WCFF, entonces se considera que es una composición refrigerante de mayor toxicidad de clase B.

Tal como se emplean en la presente, los términos "comprende", "comprendiendo", "incluye", "incluyendo", "tiene", "teniendo" o cualquier otra de sus variaciones pretenden cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición, un proceso, un método, un artículo o un aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no listados expresamente o inherentes a dicha composición, proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que expresamente se indique lo contrario, "o" tiene un significado inclusivo y no exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se cumple por medio de cualquiera de las siguientes afirmaciones: 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 ambos A y B son verdaderos (o están presentes).

La fase de transición "consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si se encuentra en una reivindicación, impide incluir en la reivindicación materiales distintos a los indicados, excepto por las impurezas normalmente asociadas a estos. Cuando la expresión "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de aparecer inmediatamente después del preámbulo, limita solo al elemento expuesto en esa cláusula; otros elementos no se excluyen de la reivindicación como un todo.

La fase de transición "consiste fundamentalmente en" se emplea para definir una composición, un método o un aparato que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos además de los descritos literalmente, con la condición de que estos materiales, etapas, características, componentes o elementos incluidos adicionales afecten materialmente a la característica o características básicas y nuevas de la invención reivindicada. La expresión "consiste fundamentalmente en" ocupa un lugar intermedio entre "comprende" y "consiste en". Generalmente, los componentes de las mezclas refrigerante y las propias mezclas refrigerantes pueden contener cantidades pequeñas (por ejemplo, menos de aproximadamente 0,5% en peso total) de impurezas y/o subproductos (por ejemplo, procedentes de la fabricación de los componentes refrigerantes o del reciclaje de los componentes refrigerantes de otros sistemas) que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de la mezcla refrigerante. Por ejemplo, HFC-134a puede contener cantidades pequeñas de HFC-134 como subproducto procedente de la fabricación de HFC-134a. Merece mención específica en conexión con esta invención el trans-HFO-1234ze, que puede ser un subproducto de ciertos procesos para producir HFO-1234yf (véase, por ejemplo, el documento US2009/0278075). Sin embargo, debe advertirse que ciertas realizaciones de la presente invención, cuando mencionan a trans-HFO-1234ze como un componente separado, incluyen trans-HFO-1234ze tanto si su presencia afecta o no materialmente a las características básicas y nuevas de la mezcla refrigerante (solo o junto con otras impurezas y/o subproductos que, en sí mismos, no afectarían materialmente a las características básicas y nuevas de la mezcla refrigerante).

Cuando los inventores definen la invención, o una de sus porciones, con un término o expresión indefinido, tal como "comprende", se entenderá con facilidad que, a menos que se indique lo contrario, la descripción debe interpretarse como que describe también dicha invención empleando los términos "consiste fundamentalmente en" o "consiste en".

Además, se emplea "un" o "una" para describir a los elementos y componentes descritos en la presente. Esto se hace simplemente por comodidad y para otorgar un sentido general al alcance de la invención. Debe considerarse que esta descripción incluye uno o al menos uno, y que el singular también incluye el plural, a menos que sea obvio que quiera expresarse lo contrario.

A menos que se indique lo contrario, todos los términos y expresiones técnicos y científicos empleados en la presente tienen el mismo significado que el que entienden habitualmente los expertos en la técnica a la cual pertenece esta invención. Aunque pueden emplearse muchos métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente en la práctica o el ensayo de las realizaciones de las composiciones descritas, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno también puede denominarse HFO-1234yf, HFC-1234yf, o R1234yf. El HFO-1234yf puede fabricarse mediante métodos conocidos en la técnica, tales como mediante la deshidrofluoración del 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 fabricarse mediante métodos conocidos en la técnica, tales como mediante la desclorofluoración del cloruro de metileno. El 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) puede prepararse mediante la deshidrofluoración del 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 realizarse en la fase de vapor en presencia o ausencia de un catalizador, y también en la fase líquida mediante una

reacción con un producto cáustico, tal como NaOH o KOH. Estas reacciones se describen con más detalle en la publicación de patente de EE.UU. n.º 2006/0106263. El HFO-1234ze puede existir como uno de dos isómeros configuracionales, cis o trans (también denominados isómeros E y Z, respectivamente). El trans-HFO-1234ze puede obtenerse en el mercado en ciertos fabricantes de fluorocarbonos (por ejemplo, Honeywell International Inc., Morristown, NJ).

#### Composiciones

Se describen composiciones que consisten en: (A) un componente refrigerante que consiste fundamentalmente en 4 al 16% en peso de HFO-1234yf, del 34 al 38% en peso de HFC-32, y del 48 al 60% en peso de trans-HFO-1234ze; y, opcionalmente (B) un componente no refrigerante.

10 En una realización, la formulación fraccionada del peor caso ("Worst Case Fractionated Formulation", WCFF) del componente refrigerante tiene un OEL global de al menos 400.

En otra realización, la velocidad de quemado del componente refrigerante global de la composición es menor que 10 cm/s.

15 En una realización, el componente refrigerante tiene un GWP menor que 600. En otra realización, el componente refrigerante tiene un GWP menor que 500. En otra realización, el componente refrigerante tiene un GWP menor que 300.

También en otra realización, el componente refrigerante contiene del 34 al 37% en peso, del 34 al 36% en peso, o del 34 al 35% en peso de HFC-32.

20 En una realización, el componente refrigerante de la composición consiste fundamentalmente en 4 al 8% en peso de HFO-1234yf, del 34 al 38% en peso de HFC-32, y aproximadamente del 56 a aproximadamente 60% en peso de trans-HFO-1234ze.

La figura 1 demuestra que el intervalo de las composiciones reivindicadas, del 4 al 16% en peso de HFO-1234yf, del 34 al 38% en peso de HFC-32, y del 48 al 60% en peso de trans-HFO-1234ze, no incorpora composiciones previamente descritas. Las composiciones mostradas por los puntos en la figura 1 son:

25 A: HFO1234yf al 40% en peso, HFC-32 al 40% en peso, y trans-HFO-1234ze al 20% en peso;

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

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

D: HFO1234yf al 28% en peso, HFC-32 al 70% en peso, y trans-HFO-1234ze al 2% en peso;

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

30 F: HFO1234yf al 20% en peso, HFC-32 al 70% en peso, y trans-HFO-1234ze al 10% en peso; y

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

35 Todas las composiciones de A a G están fuera de los intervalos reivindicados en la presente. Además, se ha descubierto que las composiciones A a G se fraccionan de tal manera que producen composiciones con un OEL menor que 400 (si HFO-1234yf se ajusta a 100 o menor). Así, las composiciones A a G serían clasificadas como refrigerantes de clase B (mayor toxicidad) por ASHRAE (según la norma 34 de ASHRAE), si el OEL para HFO-1234yf se ajusta a 100 o menor.

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 OEL mayor que 400 ppm, que indica una menor toxicidad de clase A según la norma 34-2010 de ASHRAE. Además, estas composiciones tienen unas velocidades de quemado menores que 10 cm/s, que establecen una clasificación de inflamabilidad menor 2L según la norma 34-2010 de ASHRAE.

45 El HFO-1234yf y las mezclas que contienen HFO-1234yf se están considerando como sustitutos de GWP bajo para ciertos refrigerantes y mezclas de refrigerantes que tienen un GWP relativamente alto, en particular, R-404A (denominación de ASHRAE para una mezcla que contiene HFC-125 al 44% en peso, HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano) al 52% en peso, y HFC-134a al 4% en peso), que tiene un GWP de 3922 y que necesitará de un sustituto. Además, R-507A (denominación de ASHRAE para una mezcla que contiene HFC-125 al 50% en peso y HFC-134a al 50% en peso), que tiene casi las mismas propiedades que R404A y, por tanto, puede ser utilizado en muchos sistemas de R404A, tiene un GWP igual a 3985 y, por tanto, no proporciona un sustituto de GWP menor para R404A, y también necesitará de un sustituto. El R407A (denominación de ASHRAE para una mezcla de R32 al 20% en peso, R125 (pentafluoroetano) al 40% en peso, y R134a al 40% en peso) y R407F (denominación de ASHRAE para una mezcla de R32 al 30% en peso, R125 (pentafluoroetano) al 30% en peso, y R134a al 40% en

peso) con unos GWP de 2107 y 1825, respectivamente, también pueden necesitar de un sustituto. Las composiciones de la presente invención proporcionan sustitutos de GWP bajo para estos refrigerantes que se emplean en la actualidad.

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

10 En algunas realizaciones, los componentes no refrigerantes opcionales (también denominados en la presente aditivos) en las composiciones descritas en la presente pueden comprender uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en lubricantes, tintes (que incluyen tintes de UV), agentes solubilizantes, compatibilizadores, estabilizantes, detectores, perfluoropoliéteres, agentes antidesgaste, agentes de presión extrema, inhibidores de la corrosión y la oxidación, reductores de la energía superficial de metales, desactivadores de la superficie de metales, captadores de radicales libres, agentes de control de la espuma, mejoradores del índice de viscosidad, disminuidores del punto de vertido, detergentes, ajustadores de la viscosidad, y sus mezclas. En efecto, muchos de estos componentes no refrigerantes opcionales pueden incluirse a una o más de estas categorías y pueden poseer cualidades que hacen que puedan lograr una o más características de actuación.

15 En algunas realizaciones, están presentes uno o más componentes no refrigerantes en cantidades pequeñas con relación a la composición global. En algunas realizaciones, la cantidad de concentración de uno o más aditivos en las composiciones descritas varía de menos de aproximadamente 0,1% en peso hasta un máximo de aproximadamente 5% en peso de la composición total. En algunas realizaciones de la presente invención, los aditivos están presentes en las composiciones descritas en una cantidad de entre aproximadamente 0,1% en peso hasta aproximadamente 5% en peso de la composición total, o en una cantidad de entre aproximadamente 0,1% en peso hasta aproximadamente 3,5% en peso. El componente o componentes aditivos seleccionados para la composición descrita se seleccionan basándose en la utilidad y/o los componentes del equipo individuales o los requisitos del sistema.

25 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 (que incluyen hidrocarburos saturados de cadena carbonada lineal, hidrocarburos saturados de cadena carbonada ramificada y sus mezclas), naftenos (que incluyen estructuras en anillo y cíclicas saturadas), compuestos aromáticos (con hidrocarburos insaturados que contienen uno o más anillos, en los que dichos uno o más anillos se caracterizan por dobles enlaces carbono-carbono alternantes) y no hidrocarburos (moléculas que contienen átomos tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y sus mezclas), y sus mezclas y combinaciones.

30 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 (tales como benceno o naftaleno sustituido con grupos alquilo lineales, ramificados o mezclas de grupos alquilo lineales y ramificados, a menudo denominados genéricamente alquilbencenos), parafinas y naftenos sintéticos, poli(alfa-olefinas), poliglicoles (que incluyen polialquilenglicoles), ésteres de ácidos dibásicos, poliésteres, ésteres de poliol, ésteres de neopentilo, poli(éteres de vinilo) (PVE), siliconas, ésteres de silicato, compuestos fluorados, ésteres de fosfato, policarbonatos y sus mezclas, lo cual significa mezclas de cualquiera de los lubricantes descritos en este párrafo.

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

40 Los lubricantes empleados con la presente invención pueden diseñarse para su uso con refrigerantes de hidrofurocarbono y pueden ser miscibles con las composiciones descritas en la presente bajo las condiciones de funcionamiento de aparatos de aire acondicionado y de refrigeración de compresión. En algunas realizaciones, los lubricantes se seleccionan considerando los requisitos de un compresor concreto y el entorno al cual se expondrá el lubricante.

45 En las composiciones de la presente invención que incluyen un lubricante, el lubricante está presente en una cantidad menor que 5,0% en peso de la composición total. En otras realizaciones, la cantidad del lubricante es de entre aproximadamente 0,1 y 3,5% en peso de la composición total.

A pesar de las anteriores proporciones en peso indicadas para las composiciones descritas en la presente, se entenderá que en algunos sistemas de transferencia de calor, mientras se está usando la composición, esta puede

adquirir algún lubricante adicional procedente de uno o más componentes del equipo de dicho sistema de transferencia de calor. Por ejemplo, en algunos sistemas de refrigeración, aire acondicionado y de bomba de calor, los lubricantes pueden cargarse en el compresor y/o el colector de lubricante del compresor. Dicho lubricante se añade a cualquier aditivo lubricante presente en el refrigerante en dicho sistema. Durante el uso, la composición refrigerante, cuando se encuentra en el compresor, puede recoger una cantidad del lubricante del equipo para cambiar la composición de refrigerante-lubricante con respecto a la proporción inicial.

En dichos sistemas de transferencia de calor, aunque la mayor parte del lubricante se encuentra dentro de la porción de compresor del sistema, el sistema completo puede contener una composición total de un máximo de aproximadamente 75% en peso hasta un mínimo de aproximadamente 1,0% en peso de la composición de lubricante. En algunos sistemas, por ejemplo, expositores refrigerados de supermercados, el sistema puede contener aproximadamente 3% en peso de lubricante (bastante más que cualquier lubricante presente en la composición refrigerante antes de cargar el sistema) y 97% en peso de refrigerante.

El componente no refrigerante empleado con las composiciones de la presente invención puede incluir al menos un tinte. El tinte puede ser al menos un tinte de ultravioleta (UV). El tinte de UV puede ser un tinte fluorescente. El tinte fluorescente puede seleccionarse del grupo que consiste en naftalimidias, perilenos, cumarinas, antracenos, fenantracenos, xantenos, tioxantenos, naftoxantenos, fluoresceínas y derivados de dichos tintes y sus combinaciones, lo cual significa mezclas de cualquiera de los anteriores tintes o sus derivados descritos en este párrafo.

En algunas realizaciones, las composiciones descritas contienen de aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 1,0% en peso de tinte de UV. En otras realizaciones, el tinte de UV está presente en una cantidad de aproximadamente 0,005% en peso a aproximadamente 0,5% en peso, y en otras realizaciones, el tinte de UV está presente en una cantidad del 0,01% en peso a aproximadamente 0,25% en peso de la composición total.

El tinte de UV es un componente útil para detectar filtraciones de la composición ya que permite observar la fluorescencia del tinte en el punto de filtración, o cerca de este, en un aparato (por ejemplo, unidad de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor). La emisión de UV, por ejemplo, fluorescencia desde el tinte, puede observarse bajo la luz ultravioleta. Por tanto, si una composición que contiene dicho tinte de UV se está filtrando desde un punto concreto en un aparato, la fluorescencia puede detectarse en el punto de la filtración, o en la vecindad del punto de filtración.

Otro componente no refrigerante que puede utilizarse 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 proporción en peso de tinte a 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 hidrocarburos, éteres de polioxialquilenglicol (tales como dipropilenglicol dimetil éter), amidas, nitrilos, cetonas, clorocarbonos (tales como cloruro de metileno, tricloroetileno, cloroformo o sus mezclas), ésteres, lactonas, éteres aromáticos, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos y sus mezclas, lo cual significa mezclas de cualquiera de los agentes solubilizantes descritos en este párrafo.

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 sus mezclas), ésteres, lactonas, éteres aromáticos, fluoroéteres, 1,1,1-trifluoroalcanos y sus mezclas, lo cual significa mezclas de cualquiera de los compatibilizadores descritos en este párrafo.

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

El compatibilizador puede ser cualquier compatibilizador de hidrocarburo aromático o alifático lineal o cíclico que contenga 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 hidrocarburo disponibles en el mercado incluyen, pero no se limitan a los de Exxon Chemical (EE.UU.) comercializados con las marcas comerciales Isopar® H, una mezcla de undecano (C<sub>11</sub>) y dodecano (C<sub>12</sub>) (un compuesto isoparafínico C<sub>11</sub> a C<sub>12</sub> de elevada pureza), Aromatic 150 (un compuesto aromático de C<sub>9</sub> a C<sub>11</sub>), Aromatic 200 (un compuesto aromático de C<sub>9</sub> a C<sub>15</sub>) y Naptha 140 (una mezcla de parafinas C<sub>5</sub> a C<sub>11</sub>, naftenos e hidrocarburos aromáticos) y sus mezclas, lo cual significa mezclas de cualquiera de los hidrocarburos descritos en este párrafo.

Como alternativa, el compatibilizador puede ser al menos un compatibilizador polimérico. El compatibilizador polimérico puede ser un copolímero aleatorio de acrilatos fluorados y no fluorados, en los que el polímero comprende unidades repetidas de al menos un monómero representado por las fórmulas CH<sub>2</sub>=C(R<sup>1</sup>)CO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, CH<sub>2</sub>=C(R<sup>3</sup>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>4</sup>, y CH<sub>2</sub>=C(R<sup>5</sup>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XR<sup>6</sup>, en las que X es oxígeno o azufre; R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>5</sup> se seleccionan

independientemente del grupo que consiste en radicales H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en radicales con una base de cadena de carbonos que contiene C y F, y puede contener además H, Cl, oxígeno de éter o azufre en forma de grupos tioéter, sulfóxido o sulfona y sus mezclas. Los ejemplos de dichos compatibilizadores poliméricos incluyen los disponibles en el mercado en E. I. du Pont de Nemours and Company, (Wilmington, DE, 19898, EE.UU.) con la marca comercial Zonyl® PHS. Zonyl® PHS es un copolímero aleatorio fabricado polimerizando CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>F al 40% en peso (también denominado Zonyl® fluorometacrilato o ZFM), en el que m es de 1 a 12, principalmente de 2 a 8, y metacrilato de laurilo al 60% en peso (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>, también denominado LMA).

En algunas realizaciones, el componente compatibilizador contiene de aproximadamente 0,01 al 30% en peso (basado en la cantidad total de compatibilizador) de un aditivo que reduce la energía superficial del cobre metálico, aluminio, acero u otros metales y aleaciones metálicas que se encuentran en los intercambiadores de calor, de tal forma que reduce la adhesión de los lubricantes al metal. Los ejemplos de aditivos reductores de la energía superficial de metales incluyen los disponibles en el mercado en DuPont con las marcas comerciales Zonyl® FSA, Zonyl® FSP, y Zonyl® FSJ.

Otro componente no refrigerante que puede utilizarse con las composiciones de la presente invención puede ser un desactivador de la superficie de metales. El desactivador de la superficie de metales se selecciona del grupo que consiste en areoxalil bis(bencilideno) hidrazida (CAS n.º de reg. 6629-10-3), N,N'-bis(3,5-terc-butil-4-hidroxihiidrocinaoíl)hidrazina (CAS n.º de reg. 32687-78-8), 2,2,'-oxamidobis-etil-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihiidrocinaoílato (CAS n.º de reg. 70331-94-1), N,N'-(disalicicliden)-1,2-diaminopropano (CAS n.º de reg. 94-91-7) y ácido etilendiaminotetraacético (CAS n.º de reg. 60-00-4) y sus sales y mezclas, lo cual significa mezclas de cualquiera de los desactivadores de la superficie de metales descritos en este párrafo.

El componente no refrigerante utilizado con las composiciones de la presente invención puede ser, como alternativa, un estabilizante seleccionado del grupo que consiste en fenoles impedidos, tiofosfatos, trifenilfosforotioatos 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 diviniltereftálico, ácido difeniltereftálico, líquidos iónicos y sus mezclas, lo cual significa mezclas de cualquiera de los estabilizantes descritos en este párrafo.

El estabilizante puede seleccionarse del grupo que consiste en tocoferol; hidroquinona; t-butil hidroquinona; monotiofosfatos y ditiofosfatos, disponibles en el mercado en Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza, en lo sucesivo "Ciba", con la marca comercial Irgalube® 63; ésteres de dialquiltiofosfato, disponibles en el mercado en Ciba con las marcas comerciales Irgalube® 353 e Irgalube® 350, respectivamente; trifenilfosforotioatos butilados, disponibles en el mercado en Ciba con la marca comercial Irgalube® 232; fosfatos de amina, disponibles en el mercado en Ciba con el nombre comercial Irgalube® 349 (Ciba); fosfitos impedidos, disponibles en el mercado en Ciba como Irgafos® 168, y tris-(di-terc-butilfenil)fosfito, disponible en el mercado en Ciba con la marca comercial Irgafos® OPH; (di-n-octil fosfito) e isodecil difenil fosfito, disponibles en el mercado en Ciba con la marca comercial Irgafos® DDPP; fosfatos de trialquilo, 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 alquilo-arilo mixtos, que incluyen fosfato de isopropilfenilo (IPPP), y fosfato de bis(t-butilfenil)fenilo (TBPP); fosfatos de trifenilo butilados, tales como los disponibles en el mercado con el nombre comercial Syn-O-Ad® que incluyen Syn-O-Ad® 8784; fosfatos de trifenilo terc-butilados, tales como los disponibles en el mercado con el nombre comercial Durad® 620; fosfatos de trifenilo isopropilados, tales como los disponibles en el mercado con los nombres comerciales Durad® 220 y Durad® 110; anisol; 1,4-dimetoxibenceno; 1,4-dietoxibenceno; 1,3,5-trimetoxibenceno; mirceno, alo-ocimeno, limoneno (en particular, d-limoneno); retinal; pineno; mentol; geraniol; farnesol; fitol; vitamina A; terpineno; delta-3-careno; terpinoleno; felandreno; fenqueno; dipenteno; caratenoides, tales como licopeno, beta-caroteno, y xantofilas, tales como zeaxantina; retinoides, tales como hepaxantina e isotretinoína; bornano; óxido de 1,2-propileno; óxido de 1,2-butileno; n-butil glicidil éter; trifluorometiloxirano; 1,1-bis(trifluorometil)oxirano; 3-etil-3-hidroximetiloxetano, tal como OXT-101 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((fenoxi)metil)oxetano, tal como OXT-211 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((2-etilhexiloxi)metil)oxetano, tal como OXT-212 (Toagosei Co., Ltd); ácido ascórbico; metantio (metilmercaptano); etantio (etilmercaptano); coenzima A; ácido dimercaptosuccínico (DMSA); mercaptano del pomelo ((R)-2-(4-metilciclohex-3-enil)propan-2-tiol)); cisteína (ácido (R)-2-amino-3-sulfanilpropanoico); lipoamida (1,2-ditiolan-3-pentanamida); 5,7-bis(1,1-dimetiletil)-3-[2,3(o 3,4)-dimetilfenil]-2(3H)-benzofuranona, disponible en el mercado en Ciba con el nombre comercial Irganox® HP-136; sulfuro de bencilfenilo; sulfuro de difenilo; diisopropilamina; 3,3'-tioldipropionato de dioctadecilo, disponible en el mercado en Ciba con el nombre comercial Irganox® PS 802 (Ciba); 3,3'-tiopropionato de didodecilo, disponible en el mercado en Ciba con el nombre comercial Irganox® PS 800; di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, disponible en el mercado en Ciba con el nombre comercial Tinuvin® 770; poli-(N-hidroxi-etil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidil)succinato, disponible en el mercado en Ciba con el nombre comercial Tinuvin® 622LD (Ciba); metil bis-sebo amina; bis-sebo amina; fenol-alfa-naftilamina; bis(dimetilamino)metilsilano (DMAMS); tris(trimetilsilil)silano (TTMSS); viniltrietoxisilano; viniltrimetoxisilano; 2,5-difluorobenzofenona; 2',5'-dihidroxiacetofenona; 2-aminobenzofenona; 2-clorobenzofenona; sulfuro de bencilfenilo; sulfuro de difenilo; sulfuro de dibencilo; Líquidos iónicos; y sus mezclas y combinaciones.

El aditivo utilizado con las composiciones de la presente invención puede ser, como alternativa, un estabilizante

- líquido iónico. El estabilizante líquido iónico puede seleccionarse del grupo que consiste en sales orgánicas que son líquidas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), sales que contienen cationes seleccionados del grupo que consiste en piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, oxazolio y triazolio y sus mezclas; y aniones seleccionados del grupo que consiste en [BF<sub>4</sub>]-, [PF<sub>6</sub>]-, [SbF<sub>6</sub>]-, [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]-, [HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]-, [CF<sub>3</sub>HFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]-, [HCCIFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]-, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]-, [(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]-, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C]-, [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]-, y F<sup>-</sup> y sus mezclas. En algunas realizaciones, los estabilizantes líquidos iónicos se seleccionan del grupo que consiste en emim BF<sub>4</sub> (tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio); bmim BF<sub>4</sub> (tetraborato de 1-butil-3-metilimidazolio); emim PF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio); y bmim PF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio), todos los cuales están disponibles en Fluka (Sigma-Aldrich).
- En algunas realizaciones, el estabilizante puede ser un fenol impedido, que es cualquier compuesto de fenol sustituido, que incluye fenoles que comprenden uno o más grupos sustituyentes alifáticos ramificados o de cadena lineal, o cíclicos, tales como monofenoles alquilados, que incluyen 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol; tocoferol y similares; hidroquinona e hidroquinonas alquiladas, que incluyen t-butil hidroquinona, otros derivados de hidroquinona y similares; tiodifenil éteres hidroxilados, que incluyen 4,4'-tio-bis(2-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 2,2'-tio-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) y similares; alquidilidibisfenoles, que incluyen 4,4'-metileno-bis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol); derivados de 2,2'- o 4,4'-bifenoldioles; 2,2'-metileno-bis(4-etil-6-terc-butilfenol); 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-butilidilid-bis(3-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-isopropilidil-bis(2,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidil-bis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'- o 4,4'-bifenoldioles, que incluyen 2,2'-metileno-bis(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 sus mezclas, lo cual significa mezclas de cualquiera de los fenoles descritos en este párrafo.
- Como alternativa, el componente no refrigerante que se emplea con las composiciones de la presente invención puede ser un detector. El detector puede ser dos o más compuestos detectores pertenecientes a la misma clase de compuesto o procedentes de diferentes clases de compuestos. En algunas realizaciones, el detector está presente en las composiciones a una concentración total de aproximadamente 50 partes por millón en peso (ppm) a aproximadamente 1000 ppm, basándose en el peso de la composición total. En otras realizaciones, el detector está presente a una concentración total de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 500 ppm. Como alternativa, el detector está presente a una concentración total de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 300 ppm.
- El detector puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrofluorocarbonos (HFC), hidrofluorocarbonos deuterados, perfluorocarbonos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos y cetonas, óxido nitroso y sus combinaciones. Como alternativa, el detector 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, 1,1,1,3,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6,7,7,7-tridecafluoroheptano, yodotrifluorometano, hidrocarbonos deuterados, hidrofluorocarbonos deuterados, perfluorocarbonos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos, cetonas, óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y sus mezclas. En algunas realizaciones, el detector es una mezcla que contiene dos o más hidrofluorocarbonos, o un hidrofluorocarbono en combinación con uno o más perfluorocarbonos.
- El detector puede añadirse a las composiciones de la presente invención en cantidades predeterminadas para permitir la detección de cualquier dilución, contaminación u otra alteración de la composición.
- Como alternativa, el aditivo que puede utilizarse con las composiciones de la presente invención puede ser un perfluoropoliéter, según se describe en detalle en el documento US2007-0284555.
- Se reconocerá que algunos de los aditivos indicados anteriormente como adecuados para el componente no refrigerante se han identificado como refrigerantes potenciales. Sin embargo, según esta invención, cuando se emplean estos aditivos, no están presentes en una cantidad que afectaría a las características nuevas y básicas de las mezclas refrigerantes de esta invención. Preferiblemente, las mezclas refrigerantes y las composiciones de esta invención que las contienen, no contienen más de aproximadamente 0,5% en peso de refrigerantes distintos de HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze.
- En una realización, las composiciones descritas en la presente pueden prepararse mediante cualquier método conveniente para combinar las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un método preferido consiste en pesar las cantidades deseadas de componentes y después combinar los componentes en un recipiente adecuado. Si se desea puede emplearse la agitación.

Las composiciones de la presente invención tienen un potencial de agotamiento del ozono de cero y un potencial de calentamiento global (GWP) bajo. Además, las composiciones de la presente invención tendrán unos potenciales de calentamiento global menores que muchos refrigerantes de hidrofluorocarbono que se emplean en la actualidad. Un aspecto de la presente invención es proporcionar un refrigerante con un potencial de calentamiento global menor

que 1000, menor que 600, menor que 500, menor que 400, menor que 300, menor que 150, menor que 100, o menor que 50.

*Aparatos, métodos y procesos de uso*

Las composiciones descritas en la presente 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 sustitutos de R404A, R407A, R407F o R507A en sistemas de refrigeración.

Los sistemas de refrigeración de compresión de vapor incluyen un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión. Un ciclo de refrigeración recicla el refrigerante en múltiples etapas produciendo un efecto de enfriamiento en una etapa y un efecto de calentamiento en una etapa diferente. El ciclo puede describirse de manera sencilla como sigue. El refrigerante líquido entra en el evaporador a través de un dispositivo de expansión, y el refrigerante líquido hierve en el evaporador, extrayendo calor del entorno, a una temperatura baja para formar un gas y producir enfriamiento. A menudo, el aire o un fluido de transferencia de calor fluye por encima o alrededor del evaporador para transferir el efecto enfriante provocado por la evaporación del refrigerante en el evaporador a un cuerpo que se va a enfriar. El gas a baja presión entra en un compresor, en donde el gas se comprime para aumentar su presión y temperatura. El refrigerante gaseoso a mayor presión (comprimido) después entra en el condensador, en donde el refrigerante se condensa y descarga su calor hacia el entorno. El refrigerante vuelve al dispositivo de expansión a través del cual el líquido se expande desde el nivel de mayor presión en el condensador hasta el nivel de presión baja en el evaporador, repitiéndose así el ciclo.

Se proporciona un método para sustituir R404A, R407A, R407F o R507A en un equipo de refrigeración que incluye un evaporador diseñado para una temperatura de evaporación del refrigerante de entre aproximadamente -40°C y aproximadamente 0°C. El método comprende sustituir dicho R404A, R407A, R407F o R507A por 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 refrigeración en un equipo de refrigeración adecuado para emplear R404A, R407A, R407F o R507A como refrigerante. El método comprende producir refrigeración en dicho equipo empleando un refrigerante de la presente invención que consiste en HFO-1234yf, HFC-32 y trans-HFO-1234ze.

En una realización, se proporciona un aparato de refrigeración que contiene una composición refrigerante y que es adecuado para emplear una composición refrigerante, en la que R404A, R407A, R407F o R507A es el componente refrigerante de dicha composición refrigerante. El aparato se caracteriza por contener 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 refrigerante que contiene una composición refrigerante y que incluye un evaporador diseñado para una temperatura de evaporación del refrigerante de entre aproximadamente -40°C y aproximadamente 0°C. El aparato se caracteriza por contener la composición refrigerante de la presente invención que consiste en HFO-1234yf, HFC-32, y trans-HFO-1234ze.

En una realización, en la presente se describe un proceso para producir enfriamiento que comprende condensar una mezcla refrigerante según se describe en la presente, y después evaporar dicha composición cerca de un cuerpo que se va a enfriar.

Un cuerpo que se va a enfriar puede definirse como cualquier espacio, localización, objeto o cuerpo para el cual resulta deseable proporcionar enfriamiento. Los ejemplos incluyen espacios (abiertos o cerrados) que requieren de refrigeración o enfriamiento, tales como cámaras refrigerantes o neveras en un supermercado.

Cerca significa que el evaporador del sistema que contiene la mezcla refrigerante está localizado dentro o adyacente al cuerpo que se va a enfriar, de modo que el aire que se mueve sobre el evaporador se mueva hacia o alrededor del cuerpo que se va a enfriar.

En algunas realizaciones, las mezclas refrigerantes según se describen en la presente pueden ser útiles en particular en aplicaciones de refrigeración que incluyen una refrigeración a temperatura baja o intermedia. Los sistemas de refrigeración de temperatura intermedia incluyen cámaras refrigeradas de supermercados y tiendas de comestibles para bebidas, productos lácteos, transporte de alimentos frescos y otros artículos que requieran de refrigeración. Los sistemas de refrigeración de temperatura baja incluyen cámaras frigoríficas y expositores de supermercados y tiendas de comestibles, máquinas de hielo y transporte de alimentos congelados. Otros usos específicos pueden ser en neveras y refrigeradores para tiendas, para el hogar e industriales, máquinas de hielo, neveras y enfriadores autónomos, sistemas distribuidos y de rejilla de supermercados, cámaras y expositores frigoríficos y enfriadores y sistemas de combinación. De particular mención son los sistemas de refrigeración de baja temperatura que contienen las composiciones de la presente invención.

Además, en algunas realizaciones, las composiciones descritas pueden actuar como refrigerantes principales en sistemas en bucle secundarios que proporcionan enfriamiento a localizaciones remotas 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 que se va a enfriar, puesto que está adyacente al evaporador y se enfría antes de moverse hacia un cuerpo remoto que se va a enfriar.

5 Las composiciones descritas en la presente pueden ser útiles como sustitutos de bajo GWP (potencial de calentamiento global) para los refrigerantes que se emplean en la actualidad, que incluyen R404A (denominación de ASHRAE para una mezcla de R125 al 44% en peso, R143a (1,1,1-trifluoroetano) al 52% en peso, y R134a al 4,0% en peso); R407A (denominación de ASHRAE para una mezcla de R32 al 20% en peso, R125 (pentafluoroetano) al 40% en peso, y R134a al 40% en peso); R407F (denominación de ASHRAE para una mezcla de R32 al 30% en peso, R125 (pentafluoroetano) al 30% en peso, y R134a al 40% en peso) y R-507A (denominación de ASHRAE para una mezcla de R125 al 50% en peso y R143a al 50% en peso).

10 A menudo, los sustitutos de refrigerantes son más útiles si se pueden utilizar en el equipo de refrigeración original diseñado para un refrigerante diferente. Además, las composiciones según se describen en la presente pueden ser útiles como sustitutos para R404A, R407A, R407F o R507A en equipos diseñados para R404A, R407A, R407F o R507A con algunas modificaciones del sistema. Además, las composiciones según se describen en la presente que comprenden HFO-1234yf, HFC-32, y trans-HFO-1234ze, pueden ser útiles para sustituir a R404A, R407A, R407F o R507A en equipos específicamente modificados o producidos enteramente para estas composiciones nuevas 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 una actuación enfriante al menos comparable (lo cual significa capacidad de enfriamiento y eficacia energética) que el refrigerante para el cual se busca un sustituto.

20 En otra realización, se proporciona un método para sustituir a un refrigerante seleccionado del grupo que consiste en R404A, R407A, R407F y R507A. El método comprende cargar un aparato de refrigeración con una mezcla refrigerante que comprende HFO-1234yf, HFC-32, y trans-HFO-1234ze, según se describe en la presente. En una realización, el aparato de refrigeración es adecuado para su uso con R404A, R407A, R407F o R507A. En otra realización, el aparato de refrigeración incluye sistemas con temperaturas de evaporación en el intervalo de aproximadamente -40°C a aproximadamente 0°C. Merecen indicarse las realizaciones en las que el aparato de refrigeración incluye sistemas con temperaturas de evaporación en el intervalo de aproximadamente -40°C a aproximadamente -20°C. También merecen indicarse las realizaciones en las que el aparato de refrigeración incluye sistemas con temperaturas de evaporación en el intervalo de aproximadamente -20°C a aproximadamente 0°C.

25 En otra realización, se proporciona un método para recargar un sistema de transferencia de calor que contiene un refrigerante que va a ser sustituido y un lubricante, comprendiendo dicho método retirar el refrigerante que se va a sustituir del sistema de transferencia de calor y, al mismo tiempo, mantener una porción sustancial del lubricante en dicho sistema, e introducir una de las composiciones descritas en la presente 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, en el que dicho sistema se selecciona del grupo que consiste en neveras, refrigeradores, cámaras enfriadoras, sistemas de neveras o de refrigeración de supermercados, refrigeradores móviles y sistemas que contienen combinaciones de estos.

35 En una realización, se proporciona un sistema de transferencia de calor que contiene una composición según se describe en la presente. En otra realización, se describe un aparato de refrigeración que contiene una composición según se describe en la presente. En otra realización, se describe un aparato de refrigeración estacionario que contiene una composición según se describe en la presente. En una realización concreta, se describe un aparato de refrigeración de temperatura intermedia que contiene la composición de la presente invención. En otra realización concreta, se describe un aparato de refrigeración de temperatura baja que contiene la composición de la presente invención. El aparato generalmente incluye un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión.

40 En otra realización, se describe un aparato de refrigeración móvil que contiene una composición según se describe en la presente.

### Ejemplos

45 Los conceptos descritos en la presente se describirán más a fondo en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

#### Ejemplo 1

Filtración de vapor de composiciones de HFC-32/HFO-1234yf/trans-HFO-1234ze

55 Se evalúan las composiciones de la presente invención y composiciones comparativas bajo condiciones de filtración de vapor, según se describe en la norma 34 de ASHRAE "Designation and Safety Classification of Refrigerants"

(denominación y clasificación de seguridad de refrigerantes) para evaluar escenarios en los que se puedan cumplir los requisitos de un límite de exposición ocupacional ("Occupational Exposure Limit", OEL) de al menos 400 ppm. Esto permite lograr una clasificación de menor toxicidad de clase A de ASHRAE que es preferida por la industria del calentamiento, ventilación, aire acondicionado y refrigeración (HVAC&R). Según la norma, se desarrollan formulaciones nominales y después se les asignan unas tolerancias de fabricación (puesto que las formulaciones exactas no se fabrican en la práctica comercial). Se selecciona la formulación del peor caso ("Worst Case Formulation", WCF) para representar a la formulación que sería la más tóxica basándose en los OEL de los componentes individuales. Se determinan los cambios en la WCF para una filtración de vapor en las condiciones del peor caso, que en el caso de las composiciones de la presente invención es un punto de burbuja de la WCF + 10°C según la norma o -40°C, cualquiera que sea mayor. Se continúan las condiciones de filtración de vapor hasta que la formulación alcanza la presión atmosférica (para este ejemplo, después de una filtración de aproximadamente 53-63%), y se determina la formulación fraccionada del peor caso ("Worst Case Fractionated Formulation", WCFF) que indica la composición líquida o de vapor residual que se espera que sea la más inflamable o la más tóxica. Si el OEL es mayor que 400 ppm y se espera que la WCFF no sea inflamable, se considera una mezcla preferida. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1 para un intervalo de OEL potenciales para HFO-1234yf a 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm y 200 ppm, y las composiciones se ajustan en consecuencia para ajustarse a los requisitos de la clase A. También se ha calculado el GWP basándose en los valores IPCC AR4 cuando estuvieran disponibles.

Tabla 1

	% en peso			OEL (ppm)	GWP
	HFC-32	HFO-1234yf	trans-HFO-1234ze		
R404A				1000	3922
R-407F				1000	1825
R-507A				1000	3985
R-407A				1000	2107
Si OEL de HFO-1234yf = 50					
Nominal	36	6	58	527	247
Tolerancia MFR	34-38	4-8	56-60		
WCF	34	8	58	458	
WCFF (Pt. de burbuja +10C = -36°C, comp. liq. después de 53% de filtración), 90% lleno	9,6	7,2	83,2	414	
	% en peso			OEL (ppm)	GWP
	HFC-32	HFO-1234yf	trans-HFO-1234ze		
Si OEL de HFO-1234yf = 100					
Nominal	36	14	50	508	247
Tolerancia MFR	34-38	12-16	48-52		
WCF	34	16	50	473	
WCFF (Pt. de burbuja +10C = -37°C, comp. liq. después de 57% de filtración), 90% lleno	9,1	15,6	75,3	410	
Si OEL de HFO-1234yf = 150					
Nominal	36	22	42	514	246
Tolerancia MFR	34-38	20-24	40-44		
WCF	34	24	42	490	
WCFF (Pt. de burbuja +10C = -37°C, comp. liq. después de 60% de filtración), 90% lleno	8,7	25,3	66,0	408	
OEL de HFO-1234yf = 200					
Nominal	36,0	30	34	527	246
Tolerancia MFR	34-38	28-32	32-36		
WCF	34	32	34	507	
WCFF (Pt. de burbuja +10C = -38°C, comp. liq. después de 63% de filtración), 90% lleno	8,4	36,4	55,2	408	

5 Los datos demuestran que las composiciones de la presente invención que contienen HFO-1234yf del 4 al 16% en peso, HFC-32 del 34 al 38% en peso, y trans-HFO-1234ze del 48 al 60% en peso proporcionan composiciones nominales, así como composiciones de WCFF, con un OEL mayor que 400 ppm, que indica una menor toxicidad de clase A según la norma 34 de ASHRAE, incluso cuando el OEL de HFO-1234yf se ajusta a 50 o 100 ppm. Además, estas composiciones tienen unas velocidades de quemado menores que 10 cm/s, que establecen una clasificación de inflamabilidad menor 2L según la norma 34 de ASHRAE, debido a que la velocidad de quemado de todos los componentes es menor que 10 cm/s.

Ejemplo 2

Actuación de enfriamiento para composiciones de HFC-32/HFO-1234yf/trans-HFO-1234ze

10 Se determina la actuación de enfriamiento para las composiciones de la presente invención, mostrándose en la tabla 2 en comparación con R-404A; R-507A; R-407F; y R-407A. Se calculan las temperaturas de descarga del compresor, COP (eficacia energética) y capacidad de enfriamiento a partir de mediciones de propiedades físicas para las siguientes condiciones específicas:

Temperatura del evaporador	-30°C
Temperatura del condensador	40°C
Cantidad de subenfriamiento	4°K
Temperatura del gas de retorno	-5°C
Eficacia del compresor	70%

15 Nótese que se incluye el supercalentamiento en la capacidad de enfriamiento. También se ha calculado el GWP basándose en los valores IPCC AR4 cuando estuvieran disponibles.

Tabla 2

	% en peso			OEL (ppm)	GWP	Temp. de descarga (°C)	Cap. (kJ/m <sup>3</sup> )	Cap. rel. con respec. 404A	COP	COP rel. con respec. a 404A
	32	1234yf	trans-1234ze							
<b>R404A</b>				1000	3922	81	1105	100%	1,616	100%
<b>R-407F</b>				1000	1825	123	1105	100%	1,694	105%
<b>R-507A</b>				1000	3985	91	1133	103%	1,606	99%
<b>R-407A</b>				1000	2107	113	1030	93%	1,686	104%
	34	10	56	408	233	125	971	88%	1,713	106%
	36	6	58	527	247	127	989	90%	1,712	106%
	38	4	58	616	260	129	1012	92%	1,711	106%
	36	14	50	508	247	126	1015	92%	1,706	106%

20 Los datos en la tabla 2 indican que las composiciones de la presente invención podrían servir como buenos sustitutos de R-404A, R-507A, R-407A y R-407F. Estas composiciones muestran una capacidad de enfriamiento dentro de aproximadamente 10% de los refrigerantes actuales y una mejor eficacia energética frente a R-404A, R-507A y R-407A. También presentan un GWP significativamente reducido. Por tanto, las composiciones de la presente invención proporcionan el mejor equilibrio de propiedades como sustitutos para R-404A, R-507A, R-407F y R-407A.

Ejemplo 3

Ejemplo comparativo - Filtración de vapor de otras composiciones de HFC-32/HFO-1234yf/trans-HFO-1234ze

25 Se evalúan otras composiciones que contienen HFO-1234yf, HFC-32, y trans-HFO-1234ze bajo condiciones de filtración de vapor según se describió anteriormente en el ejemplo 1. Se continúan las condiciones de filtración de vapor hasta que la formulación alcanza la presión atmosférica (para este ejemplo, después de una filtración de aproximadamente 67-97%) y se determina la formulación fraccionada del peor caso (WCFF) que indica la composición líquida o de vapor residual que se espera que sea la más tóxica. Se calcula el OEL para la WCFF. Si es

## ES 2 703 937 T3

mayor que 400 ppm, la composición puede clasificarse como de toxicidad de clase A (menor toxicidad). Los resultados se muestran en la siguiente tabla 3 para los OEL para HFO-1234yf a 50 ppm y 100 ppm.

Tabla 3

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

ES 2 703 937 T3

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

Los datos demuestran que las composiciones A a G producen unas composiciones de WCFF durante una filtración que tienen un OEL menor que 400. Por tanto, estas composiciones serían clasificadas por ASHRAE como refrigerantes de clase B, de mayor toxicidad.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una composición que consiste en:
- (A) un componente refrigerante que consiste fundamentalmente en del 4 al 16% en peso de HFO-1234yf,
- 5 del 34 al 38% en peso de HFC-32, y del 48 al 60% en peso de trans-HFO-1234ze;
- y, opcionalmente
- (B) un componente no refrigerante.
- 10 2.- La composición de la reivindicación 1, en la que el componente no refrigerante consiste en uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en lubricantes, tintes, agentes solubilizantes, compatibilizadores, estabilizantes, detectores, perfluoropoliéteres, agentes antidesgaste, agentes de presión extrema, inhibidores de la corrosión y la oxidación, reductores de la energía superficial de metales, desactivadores de la superficie de metales, captadores de radicales libres, agentes de control de la espuma, mejoradores del índice de viscosidad, disminuidores del punto de vertido, detergentes, ajustadores de la viscosidad, y sus mezclas.
- 15 3.- El uso de la composición de la reivindicación 1 como refrigerante.
- 4.- El uso de la reivindicación 3, en el que el refrigerante sustituye a R-404A, R-407A, R-407F, o R-507A.
- 5.- El uso de la reivindicación 3, en el que el refrigerante se emplea en un sistema de refrigeración con una temperatura de evaporación entre -40°C y 0°C.
- 6.- Un aparato de refrigeración que contiene la composición de la reivindicación 1.
- 20 7.- El aparato de refrigeración de la reivindicación 6, en el que el aparato incluye un evaporador con una temperatura de evaporación entre -40°C y 0°C.

