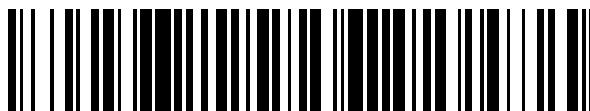


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 525**

51 Int. Cl.:

C10M 171/00 (2006.01)
F25B 1/00 (2006.01)
F25B 45/00 (2006.01)
F25B 1/053 (2006.01)
F25B 1/10 (2006.01)
F25B 9/00 (2006.01)
F25B 31/00 (2006.01)
C10N 40/30 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2009** **PCT/US2009/036266**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2009** **WO09151669**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2009** **E 09762965 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019** **EP 2164917**

54 Título: **Composiciones de transferencia térmica de alqueno halogenado con retorno de aceite mejorado**

30 Prioridad:

07.03.2008 US 34513

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2019

73 Titular/es:

ARKEMA INC. (100.0%)
900 First Avenue, Bldg. 4-2
King of Prussia PA 19406, US

72 Inventor/es:

VAN HORN, BRETT L.;
BONNET, PHILIPPE;
CHEN, BENJAMIN B.;
ELSHEIKH, MAHER Y. y
CROOKER, RICHARD M.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 727 525 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de transferencia térmica de alqueno halogenado con retorno de aceite mejorado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a agentes de transferencia térmica y composiciones de transferencia térmica que contienen aceites lubricantes hidrocarbonados y alquenos halogenados que mejoran la miscibilidad. Los agentes y las composiciones de transferencia térmica tienen la ventaja de proporcionar un retorno de aceite mejorado sin la necesidad de aceites oxigenados o agentes/tensioactivos solubilizantes en aceite. Las composiciones de transferencia térmica son útiles en diversos sistemas de transferencia térmica tales como operaciones de refrigeración, enfriamiento, acondicionamiento de aire y congelación. Los agentes de transferencia térmica que contienen aceites lubricantes hidrocarbonados y alquenos halogenados que mejoran la miscibilidad mejoran el flujo de aceite y proporcionan el retorno eficaz de lubricantes de aceite mineral desde zonas distintas al compresor hasta una zona del compresor en sistemas de transferencia térmica.

Antecedentes de la invención

15 La mayoría de los compresores de refrigeración usan lubricantes de aceite mineral con refrigerantes de clorofluorocarbono (CFC) e hidroclorofluorocarbono (HCFC). Además de ser lubricantes económicos y potentes, los aceites minerales son miscibles con CFC y HCFC, lo que es importante para proporcionar buen retorno del aceite. En un sistema con escaso retorno de aceite, el aceite que abandona el compresor se recoge en diversos puntos del sistema de refrigeración y no vuelve al compresor, conduciendo a obstrucción, escasa lubricación y una disminución de la eficacia.

20 Con una presión reguladora continua que limita el uso de sustancias que agotan el ozono, la industria de la refrigeración se ha movido a refrigerantes basados en hidrofluorocarbonos (HFC) que no agoten el ozono. Sin embargo, la mayoría de los HFC carecen de la miscibilidad necesaria con lubricantes tradicionales tales como aceites minerales para proporcionar un comportamiento adecuado. Esto ha dado como resultado la implantación de lubricantes oxigenados tales como aceites de ésteres poliólicos (POE), aceites polialquilenglicólicos (PAG) y aceites de poli(éteres vinílicos) (PVE) o el uso de tensioactivos/agentes solubilizantes con aceites minerales. Estos nuevos lubricantes pueden ser considerablemente más costosos que los lubricantes de aceite mineral tradicionales y pueden ser extremadamente higroscópicos. Su combinación con agua puede dar como resultado la formación no deseable de ácidos que pueden corroer piezas del sistema de refrigeración y conducir a la formación de lodos. Por consiguiente, hay una necesidad y una oportunidad de resolver este problema de solubilidad y retorno de aceite bajos de modo que la industria de la refrigeración pueda utilizar agentes de transferencia térmica de alqueno halogenado con aceites lubricantes hidrocarbonados, tales como aceite mineral y/o aceite de alquilbenceno, solos o en combinación con cantidades menores de lubricantes oxigenados.

35 Se han desarrollado varias composiciones refrigerantes que incorporan una pequeña fracción de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tales como butanos o pentanos, con los propósitos de mejorar la miscibilidad con aceite mineral y de ese modo mejorar el retorno de aceite. Sin embargo, se ha apreciado que la cantidad de hidrocarburo en la composición refrigerante se debe minimizar para reducir la inflamabilidad de la composición refrigerante en interés de la seguridad, tal como se enseña en los documentos US 6.655.160 y US 5.688.432. En la presente invención, se descubrieron composiciones de refrigeración que proporcionan un retorno de aceite aceptable mientras que reducen los riesgos de inflamabilidad asociados con los refrigerantes hidrocarbonados.

40 El documento US 6.516.837 divulga el uso de tensioactivos y/o agentes solubilizantes con refrigerantes medioambientalmente deseables en sistemas en los que los refrigerantes que contienen cloro se están reemplazando por refrigerantes que no contienen cloro. La patente divulga que los tensioactivos/agentes solubilizantes son necesarios debido a que muchos refrigerantes que no contienen cloro, incluyendo los HFC, son relativamente insolubles y/o inmiscibles en los tipos de lubricantes tradicionalmente usados tales como aceite mineral y alquilbencenos o poliolefinas.

45 El documento WO 2007/002625 divulga el uso de diversos tetrafluoropropenos en una variedad de aplicaciones incluyendo sistemas de transferencia térmica. Se divulga el uso de lubricantes, opcionalmente con un compatibilizador para ayudar a la compatibilidad y/o la solubilidad del lubricante. Se divulga el uso de diversos tetrafluoropropenos con lubricantes tales como aceites minerales, polialquilbenceno, aceites polialquilenglicólicos y similares.

50 El documento US 5.710.352 divulga métodos para preparar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropano y su uso como disolventes, agentes de expansión de la espuma, refrigerantes, agentes limpiadores, propelentes de aerosoles, medios de transferencia térmica, dieléctricos, composiciones ignífugas y fluidos de trabajo del ciclo de potencia.

55 El documento US 2007/007488 divulga diversos usos de tetrafluoropropenos en una variedad de aplicaciones incluyendo refrigeración.

El documento US 2006/243945 divulga composiciones que comprenden una fluoroolefina y al menos otro componente para el uso en sistemas de refrigeración y acondicionamiento de aire y bomba de calor.

El documento US 2005/096246 divulga composiciones y métodos basados en el uso de un fluoroalqueno que contiene de 3 a 4 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono en aplicaciones de limpieza con disolvente.

- 5 El documento US 2006/266976 divulga una composición para el uso en sistemas de refrigeración y acondicionamiento de aire que comprende al menos una bromofluoroolefina.

El documento WO 2006/094303 divulga numerosas composiciones refrigerantes que comprenden diversas combinaciones de hidrofluoroolefinas seleccionadas, que incluyen 3,3,3-trifluoropropeno, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, con otras hidrofluoroolefinas, hidrofluorocarbonos seleccionados, hidrocarburos seleccionados, éter dimetilico, dióxido de carbono, CF_3I y CF_3SCF_3 . La solicitud divulga además la combinación de las composiciones refrigerantes con aceites lubricantes incluyendo ésteres poliólicos, polialquilenglicoles, poli(éteres vinílicos), aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos, poli(alfa)olefinas. La solicitud divulga que los refrigerantes descritos son miscibles con lubricantes diseñados para refrigerantes hidrofluorocarbonados tales como ésteres poliólicos, polialquilenglicoles y poli(éteres vinílicos).

- 15 El uso de aceites diferentes a aceite mineral o aceite de alquilbenceno con refrigerantes más ecológicos da como resultado un incremento del coste, tanto debido a los costes superiores de los aceites oxigenados como debido a problemas que surgen debido a la incompatibilidad en equipos existentes que contienen aceite mineral. La presente invención se dirige a estas necesidades de la industria de la refrigeración a través del descubrimiento de fluidos de transferencia térmica de alqueno halogenado específicos que son más miscibles con aceites lubricantes hidrocarbonados, mejorando de ese modo el flujo de aceite y permitiendo una mejora del transporte de aceite lubricante a través de un sistema de transferencia térmica y un retorno del aceite lubricante al compresor del sistema desde otras zonas sin la necesidad de tensioactivos/solubilizantes o aceites oxidados.

Compendio de la invención

La presente invención se dirige a estas necesidades al proporcionar composiciones de transferencia térmica que comprenden (1) al menos un fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado y (2) un aceite lubricante hidrocarbonado, en donde el fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado proporcionan una mejora de la miscibilidad en el aceite lubricante hidrocarbonado según se define en la reivindicación 1. El alqueno halogenado del componente (1) es una hidroclorofluoroolefina (HCFO), HCFO-1233zd (1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno). Las composiciones de transferencia térmica pueden incluir opcionalmente hidrofluorocarbonos (HFC), incluyendo difluorometano (HFC-32); 1-fluoroetano (HFC-161); 1,1-difluoroetano (HFC-152a); 1,2-difluoroetano (HFC-152); 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a); 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134); 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa); 1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HFC-245ca); 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc); hidrocarburos C3 - C6, incluyendo propano, ciclopropano, iso-butano, n-butano, ciclobutano, n-pentano, neopentano, isopentano, ciclopentano; otros HFO, tales como HFO-1225ye (1,2,3,3,3-pentafluoropropeno), HFO-1336mzz (1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno) y mezclas de los mismos. Las composiciones de transferencia térmica pueden incluir opcionalmente dióxido de carbono, éter dimetilico, CF_3SCF_3 , hidrofluoroéteres, fluocetonas y mezclas de los mismos.

- 40 Se descubrió que las composiciones refrigerantes encarnadas por la presente invención sin inesperadamente miscibles en y pueden proporcionar un retorno de aceite eficaz con aceites lubricantes hidrocarbonados tales como aceite mineral y alquilbencenos, a diferencia de los refrigerantes hidrofluorocarbonados.

El lubricante puede contener opcionalmente pequeñas cantidades, menores de 50% en peso, de lubricantes oxigenados tales como aceite de POE, aceite de PAG, aceite de PVE, y mezclas de los mismos.

- 45 El aceite lubricante hidrocarbonado del componente (1) se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral, aceite de alquilbenceno y mezclas de los mismos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige a fluidos de transferencia térmica que comprenden una combinación de alqueno o alquenos halogenados y un aceite lubricante hidrocarbonado que exhiben un retorno de aceite mejorado sin la necesidad de agentes solubilizantes/tensioactivos. La combinación es útil como una composición de transferencia térmica. El alqueno halogenado es una hidroclorofluoroolefina (HCFO), HCFO-1233zd (1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno). Las composiciones de transferencia térmica pueden incluir opcionalmente hidrofluorocarbonos (HFC), particularmente difluorometano (HFC-32); 1-fluoroetano (HFC-161); 1,1-difluoroetano (HFC-152a); 1,2-difluoroetano (HFC-152); 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a); 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134); 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa); 1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HFC-245ca); 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc); hidrocarburos C3 - C6, incluyendo propano, ciclopropano, iso-butano, n-butano, ciclobutano, n-pentano, neopentano, isopentano, ciclopentano; otros

HFO, tales como HFO-1225ye (1,2,3,3,3-pentafluoropropeno), HFO-1336mzz (1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ene), y mezclas de los mismos. Las composiciones de transferencia térmica pueden incluir opcionalmente dióxido de carbono, éter dimetilico, CF_3SCF_3 y mezclas de los mismos.

5 Los aceites lubricantes hidrocarbonados de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en aceite mineral, aceite de alquilbenceno y mezclas de los mismos.

10 Las composiciones de la presente invención también pueden comprender componentes adicionales tales como modificadores de la viscosidad, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, agentes antiespumantes, agentes espumantes, tensioactivos, nanopartículas, inhibidores de la corrosión, eliminadores de radicales, eliminadores de ácidos, otros lubricantes, etc. La composición también puede incluir agentes de transferencia térmica que no sean miscibles en aceite mineral con la condición de que la combinación así formada sea suficientemente miscible en aceite mineral para proporcionar un retorno de aceite adecuado.

15 No obstante, la miscibilidad completa entre el refrigerante y el lubricante puede ser deseable, si no requerida habitualmente. Se sabe que el refrigerante R-408A, una combinación de 7% en peso de HFC-125 (pentafluoroetano), 46% en peso de HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano) y 47% en peso de HCFC-22 (clorodifluorometano), tiene baja miscibilidad en aceite mineral pero se puede usar en sistemas de refrigeración que emplean aceite mineral. Sin embargo, las combinaciones refrigerantes que contienen solamente HFC, tales como R-404A, R-407C y R-410A, tienden a tener una miscibilidad muy baja en aceite mineral de modo que habitualmente se usan con lubricantes oxigenados tales como aceites de éster poliólico, polialquilenglicoles y poli(éteres vinílicos).

20 A medida que se han desarrollado nuevos refrigerantes para cumplir los requisitos crecientes de sostenibilidad medioambiental, la transición de clorofluorocarbonos a hidrofluorocarbonos para reducir el potencial de agotamiento de ozono de los refrigerantes, la tendencia ha sido desarrollar lubricantes más sofisticados para cumplir las necesidades resultantes de la incompatibilidad con las generaciones previas de aceites lubricantes. Se esperaba que esta tendencia continuara con la siguiente generación de refrigerantes de alqueno halogenado de bajo calentamiento mundial.

25 El libro de texto de ASHRAE de 2006: Refrigeration, Capítulo 7 "Lubricants in Refrigeration Systems" divulga que los clorofluorocarbonos R-11, R-12 y R-113 se consideran completamente miscibles en aceite mineral en todas las proporciones y temperaturas; los hidroclorofluorocarbonos tienden a exhibir diversos grados de miscibilidad parcial, siendo mutuamente solubles por encima de una temperatura crítica de disolución: R-123 se considera altamente miscible en aceite mineral. Se considera que R-22 tiene miscibilidad intermedia, según se ilustra en un ejemplo con un ácido mineral nafténico (150 SUS) donde la temperatura crítica de disolución estaba entre -1 y 4°C (30 y 40°F). Se considera que R-115, un CFC, tiene una miscibilidad baja en aceite mineral.

30 Los inventores descubrieron que los fluidos de transferencia térmica de la presente invención se podrían usar con aceites lubricantes hidrocarbonados, proporcionando un retorno de aceite mejorado, mientras que poseen un bajo potencial de calentamiento mundial y bajo potencial de agotamiento de ozono. El fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado de esta invención es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (R-1233zd). Los hidroclorofluoropropenos de la presente invención muestran inesperadamente una miscibilidad completa en los aceites lubricantes hidrocarbonados a través un amplio intervalo de temperatura.

35 Cuando se añade un fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado de la presente invención a una composición refrigerante existente con los propósitos de mejorar el retorno de aceite, puede ser deseable limitar los cambios en las propiedades físicas termodinámicas y térmicas de la composición refrigerante, tales como presión de vapor o capacidad teórica y rendimiento. En estos casos, se prefiere minimizar la cantidad de fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado incorporada a la composición refrigerante incluso si la inflamabilidad no es un problema. La cantidad mínima de fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado de la presente invención requerida para proporcionar un retorno de aceite aceptable con aceites lubricantes hidrocarbonados dependerá de cualesquiera otros fluidos de transferencia térmica de la composición refrigerante y del equipo de refrigeración o transferencia térmica empleado.

40 En la presente invención, se descubrió que el hidroclorofluoroalqueno R-1233zd es completamente miscible en aceites lubricantes hidrocarbonados a través de un amplio intervalo de temperatura y por lo tanto se podría usar eficazmente como fluidos de transferencia térmica en sistemas que emplearan aceites lubricantes hidrocarbonados. También se descubrió que una pequeña fracción de fluido de transferencia térmica de hidroclorofluoroalqueno, R-1233zd, se puede añadir a un refrigerante o combinación de refrigerantes de HFC tradicionales a fin de mejorar el retorno de aceite cuando se use con lubricantes que comprendan aceites lubricantes hidrocarbonados. Ejemplos no limitativos de estos refrigerantes de HFC incluyen R-134a, R-404A, R-427A, R-407C, R-407A, R-410A, R-32, R-143a, R-125, R-152a, R-245fa y mezclas de los mismos.

55 Los hidroclorofluoropropenos preferidos de la presente invención tienen baja inflamabilidad y así se pueden incorporar con refrigerantes de HFC hasta una fracción alta con poco riesgo de incrementar la inflamabilidad del fluido de transferencia térmica. Esto está en contraste con la incorporación de fluidos de transferencia térmica hidrocarbonados, tales como butanos o pentanos, con refrigerantes de HFC, donde se sabe que la cantidad de fluido de transferencia

térmica hidrocarbonado incorporada en el refrigerante se debe minimizar para reducir el riesgo de incrementar la inflamabilidad del refrigerante. Un ejemplo no limitativo de esta combinación de refrigerantes de HFC que contiene fluido de transferencia térmica hidrocarbonado es R-422D, que contiene 65,1% de R-125, 31,5% de R-134a y 3,4% de R-600a (isobutano).

- 5 El hidroc fluoropropeno de la presente invención, R-1233zd, se puede incorporar con los refrigerantes de HFC que contienen hidrocarburo a fin de promover el flujo de aceite y mejorar el retorno de aceite particularmente si el refrigerante de HFC que contiene hidrocarburo exhibe retorno de aceite marginal en un equipo de refrigeración o transferencia térmica dado.

- 10 En una realización preferida de la presente invención, la cantidad de hidroc fluoropropenos requerida para mejorar el retorno de aceite de un fluido de transferencia térmica que comprende hidroc fluorocarbonos, que incluye opcionalmente fluidos de transferencia térmica hidrocarbonados, es de mayor de aproximadamente 0,5% a menor de aproximadamente 50%, más preferiblemente mayor de aproximadamente 1% en peso y menor de aproximadamente 20% en peso, aún más preferiblemente mayor de aproximadamente 1% y menor de aproximadamente 10%, y aún más preferiblemente mayor de aproximadamente 1% y menor de aproximadamente 6%. En casos con retorno de
15 aceite marginal, tan poco como de 0,5% a 1% de un hidroc fluoropropeno de la presente invención incorporado en un refrigerante basado en HFC puede ser suficiente para proporcionar un retorno de aceite adecuado aunque se puede requerir más.

- La hidroc fluoroolefina de la presente invención, R-1233zd, también se puede usar para promover el flujo de aceite y mejorar el retorno de aceite de otros refrigerantes de bajo GWP, incluyendo pero no limitados a HFO-1225ye, HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFO-1243zf, HFO-1336mzz, dióxido de carbono y mezclas de los mismos.
20

- De particular interés son composiciones de fluido de transferencia térmica de ininflamables a de baja inflamabilidad usadas en aplicaciones a baja temperatura. Las composiciones ininflamables de la presente invención comprenden R-1234yf y/o R-1234ze, R-32 y R-125, que contienen R-1233zd; más preferiblemente comprenden R-1234yf, R-32 y R-125, que contienen R-1233zd; y comprendiendo aún más preferiblemente de 30% a 50% de R-1234yf y suficiente
25 R-125 para hacer ininflamable el fluido de transferencia térmica, conteniendo R-1233zd. Los fluidos de transferencia térmica de bajo GWP para aplicaciones a baja temperatura son composiciones de baja inflamabilidad que comprenden R-1234yf y R-32, que contienen R-1233zd; más preferiblemente que comprenden de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% de R-1234yf y de aproximadamente 80% a aproximadamente 20% de R-32, que contienen R-1233zd; aún más preferiblemente de aproximadamente 40% a 70% de R-1234yf y de aproximadamente 60% a 30%
30 de R-32, que contienen R-1233zd; y aún más preferiblemente de aproximadamente 55% a 65% de R-1234yf y de aproximadamente 45% a aproximadamente 35% de R-32, que contienen R-1233zd. Otras composiciones útiles son fluidos de transferencia térmica que comprenden R-1234yf, R-32 y R-125; preferiblemente que contienen de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% de R-1234yf, más preferiblemente de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% de R-1234yf y suficiente R-125 para hacer ininflamable la combinación. Otro fluido de
35 transferencia térmica de baja inflamabilidad también puede incorporar opcionalmente R-1243zf, R-1234ze, R-152a, R-143a, R-134a, butanos, propano, dióxido de carbono y mezclas de los mismos.

- Otra realización de esta invención es un método para mejorar el retorno de aceite de un sistema de refrigeración, acondicionamiento de aire o transferencia térmica existente en el que los fluidos de transferencia térmica de alqueno halogenado de la presente invención se añaden a un equipo existente. Esto puede incluir opcionalmente retirar en
40 primer lugar parte o la totalidad del fluido de transferencia térmica ya en dicho equipo de refrigeración, acondicionamiento de aire o transferencia térmica existente. El fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado de la presente invención se puede combinar opcionalmente con un lubricante portador antes de añadirlo al fluido de refrigeración, acondicionamiento de aire o transferencia térmica existente.

- Para aplicaciones típicas, los numerosos compuestos en aceites minerales de refrigeración se pueden agrupar en las siguientes estructuras: (1) parafinas, (2) naftenos (cicloparafinas), (3) compuestos aromáticos y (4) no hidrocarburos. Las parafinas consisten en todos los hidrocarburos saturados de cadena lineal y de cadena carbonada ramificada. Los naftenos también están completamente saturados pero consisten en estructuras cíclicas o anulares. Los compuestos aromáticos son hidrocarburos cíclicos insaturados que contienen uno o más anillos caracterizados por dobles enlaces alternos; el benceno es un ejemplo típico.
45

- Los componentes estructurales precedentes no existen necesariamente en estados puros. De hecho, una cadena parafínica está unida frecuentemente a una estructura nafténica o aromática. De forma similar, un anillo nafténico al que está ligada una cadena parafínica puede estar ligado a su vez a una molécula aromática. Debido a estas complicaciones, la composición de aceite mineral se describe habitualmente por el tipo de carbono y el análisis molecular.
50

- En el análisis del tipo de carbono, el número de átomos de carbono en las cadenas parafínicas, las estructuras nafténicas y los anillos aromáticos se determina y representa como un porcentaje del total. Así, % de C_p, el porcentaje de átomos de carbono que tienen una configuración parafínica, incluye no solo parafinas libres sino también cadenas parafínicas ligadas a anillos nafténicos o aromáticos. De forma similar, % de C_N incluye átomos de carbono en naftenos libres así como aquellos en anillos nafténicos ligados a anillos aromáticos, y % de C_A representa el carbono en anillos
55

aromáticos. El análisis de los carbonos describe un lubricante en su estructura fundamental y se correlaciona con y predice muchas propiedades físicas del lubricante.

La clasificación tradicional de aceites como parafínicos o nafténicos se refiere al número de moléculas parafínicas o nafténicas en el lubricante refinado. Los crudos parafínicos contienen una porción superior de cera parafínica y así tienen un índice de viscosidad y un punto de fluidez superior que los crudos nafténicos.

Los aceites lubricantes de alquilbenceno tienen cadenas laterales alquílicas que pueden ser bien ramificadas o bien lineales, con una distribución en las longitudes de cadena típicamente de 10 a 20 carbonos, aunque son posibles otras longitudes de la cadena alquílica. Otro aceite lubricante de alquilbenceno preferido comprende al menos un alquilbenceno de la forma: $(C_6H_5)-C(CH_2)(R_1)(R_2)$ donde (C_6H_5) es un anillo bencílico y R_1 y R_2 son grupos alquilo saturados, que contienen preferiblemente al menos un grupo $isoC_3$, más preferiblemente de 1 a 6 grupos $isoC_3$. Bien R_1 o bien R_2 pueden ser un átomo de hidrógeno, pero preferiblemente no ambos.

Los aceites lubricantes hidrocarbonados de la presente invención varían de viscosidad muy baja a alta, preferiblemente con viscosidades a 37,78°C (100°F) de 15 a 800 cSt y más preferiblemente de 20 a 100 cSt. Los aceites lubricantes de refrigeración típicos usados en la presente invención tenían viscosidades de 15, 32, 68 y 100 cSt a 37,78°C (100°F). Los aceites lubricantes hidrocarbonados basados en aceites minerales de la presente invención son preferiblemente aceites nafténicos, con % de Cp preferiblemente menor de 50%. Los anillos nafténicos de la fracción de nafteno de los aceites minerales preferidos pueden contener una distribución de longitudes de carbonos, pero preferiblemente contienen una mayoría de anillos nafténicos C5 a C7. Si se usa un aceite mineral parafínico, el fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado de la presente invención es preferiblemente un hidroclorofluoroalqueno, más preferiblemente un clorotrifluoropropeno y más preferiblemente 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Los siguientes ejemplos no limitativos se proporcionan en la presente memoria como referencia:

EJEMPLOS

La lista no limitativa de refrigerantes usados en los siguientes ejemplos incluye:

R-22 es el refrigerante HCFC-22 (clorodifluorometano)

R-404A, una combinación de refrigerantes que contiene 44% de R-125 (pentafluoroetano), 52% de R-143a (1,1,1-trifluoroetano) y 4% de R-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano)

R-408A, una combinación de refrigerantes que contiene 7% de R-125, 46% de R-143a y 47% de R-22.

R-422D, una combinación de refrigerantes que contiene 65,1% de R-125, 31,5% de R-134a y 3,4% de R-600a (isobutano).

R-407C, una combinación de refrigerantes que contiene 23% de R-32, 25% de R-125 y 52% de R-134a.

R-1243zf es 3,3,3-trifluoropropeno

R-1234yf es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

R-1234ze es trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno

R-1233zd es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, predominantemente o esencialmente el isómero trans

R-1233xf es 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

La lista no limitativa de aceites lubricantes comunes usados en estos ejemplos incluye:

MO-150: aceite mineral de viscosidad SUS 150 (National Refrigerants Inc., producido por Witco Corp.)

MO-300: aceite mineral de viscosidad SUS 300 (National Refrigerants Inc., producido por Witco Corp.)

AB-150: aceite de alquilbenceno sintético de viscosidad SUS 150 (National Refrigerants Inc., o Zerol 150 de Nu-Calgon Inc. n° CAS 68855-24-3)

PAG-150: polialquilenglicol doblemente protegido en los extremos de viscosidad ISO 150 (Temperature Control Division, Four Seasons Part n° 59003).

Prueba de miscibilidad de refrigerante/aceite

Para determinar el límite de miscibilidad de un refrigerante de bajo punto de ebullición en un lubricante, una cantidad conocida de lubricante se cargó a un recipiente de presión de vidrio calibrado. Se creó un ligero vacío en el recipiente para retirar el exceso de aire. Usando una bomba de jeringa de alta presión, el refrigerante se añadió por incrementos al recipiente de presión. Después de cada adición de refrigerante líquido, el refrigerante y el lubricante se mezclaron y se dejaron reposar durante varios minutos después de lo cual se observó visualmente el número de fases líquidas en el recipiente de presión. La composición en la que la mezcla sufre transición de una fase a dos fases líquidas distintas es el límite de miscibilidad y se presenta como el porcentaje en peso (% en peso) de refrigerante en la composición líquida. El límite de miscibilidad también se puede identificar partiendo de una mezcla bifásica que contiene exceso de refrigerante, con lo que el refrigerante se pone en comunicación con la atmósfera cuidadosamente desde el recipiente en incrementos hasta que se alcanza una composición monofásica.

Para refrigerantes de alto punto de ebullición, con puntos de ebullición alrededor de o por encima de temperatura ambiente, se elaboraron mezclas de refrigerante y lubricante mediante adición simple a la composición deseada.

Miscibilidad de refrigerantes basados en HFC y HCFC en aceites lubricantes

Ejemplos comparativos 1 a 6

Usando la prueba de miscibilidad de refrigerante/aceite descrita previamente, el límite de miscibilidad de varios refrigerantes y combinaciones de refrigerantes de HFC y HCFC se probó en aceite mineral, aceite de alquilbenceno y aceite de éster poliólico; los resultados según se muestra en la Tabla 1 en los ejemplos comparativos 1 a 6. En el ejemplo comparativo 1, se encontró que R-404A tenía una miscibilidad muy baja en aceite mineral. En el ejemplo comparativo 5, se encontró que R-407C era esencialmente inmiscible con aceite mineral. Se encontró que R-134a, según se muestra en los ejemplos comparativos 2, 3 y 4, tenía una miscibilidad muy baja en aceite mineral, una miscibilidad baja pero algo superior en aceite de alquilbenceno y buena miscibilidad en aceite de polialquilenglicol. En el ejemplo comparativo 7, se encontró que R-408A tenía una miscibilidad parcial con aceite mineral, con un límite de miscibilidad observado en MO-150 de aproximadamente 20% en peso.

Miscibilidad de HFO, HCFO y HCO en aceites lubricantes

Ejemplos comparativos 7 a 11, Ejemplos 12 y 13

Usando la prueba de miscibilidad de refrigerante/aceite descrita previamente, el límite de miscibilidad de hidrofluoroolefina, hidroclorofluoroolefina e hidrocloroolefina seleccionadas encarnadas en la presente invención se probó en aceite mineral, aceite de alquilbenceno, aceite de polialquilenglicol y aceite de éster poliólico; los resultados según se muestran en la Tabla 1 con los ejemplos 7 a 13. Los ejemplos 12 a 13 muestran que R-1233zd (isómero trans) era esencialmente completamente miscible en todos los lubricantes en los que se probaba y por lo tanto se espera que sea un agente de retorno de aceite particularmente eficaz cuando se combine con otros refrigerantes que tengan una miscibilidad inferior en lubricante o cuando se use solo como un refrigerante.

Es sorprendente que aunque se encontrara que R-1234yf tenía una solubilidad inferior en aceite de PAG-150 que R-134a, se encontró que las hidrofluoroolefinas de la presente invención, incluyendo R-1243zf, R-1234ze y R-1234yf, tenían una miscibilidad significativamente superior en aceite mineral y particularmente aceite de alquilbenceno que los refrigerantes de HFC. Se encontró que el límite de miscibilidad de R-1234yf, R-1234ze y particularmente R-1243zf en aceite mineral y aceite de alquilbenceno era de alrededor de o mayor que el de R-408A en aceite mineral. Por lo tanto, R-1234yf, R-1234ze y R-1243zf se podían usar en composiciones de transferencia térmica con aceite mineral y/o aceite de alquilbenceno para promover el flujo de aceite y mejorar el retorno de aceite.

Tabla 1: Límite de miscibilidad de refrigerantes en lubricantes

Ejemplo	Refrigerante	Lubricante	Límite de Miscibilidad (% en peso en Lubricante)
1	R-404A	MO-150	5 a 6
2	R-134a	MO-150	< 3
3	R-134a	PAG-150	66
4	R-134a	AB-150	8
5	R-407C	MO-150	< 5
6	R-408A	MO-150	20
7	R-1234yf	MO-150	15
8	R-1234yf	PAG-150	47
9	R-1234yf	AB-150	28
10	R-1234ze	MO-150	18
11	R-1243zf	MO-150	22
12	R-1233zd	MO-150	> 99
13	R-1233zd	AB-150	> 90

Miscibilidad de R-1233zd a diversas temperaturas:

Ejemplo 14

- 5 Se añadieron 3,87 gramos de R-1233zd (70% de isómero trans, 30% de isómero cis) a un vial de muestra limpio. Se añadió por incrementos aceite mineral MO-150 para proporcionar composiciones que variaban de 0,3 a 87,5% en peso de aceite. Después de cada adición el vial de muestra se cerró herméticamente, a continuación se agitó para mezclar, a continuación se dejó reposar durante unos pocos minutos para equilibrar a temperatura ambiente. A continuación, se comprobó visualmente el número de fases. Después de la tercera adición de aceite mineral, después
- 10 de que el número de fases se comprobara visualmente a temperatura ambiente, el vial de muestra se introdujo en un congelador mantenido a -20°C y se dejó equilibrar. A continuación, se comprobó el número de fases a -20°C. A continuación, el vial de muestra se retiraría del congelador en la preparación para otra adición de aceite mineral. La composición final alcanzada durante este grupo de adiciones era 87,5% en peso de aceite. Esto proporcionaba datos de miscibilidad a temperatura ambiente (~20°C) de 0,3 a 87,5% en peso de aceite y a -20°C de 1,8 a 87,5% en peso
- 15 de aceite. Se prepararon dos muestras separadas: una al añadir 0,15 g del R-1233zd a un vial de muestra que contenía 5,18 g de MO-150 para producir una composición que contenía 97,2% en peso de aceite y la otra al añadir 4,55 g de R-1233zd a un vial de muestra que contenía 6,41 g de MO-150 para producir una composición que contenía 41,5% de R-1233zd. La apariencia de estas dos composiciones se comprobó a temperatura ambiente, -20°C y -35°C. Los resultados a temperatura ambiente y -20°C se muestran en la Tabla 2. En todos los casos del ejemplo 14 solo se observaba una fase; las dos composiciones eran muy ligeramente turbias a -20°C. Estos resultados indican que R-1233zd tiene una miscibilidad de muy alta a completa con aceite mineral desde -35°C hasta temperatura ambiente.
- 20

Tabla 2: Miscibilidad de R-1233zd en aceite mineral

% en peso de Aceite Mineral	Nº de Fases (20°C/-20°C)	Apariencia (20°C/-20°C)
0,3	1 /	transparente /
1,0	1 /	transparente /
1,8	1 / 1	transparente / transparente
8,9	1 / 1	transparente / transparente
19,5	1 / 1	transparente / transparente
28,5	1 / 1	transparente / transparente
37,3	1 / 1	transparente / transparente
41,5	1 / 1	transparente / transparente
45,2	1 / 1	transparente / transparente
62,0	1 / 1	transparente / transparente
71,4	1 / 1	transparente / turbia
87,5	1 / 1	transparente / turbia
97,2	1 / 1	transparente / transparente

Ejemplo comparativo 15

5 Se añadieron 42,32 g de R-1233xf y 39,92 g de MO-150 a una botella de muestra limpia, para producir una composición con 51,5% de R-1233xf. El vial de muestra se cerró herméticamente y se mezcló a temperatura ambiente. A temperatura ambiente (23°C), la composición era miscible, con una sola fase transparente. La muestra se introdujo en un congelador de temperatura constante y se mantuvo a -20°C hasta que se alcanzara el equilibrio. A -20°C la composición era miscible, con una sola fase transparente. A continuación, la muestra se mantuvo a -35°C hasta que se alcanzaba el equilibrio. A -35°C, la composición era miscible, con una sola fase transparente.

10 Ejemplo comparativo 16

Se añadieron 29,4 g de MO-150 y 17,8 g de R-22 a un recipiente de presión de vidrio limpio, para producir una composición con 37,7% de R-22. La muestra se mezcló a temperatura ambiente. A temperatura ambiente (23°C), la composición era miscible, con una sola fase transparente. La muestra se introdujo en un congelador de temperatura constante y se mantuvo a -20°C hasta que se alcanzaba el equilibrio. A -20°C, la composición tenía fases separadas, con una fase superior transparente rica en aceite y una fracción pequeña de una fase inferior transparente rica en refrigerante. A continuación, la muestra se mantuvo a -35°C y se dejó agitar durante dos horas. A -35°C, la composición estaba separada en fases con una fase superior rica en aceite y una fracción pequeña de fase inferior rica en refrigerante. La mitad inferior de la fase rica en aceite era muy turbia mientras que la mitad superior de la fase rica en aceite era relativamente transparente. El ejemplo comparativo 16 muestra que un hidroclorofluorocarbono común, R-22, puede ser miscible con aceite mineral a temperatura ambiente pero se separará en fases a baja temperatura, mientras que se encontró que R-1233zd y R-1233xf, como se observa en los ejemplos 13 y 14, eran miscibles en aceite mineral hasta una temperatura muy baja. Por lo tanto, R-1233zd y R-1233xf son agentes de retorno de aceite eficaces incluso en la refrigeración a baja temperatura.

Pruebas de retorno de aceite

El comportamiento de retorno de aceite de refrigerantes con lubricantes se simuló usando un aparato para pruebas de retorno de aceite que funciona como sigue: Un serpentín de tubo de cobre de 10 mm estándar, con cinco espiras de serpentín que tienen un diámetro global de 165 mm arrollado alrededor del eje vertical, entrando el refrigerante por la parte inferior del serpentín. A la salida del serpentín hay una columna ascendente vertical de aproximadamente 230 mm de tubo de cobre estándar de 0,63 cm (1/4 de pulgada). Antes del comienzo de una prueba, se añaden al serpentín aproximadamente 10 g de lubricante. A continuación, todo el serpentín se sumerge en un baño de temperatura constante mantenido a 0°C. La entrada del serpentín está conectada a una botella de refrigerante para el aporte de líquido. Al principio de una prueba, se hace pasar refrigerante líquido a través del serpentín donde puede disolver o desalojar algo de lubricante. El refrigerante líquido con lubricante se aporta a continuación a un recipiente de recogida con una salida para vapor de refrigerante. El caudal de refrigerante se mantiene a aproximadamente 0,25 m³/h usando una válvula dosificadora antes del recipiente de recogida. La prueba se efectúa durante 15 minutos después de los cuales la alimentación de refrigerante se detiene y el aceite se recoge. El retorno de aceite se evalúa como el porcentaje del aceite transferido al recipiente de recogida en el período de prueba de 15 minutos.

Ejemplos comparativos 17, 18 y 19

La prueba de retorno de aceite descrita previamente se realizó usando MO-300. Para el ejemplo comparativo 17, el refrigerante era R-408A, para el ejemplo comparativo 18, el refrigerante era R-134a y para el ejemplo comparativo 19, el refrigerante era R-422D. Con R-134a, el porcentaje de aceite transferido era menor de aproximadamente 5,4% (basado en la media de cinco ensayos). Este ejemplo muestra cómo un refrigerante de baja miscibilidad tendrá un escaso retorno de aceite. Con R-408A, una combinación de refrigerantes con miscibilidad suficiente con aceite mineral para proporcionar suficiente retorno de aceite en muchos casos, el porcentaje de aceite transferido era solo 23,4%. R-422D se considera una combinación de refrigerantes tolerante a aceites minerales, en la que se añade una pequeña fracción de fluido de transferencia térmica hidrocarbonado con los refrigerantes hidrofluorocarbonados. Con R-422D, el porcentaje de aceite mineral transferido era solo 5,4%, ligeramente superior que con R-134a.

Ejemplos 20, 21 y 22

Se prepararon combinaciones de refrigerantes con R-134a y R-1233zd (esencialmente isómero trans). Las combinaciones contenían 20% en peso de R-1233zd para el ejemplo 20, 10% en peso de R-1233zd para el ejemplo 21 y 6% en peso de R-1233zd para el ejemplo 22. Las combinaciones de refrigerantes se probaron en la prueba de retorno de aceite como en el ejemplo comparativo 17. Con solo 6% en peso de R-1233zd, el porcentaje de aceite transferido era similar al de R-422D. El porcentaje de aceite transferido se incrementa a medida que se incrementa la fracción de R-1233zd en la combinación. Este ejemplo muestra que R-1233zd puede ser eficaz para promover el flujo de aceite y mejorar el retorno de aceite aun cuando se use solamente como un componente muy minoritario en una combinación de refrigerantes.

Ejemplo comparativo 23

Se preparó una combinación de refrigerantes con 41% en peso de R-32 y 59% en peso de R-1234yf. La combinación de refrigerantes se probó con la prueba de retorno de aceite como en el ejemplo comparativo 17, excepto que el aceite usado era AB-150. El porcentaje de aceite retornado era mayor que cuando se usaba R-134a o R-422D con MO-300 y similar al de R-408A con MO-300, como se observa en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 24

Se preparó una combinación de refrigerantes con 50% en peso de R-134a y 50% en peso de R-1243zf. La combinación de refrigerantes se probó con la prueba de retorno de aceite como en el ejemplo comparativo 17. El porcentaje de aceite retornado era mayor que cuando se usaba R-134a o R-422D como se observa en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 25

La prueba de retorno de aceite se realizó como en el ejemplo 17, excepto que el refrigerante era R-1234yf y el lubricante era MO-150. El período de muestreo de prueba era solamente 13 min. 40 s, en lugar de los 15 min. habituales. Incluso con un período de muestreo abreviado, se transfería un alto porcentaje de aceite, más que usando R-134a, R-422D o R-408A con MO-300.

Ejemplo 26

La prueba de retorno de aceite se realizó como en el ejemplo 17, excepto que el refrigerante era una combinación de 94% de R-422D y 6% de R-1233zd. El porcentaje de aceite transferido era 10,3%, mayor que usando R-422D solo con MO-300.

5 Tabla 3: Prueba de retorno de aceite usando refrigerantes y lubricantes

Ejemplo	Refrigerante	Aceite	% de Aceite transferido
17	R-408A	MO-300	24,3
18	R-134a	MO-300	< 5,4
19	R-422D	MO-300	5,4
20	R-134a/R-1233zd (80/20)	MO-300	16,5
21	R-134a/R-1233zd (90/10)	MO-300	6,3
22	R-134a/R-1233zd (94/6)	MO-300	5,4
23	R-32/R-1234yf (41/59)	AB-150	23,9
24	R-134a/R-1243zf (50/50)	MO-300	16,6
25	R-1234yf	MO-150	53*
26	R-422D/R-1233zd (94/6)	MO-300	10,3

Ejemplo comparativo 27

10 Se probaron individualmente R-1243zf y R-134a en pruebas en tubo cerrado herméticamente con AB-150 según el Estándar de ASHRAE 97. Los tubos cerrados herméticamente se mantuvieron a 175°C durante 14 días, después de lo cual se observaron visualmente con respecto a signos de degradación y separación de fases y el contenido líquido se probó con respecto al índice de acidez total (TAN) mediante cromatografía de gases (GC) y cromatografía iónica (IC) según un ASTM 664 modificado. Se encontró que R-1243zf era estable en AB-150. Se encontró que R-1243zf era miscible en AB-150 a temperatura ambiente mientras que R-134a formaba una fase separada.

Ejemplo comparativo 28

15 Se probó una combinación de 50% de R-1243zf y 50% de R-134a en pruebas en tubo cerrado herméticamente con AB-150 según el Estándar de ASHRAE 97. Los tubos cerrados herméticamente se mantuvieron a 175°C durante 14 días, después de lo cual se observaron visualmente con respecto a signos de degradación y separación de fases y el contenido líquido se probó con respecto al índice de acidez total (TAN) mediante cromatografía de gases (GC) y cromatografía iónica (IC) según un ASTM 664 modificado. Se encontró que la combinación de R-134a y R-1243zf era estable en AB-150. Se observaron dos fases líquidas en la muestra: una fase líquida inferior predominantemente de R-134a y una fase líquida superior predominantemente de AB-150 y R-1243zf.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición refrigerante que comprende (1) el fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y (2) un aceite lubricante hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en aceite mineral, aceite de alquilbenceno o mezclas de los mismos, en donde dicho alqueno halogenado es miscible con dicho aceite lubricante hidrocarbonado.
2. La composición refrigerante según la reivindicación 1, que comprende además un hidrofluorocarbono, una hidrofluoroolefina, un hidrocarburo, dióxido de carbono, éter dimetilico, un éter fluorado o mezclas de los mismos.
3. La composición refrigerante según la reivindicación 1, en la que dicho 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno comprende de más de 70% en peso a aproximadamente 100% en peso de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno trans.
4. La composición refrigerante según la reivindicación 2, en donde dicho hidrofluorocarbono se selecciona del grupo que consiste en difluorometano (HFC-32); 1-fluoroetano (HFC-161); 1,1-difluoroetano (HFC-152a); 1,2-difluoroetano (HFC-152); 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a); 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134); 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa); 1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HFC-245ca); 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y mezclas de los mismos.
5. La composición refrigerante según la reivindicación 2, en la que el hidrofluorocarbono se selecciona del grupo que consiste en difluorometano (HFC-32); 1,1-difluoroetano (HFC-152a); 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a); 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y mezclas de los mismos.
6. La composición refrigerante según la reivindicación 2, en la que el hidrocarburo comprende un hidrocarburo C3-C5 o mezclas de los mismos.
7. La composición refrigerante según la reivindicación 6, en la que el hidrocarburo C3-C5 se selecciona del grupo que consiste en propano, n-butano, iso-butano, n-pentano, iso-pentano, neo-pentano, ciclopentano y mezclas de los mismos.
8. La composición refrigerante según la reivindicación 1, que comprende además un aceite lubricante oxigenado seleccionado del grupo que consiste en polialquilenglicoles, aceites de éster poliólico, poli(éteres vinílicos) y mezclas de los mismos, en donde la fracción de aceite hidrocarbonado con relación a dicho aceite lubricante oxigenado es mayor de aproximadamente 50% en peso.
9. La composición refrigerante según la reivindicación 8, en la que la fracción de aceite lubricante hidrocarbonado con relación a dicho aceite lubricante oxigenado es mayor de aproximadamente 70% en peso.
10. La composición refrigerante según la reivindicación 8, en la que la fracción de aceite lubricante hidrocarbonado con relación a dicho aceite lubricante oxigenado es mayor de aproximadamente 80% en peso.
11. La composición refrigerante según la reivindicación 2, en la que la hidrofluoroolefina se selecciona del grupo que consiste en hidrofluoroolefinas C3 y C4 que contienen al menos un átomo de flúor, al menos un átomo de hidrógeno y al menos un enlace de alqueno.
12. La composición refrigerante según la reivindicación 11, en la que dicha hidrofluoroolefina se selecciona del grupo que consiste en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO1225ye) y E- y/o Z-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (HFO-1336mzz).
13. La composición refrigerante según la reivindicación 5, que comprende de más de aproximadamente 1% en peso a menos de aproximadamente 99% en peso de dicho fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado y de más de aproximadamente 1% en peso a menos de aproximadamente 99% en peso de dicho hidrofluorocarbono.
14. La composición refrigerante según la reivindicación 13, que comprende además menos de aproximadamente 4% en peso de un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en propano, n-butano, iso-butano, n-pentano, iso-pentano, neo-pentano, ciclopentano y mezclas de los mismos.
15. La composición refrigerante según la reivindicación 2, que comprende de aproximadamente 4% en peso a menos de aproximadamente 99% en peso de dicho fluido de transferencia térmica de alqueno halogenado y de más de aproximadamente 1% en peso a menos de aproximadamente 96% en peso de dicho hidrofluorocarbono.
16. La composición refrigerante según la reivindicación 15, en la que dicho hidroclorofluoroalqueno se selecciona del grupo que consiste en 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y mezclas de los mismos.

17. Un método para mejorar el retorno de aceite de un sistema de refrigeración del tipo que contiene un refrigerante de alto potencial de calentamiento mundial y un lubricante que comprende aceite mineral, aceite de alquilbenceno o mezclas de los mismos, que comprende las etapas de: (a) retirar dicho refrigerante de alto potencial de calentamiento mundial de dicho sistema de refrigeración mientras se deja una porción sustancial de dicho lubricante en dicho sistema; y (b) introducir en dicho lubricante dejado en dicho sistema el alqueno halogenado 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- 5