

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 501**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

A61F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2006 E 10014887 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2336264**

54 Título: **Composiciones que contienen olefinas sustituidas con flúor**

30 Prioridad:

24.06.2005 US 693853 P

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

06.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SINGH, RAJIV R. y
PHAM, HANG T.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 501 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 que contienen olefinas sustituidas con flúor

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a usos y composiciones que tienen utilidad en refrigeración evaporativa.

Antecedentes

10 Los fluidos basados fluorocarbono han encontrado amplio uso en muchas aplicaciones comerciales e industriales, incluyendo como el fluido de trabajo en sistemas tales como aire acondicionado, bomba de calor y sistema de refrigeración, como propulsores de aerosol, como agentes de soplado, como medios de transferencia de calor y como dieléctricos gaseosos. A causa de determinados problemas ambientales sospechados, incluyendo los
15 potenciales relativamente altos de calentamiento atmosférico, asociados con el uso de algunas de las composiciones que se han usado, por lo tanto, estas aplicaciones, ha llegado cada vez más deseable usar fluidos que tengan baja o incluso ningún potencial de destrucción de la capa de ozono, tal como hidrofluorocarbonos (HFC). Por tanto, el uso de fluidos que no contenga clorofluorocarbonos ("CFC") o hidroclorofluorocarbonos (HCFC) es deseable. Además, algunos fluidos de HFC pueden tener potenciales relativamente altos de calentamiento
20 atmosférico asociados con los mismos, y es deseable usar fluidos de hidrofluorocarbono u otros fluidos fluorados que tengan potenciales de calentamiento atmosférico lo más bajos posibles manteniendo al mismo tiempo el rendimiento deseado en las propiedades de uso. Adicionalmente, el uso de fluidos de un único componente o mezclas de tipo azeótropo, que no se fraccionan sustancialmente en ebullición y evaporación, es deseable en determinadas circunstancias.

25 Determinados fluorocarbonos han sido un componente preferido en muchos fluidos de intercambio de calor, tales como refrigerantes, durante muchos años en muchas aplicaciones. Por ejemplo, los fluoroalcanos, tales como clorofluorometano y derivados de clorofluoroetano, han logrado un uso extendido como refrigerantes en aplicaciones incluyendo aplicaciones de aire acondicionado y bomba de calor debido a su combinación única de propiedad
30 químicas y físicas. Muchos de los refrigerantes habitualmente utilizados en sistemas de compresión de vapor son fluidos de un único componente o mezclas azeótropas.

35 Como se sugiere anteriormente, en los últimos años ha ido aumentando la preocupación acerca del posible daño a la atmósfera y el clima de la tierra, y se han identificado determinados compuestos basados en cloro como particularmente problemáticos a este respecto. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC) y similares) como fluido de trabajo y sistemas de transferencia de calor, tal como en sistema de refrigeración y aire acondicionado, ha quedado desfavorecido a causa de las propiedades destructoras de la capa de ozono asociadas con muchos de dichos compuestos. Por tanto, hay una necesidad creciente de nuevos compuestos de fluorocarbono o hidrofluorocarbono y composiciones que sean
40 alternativas atractivas a las composiciones usadas hasta ahora en esta y otras aplicaciones. Por ejemplo, ha llegado a ser deseable modernizar los sistemas de refrigeración que contienen cloro reemplazando los refrigerantes que contienen cloro con compuestos refrigerantes que no contienen cloro que no destruirán la capa de ozono, tal como hidrofluorocarbonos (HFC). La industria en general y la industria de transferencia de calor en particular están buscando continuamente nuevas mezclas de base de fluorocarbono que ofrezcan alternativas a, y se consideren
45 sustitutos ambientalmente más seguros para, CFC y HCFC. En general se considera importante, sin embargo, al menos con respecto a los fluidos de transferencia de calor, que cualquier posible sustituto también debe poseer aquellas propiedades presentes en muchos de los fluidos usados más ampliamente, tal como excelentes propiedades de transferencia de calor, estabilidad química baja o ninguna toxicidad, ausencia de inflamabilidad y/o compatibilidad con lubricante, entre otras.

50 Los solicitantes han llegado a apreciar que la compatibilidad con lubricantes es de particular importancia en muchas aplicaciones. Más particularmente, es muy deseable que los fluidos de refrigeración sean compatibles con el lubricante utilizado en la unidad compresora, usada en la mayoría de los sistemas de refrigeración. Desafortunadamente, muchos fluidos de refrigeración que no contienen cloro, incluyendo HFC, son relativamente
55 insolubles y/o inmiscibles en los tipos de lubricantes usados tradicionalmente con CFC y HFC, incluyendo, por ejemplo, aceites de vaselina, alquilbencenos o poli(alfaolefinas). Para que una combinación de fluido de refrigeración-lubricante funcione a un nivel deseable de eficacia dentro de un sistema de refrigeración por compresión, aire acondicionado y/o bomba de calor, el lubricante debe ser suficientemente soluble en el líquido de refrigeración sobre un amplio intervalo de temperaturas de funcionamiento. Dicha solubilidad reduce la viscosidad del lubricante y permite que fluya más fácilmente a través del sistema. En ausencia de dicha solubilidad, los
60 lubricantes tienden a quedar atascados en los serpentines del evaporador del sistema de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor, así como otras partes del sistema y, por tanto, reducen la eficacia del sistema.

65 Con respecto a la eficacia en uso, es importante apreciar que una pérdida en el rendimiento termodinámico del refrigerante o la eficacia energética pueden tener impactos ambientales secundarios mediante el uso aumentado de combustible fósiles que surge de una demanda aumentada de energía eléctrica.

Además, en general se considera deseable que los sustitutos de refrigerante de CFC sean eficaces sin cambios de diseño importantes en la tecnología de compresión de vapor convencional actualmente usada con los refrigerantes de CFC.

5 La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Es decir, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluyendo particularmente en las aplicaciones de transferencia de calor, el uso de composiciones que no sean inflamables. Por tanto, frecuentemente es beneficioso usar en dichas composiciones compuestos que no sean inflamables. Como se usa en este documento, la expresión "no inflamable" se refiere a
10 compuestos o composiciones que se determina que no son inflamables según se determina de acuerdo con la norma ASTM E-681, con fecha de 2002, que se incorpora en este documento por referencia. Desafortunadamente, muchos HFC que de lo contrario podrían ser deseables para usarse en composiciones refrigerantes no son no inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son cada uno inflamables y, por lo tanto, no son viables para su uso en muchas aplicaciones.

15 Los fluoroalcanos superiores, que son alquenos sustituidos con flúor que tienen al menos cinco átomos de carbono, se han sugerido para su uso como refrigerantes. La patente de Estados Unidos n.º 4788352 - Smutny, se refiere a la producción de compuestos C₅ a C₈ fluorados que tienen al menos algún grado de instauración. La patente de Smutny identifica dichas olefinas superiores que se sabe que tienen utilidades como refrigerantes, plaguicidas,
20 fluidos dieléctricos, fluidos de transferencia de calor, disolventes e intermedios en diversas reacciones químicas. (Véase columna 1, líneas 11-22).

Aunque las olefinas fluoradas descritas en Smutny pueden tener algún nivel de eficacia en aplicaciones de transferencia de calor, se cree que dichos compuestos también pueden tener determinadas desventajas. Por
25 ejemplo, algunos de estos compuestos pueden tender a atacar a sustratos, particularmente plásticos con fines generales tales como resinas acrílicas y resinas de ABS. Además, los compuestos olefínicos superiores descritos en Smutny también pueden ser indeseables en determinadas aplicaciones a causa del posible nivel de toxicidad de dichos compuestos que puede surgir como resultados de la actividad plaguicida indicada en Smutny. Además, dichos compuestos tener un punto de ebullición que es demasiado elevado para hacer que sean útiles como
30 refrigerante en determinadas aplicaciones.

El bromofluorometano y derivados de bromoclorofluorometano, particularmente bromotrifluorometano (Halón 1301) y bromoclorodifluorometano (Halón 1211) han logrado amplio uso como agentes de extinción de incendios en zonas cerradas tales como cabinas de aviones y salas de ordenadores. Sin embargo, el uso de diversos halones se
35 está eliminando gradualmente debido a su alta destrucción de la capa de ozono. Además, como los halones se usan frecuentemente en zonas donde hay seres humanos presentes, el replazo adecuado también debe ser seguro para los seres humano a concentraciones necesarias para suprimir o extinguir el incendio.

Los solicitantes, por tanto, han llegado a apreciar una necesidad de composiciones, y particularmente
40 composiciones de transferencia de calor, composiciones de extinción/supresión de incendios, agentes de soplado, composiciones disolventes y agentes compatibilizantes, que sean potencialmente útiles en numerosas aplicaciones, incluyendo sistemas y métodos de calentamiento y refrigeración por compresión de vapor, evitando al mismo tiempo una o más de las ventajas indicadas anteriormente.

45 El documento US 2004/119047 se refiere al uso de pentafluoropropeno (HFO-1225) y tetrafluoropropeno (HFO-1234) en refrigeración, como agentes de soplado, como propulsores de aerosol, como composiciones disolventes y como agentes de extinción y supresión de incendios.

50 El documento US 5941243 se refiere a un aparato para anestesia tópica por refrigeración evaporativa con cloruro de etilo (cloroetano).

El documento US 5860292 se refiere a una manta térmica inflable para enfriar de forma convectiva y evaporativa a un paciente.

55 El documento WO 2005/008819 se refiere a un sistema de refrigeración para un reactor electroquímico que genera energía eléctrica y energía calorífica.

El documento US 2004/064170 se refiere a un dispositivo para refrigerar rápidamente el cuerpo de un paciente.

60 El documento US 5809787 se refiere a un método de refrigeración de alimentos en una bolsa sintética flexible hasta una temperatura por debajo de 10 °C.

Sumario

65 Los solicitantes han descubierto que la necesidad indicada anteriormente, y otras necesidades, pueden satisfacerse por la materia en cuestión definida en las reivindicaciones adjuntas. Es decir, el uso como agente de refrigeración

evaporativa de una composición que comprende 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HFCO-1233zd) que es un fluoroalqueno que tiene la fórmula I:



donde X es un radical C2 a C5 insaturado, sustituido o no sustituido, R es independientemente Cl, F, Br, I o H, y z es de 1 a 3,

que comprende poner la composición en contacto, directa o indirectamente, con un cuerpo a refrigerar y, después de ello, permitir que la composición se evapore o hierva mientras está en contacto con dicho cuerpo, absorbiendo de ese modo el calor de dicho cuerpo, en el que la composición está en forma líquida y se pulveriza sobre el cuerpo a refrigerar.

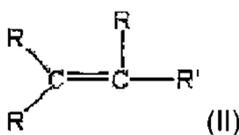
El término HFCO-1233zd se usa en este documento de forma genérica para hacer referencia a 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno, independientemente de si es la forma cis o trans. Los términos "cisHFCO-1233zd" y "transHFCO-1233zd" se usan en este documento para describir las formas cis y trans de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno, respectivamente. El término "HFCO-1233zd", por lo tanto, incluye dentro de su alcance cisHFCO-1233zd, transHFCO-1233zd y todas las combinaciones y mezclas de estos.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

Las composiciones

Las realizaciones preferidas de la presente invención se refieren al uso de composiciones que comprenden 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HFCO-1233zd). Los compuestos de fluoroalqueno para su uso en presente invención a veces se mencionan en este documento con fines de conveniencia como hidrofluoroolefinas o "HFO" si contienen al menos un hidrógeno. Aunque se contempla que las HFO de la presente invención pueden contener dos dobles enlaces carbono-carbono, dichos compuestos actualmente no se consideran preferidos. Para HFO que también contienen al menos un átomo de cloro, a veces se usa en este documento la denominación HFCO.

Como se menciona anteriormente, las presentes composiciones comprenden 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HFCO-1233zd) que es de acuerdo con la fórmula I. El 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HFCO-1233zd) también es de acuerdo con la fórmula II siguiente:



donde cada R es independientemente Cl, F, Br, I o H,
R' es $(\text{CR}_2)_n\text{Y}$,
Y es CRF_2

y n es 0, 1, 2 o 3, preferiblemente 0 o 1, prefiriéndose generalmente, sin embargo, que cuando Br está presente en el compuesto no haya hidrógeno en el compuesto. En determinadas realizaciones, Br no está presente en el compuesto.

Preferiblemente, Y es CF_3 , n es 0 o 1 (mucho más preferiblemente 0) y al menos uno de los R restantes es F, y preferiblemente ningún R es Br o cuando Br está presente no hay hidrógeno en el compuesto.

Los solicitantes creen que, en general, los compuestos de las fórmulas I y II identificadas anteriormente en general son eficaces y muestran utilidad en refrigeración evaporativa. Sin embargo, los solicitantes han descubierto sorprendente e inesperadamente que determinados compuestos que tienen una estructura de acuerdo con las fórmulas descritas anteriormente muestran un nivel bajo altamente deseable de toxicidad en comparación con otros de dichos compuestos. Como puede apreciarse fácilmente, este descubrimiento es de ventaja y beneficio posiblemente enormes para la formulación de no solamente composiciones refrigerantes, sino también todas y cada una de las composiciones que de lo contrario contendrían compuestos relativamente tóxicos que satisfacen las fórmulas descritas anteriormente. Más particularmente, los solicitantes creen que un nivel de toxicidad relativamente bajo está asociado con compuestos de fórmula II, preferiblemente en los que, Y es CF_3 , n es 0 a 1, en los que al menos un R en el carbono terminal insaturado es H, y al menos uno de los R restantes es F o Cl. Los solicitantes creen también que todos los isómeros estructurales, geométricos y estereoisómeros de dichos compuestos son eficaces y de toxicidad beneficiosamente baja.

Los compuestos preferidos comprenden uno o más de HFO C3 o C4, preferiblemente un HFO C3 y preferiblemente un compuesto de acuerdo con la fórmula I en que X es un alqueno C_3 sustituido con halógeno y z es 3.

Preferiblemente X es alquileo de C₃ sustituido con flúor y/o cloro, siendo preferidos los siguientes radicales alquileo C₃ en determinadas realizaciones:

- 5
 -CH=CF-CH₃
 -CF=CH-CH₃
 -CH₂-CF=CH₂
 -CH₂-CH=CFH

10 Dichas realizaciones, por lo tanto, comprenden los siguientes compuestos preferidos: CF₃-CH=CF-CH₃; CF₃-CF=CH-CH₃; CF₃-CH₂-CF=CH₂; CF₃-CH₂-CH=CFH; y combinaciones de estos con otro y/o con otros compuestos de acuerdo con la fórmula I.

15 Preferiblemente, el compuesto comprende HFCO C3 o C4, preferiblemente un HFCO C3, y más preferiblemente un compuesto de acuerdo con la fórmula II en que Y es CF₃, n es 0, al menos un R en el carbono terminal insaturado es H y al menos uno de los R restantes es Cl. HFCO1233 es un ejemplo de dicho compuesto preferido.

Preferiblemente, especialmente realizaciones que comprenden los compuestos de baja toxicidad descritos anteriormente, n es cero.

20 Se cree que las presentes composiciones poseen propiedades que son ventajosas por varias razones importantes. Por ejemplo, los solicitantes creen, basándose al menos en parte en el modelado matemático, que las fluoroolefinas para su uso en la presente invención no tendrán un efecto negativo sustancial sobre la química atmosférica, siendo contribuyentes insignificantes a la destrucción de la capa de ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas. Las composiciones preferidas, por tanto, tienen la ventaja de no contribuir sustancialmente a la
 25 destrucción de la capa de ozono. Las composiciones preferidas tampoco contribuyen sustancialmente al calentamiento atmosférico en comparación con muchos de los hidrofluoroalcanos actualmente en uso.

30 Por supuesto, también pueden incluirse otros compuestos y/o componentes que modulan una propiedad particular de las composiciones (tales como el coste, por ejemplo) en las presentes composiciones, y la presencia de todos estos compuestos y componentes está dentro del amplio alcance de la invención.

35 En determinadas formas preferidas, las composiciones de la presente invención tienen un potencial de calentamiento atmosférico (PCA) no mayor de aproximadamente 1000, más preferiblemente no mayor de aproximadamente 500 e incluso más preferiblemente no mayor de aproximadamente 150. En determinadas realizaciones, el PCA de las presentes composiciones no es mayor de aproximadamente 100 e incluso más preferiblemente no mayor de aproximadamente 75. Como se usa en este documento, el "PCA" se mide con respecto al del dióxido de carbono y durante un horizonte de tiempo de 100 años, como se define en " The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

40 En determinadas formas preferidas, las presentes composiciones también tienen preferiblemente un potencial de destrucción de la capa de ozono (PDO) no mayor de 0,05, más preferiblemente no mayor de 0,02 e incluso más preferiblemente de aproximadamente cero. Como se usa en este documento, el "PDO" es como se define en " The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

45 La cantidad de los compuestos de fórmula I contenida en las presentes composiciones puede variar ampliamente, dependiendo de la aplicación particular, y composiciones que contienen más que cantidades mínimas y menos de un 100 % del compuesto están dentro del amplio alcance de la presente invención. Además, las composiciones para su uso en la presente invención pueden ser azeótropas, de tipo azeótropo o no azeótropas. Preferiblemente las presentes composiciones comprenden compuestos de fórmula I preferiblemente HFO-1234 y más preferiblemente HFO-1234ze y/o HFO-1234yf, preferiblemente HFO-1234ze y/o HFO-1234yf, en cantidades de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 99 % en peso, e incluso más preferiblemente de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 95 %. Muchos compuestos o componentes adicionales, incluyendo lubricantes, estabilizantes,
 50 neutralizadores metálicos, inhibidores de la corrosión, supresores de inflamabilidad y otros compuestos y/o componentes que modulan una propiedad particular de las composiciones (tal como el coste, por ejemplo) pueden incluirse en las presentes composiciones, y la presencia de todos estos compuestos y componentes está dentro del amplio alcance de la invención. Preferiblemente, las presentes composiciones incluyen, además de los compuestos de fórmula I (incluyendo particularmente HFO-1234ze y/o HFO-1234yf, uno o más de los siguientes:

- 60
 Triclorofluorometano (CFC-11)
 Diclorodifluorometano (CFC-12)
 Difluorometano (HFC-32)
 Pentafluoroetano (HFC-125)
 65 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134)
 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a)

Difluoroetano (HFC-152a)
 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea)
 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)
 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)
 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)
 agua
 CO₂

La cantidad relativa de cualquiera de los compuestos indicados anteriormente, así como cualquier componente adicional que puede incluirse en las presentes composiciones, puede variar ampliamente dentro del amplio alcance general de la presente invención de acuerdo con la aplicación particular para la composición, y todas estas cantidades relativas se consideran dentro del alcance de la misma.

Por consiguiente, los solicitantes han reconocido que determinadas composiciones descritas en este documento pueden usarse con gran ventaja en varias aplicaciones. Se cree que los expertos en la materia serán fácilmente capaces de adaptar las presentes composiciones para su uso en todas y cada una de dichas aplicaciones sin experimentación excesiva.

Composiciones de transferencia de calor

Las composiciones para su uso en la presente invención en general son adaptables para su uso como agentes de refrigeración evaporativa.

En relación con las aplicaciones de refrigeración evaporativa, las composiciones para su uso en la presente invención se ponen en contacto, directa o indirectamente, con un cuerpo a refrigerar y, después de ello, se permite que se evapore o hierva mientras están en dicho contacto, con el resultado preferido de que el gas de ebullición de acuerdo con la presente composición absorbe el calor del cuerpo a refrigerar. En dichas aplicaciones puede preferirse utilizar las composiciones, preferiblemente en forma líquida, pulverizando o aplicando de otro modo el líquido al cuerpo a refrigerar. En otras aplicaciones de refrigeración evaporativa puede preferirse permitir que una composición líquida de acuerdo con la presente invención escape de un recipiente a presión relativamente alta en un entorno a presión relativamente inferior, en el que el cuerpo a refrigerar está en contacto, directa o indirectamente, con el recipiente que encierra la composición líquida de la presente invención, preferiblemente sin recuperar o recomprimir el gas ya escapado. Una aplicación particular para este tipo de realización es la autorrefrigeración de una bebida, artículo alimenticio, artículo novedoso o similar. Previo a la invención descrita en este documento, las composiciones previas, tales como HFC-152a y HFC-134a se usaban para dichas aplicaciones. Sin embargo, dichas composiciones se han considerado recientemente de forma negativa en dicha aplicación a causa del impacto ambiental negativo causado por la liberación de estos materiales a la atmósfera. Por ejemplo, la EPA de Estados Unidos ha determinado que el uso de dichos agentes químicos previos en esta aplicación es inaceptable debido a la naturaleza de alto calentamiento atmosférico de estos agentes químicos y el efecto perjudicial resultante en el entorno que puede resultar de su uso. Las composiciones para su uso en la presente invención deben tener una ventaja distinta a este respecto debido a su bajo potencial de calentamiento atmosférico y bajo potencial de destrucción de la capa de ozono, como se describe en este documento. Adicionalmente, se espera que las presentes composiciones también encuentren utilidad sustancial en relación con la refrigeración de componentes eléctricos o electrónicos, durante la fabricación o durante el ensayo de vida útil acelerado. En un ensayo de vida útil acelerado, el componente se calienta y refrigera secuencialmente en rápida sucesión para simular el uso del componente. Dichos usos, por lo tanto, serían de ventaja particular en la industria de fabricación de semiconductores y placas de ordenador. Otra ventaja de las presentes composiciones a este respecto es que se espera que muestren propiedades eléctricas contagiosas cuando se usen en relación con dichas aplicaciones. Otra aplicación de refrigeración evaporativa comprende métodos para causar de forma temporal una interrupción del flujo de fluido a través de un conducto. Preferiblemente, dichos métodos incluirían poner en contacto el conducto, tal como una tubería de agua a través de la que está fluyendo agua, con una composición líquida para su uso en la presente invención y permitir que la composición líquida se evapore mientras está en contacto con el conducto para congelar el líquido contenido en el mismo y detener temporalmente de ese modo el flujo de fluido a través del conducto. Dichos métodos tienen una ventaja distinta en relación con posibilitar el servicio u otro trabajo a realizar sobre dichos conductos, o sistemas conectados a dichos conductos, en una ubicación posterior a la ubicación en la que se aplica la presente composición.

Aunque se contempla que las composiciones para su uso en la presente invención pueden incluir los compuestos descritos en este documento en cantidades ampliamente variables, en general se prefiere que las composiciones refrigerantes comprendan uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula I, más preferiblemente de acuerdo con la fórmula II e incluso más preferiblemente HFO-1234 (incluyendo HFO-1234ze y HFO-1234yf), en una cantidad que es de al menos aproximadamente un 50 % en peso e incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente un 70 % en peso de la composición. En determinadas realizaciones, se prefiere que las composiciones de transferencia de calor comprendan transHFO-1234ze. En determinadas realizaciones preferidas, se prefiere que las composiciones de transferencia de calor comprendan al menos aproximadamente un 80 % e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente un 90 % en peso de HFO-1234, e incluso más preferiblemente HFO-

1234yf y/o HFO-1234ze. Las composiciones de transferencia de calor comprenden, en determinadas realizaciones, una combinación de cisHFO-1234ze y transHFO-1234ze, preferiblemente en una relación ponderal de cis:trans de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 10:99, más preferiblemente de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 5:95 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 3:97.

La cantidad relativa de la hidrofluoroolefina usada de acuerdo con la presente invención se selecciona preferiblemente para producir un fluido de transferencia de calor que tiene la capacidad de transferencia de calor requerida, particularmente capacidad de refrigeración y preferiblemente es al mismo tiempo no inflamable. Como se usa en este documento, la expresión no inflamable se refiere a un fluido que no es inflamable en todas las proporciones en aire medidas por ASTM E-681.

Las composiciones para su uso en la presente invención pueden incluir otros componentes con el fin de potenciar o proporcionar determinada funcionalidad a la composición, o en algunos casos reducir el coste de la composición. Por ejemplo, las composiciones refrigerantes incluyen un lubricante, en general en cantidades de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de la composición. Además, las presentes composiciones también pueden incluir un correfrigerante, o compatibilizante, tal como propano, con el fin de ayudar a la compatibilidad y/o solubilidad del lubricante. Dichos compatibilizantes, incluyendo propano, butanos y pentanos, están preferiblemente presentes en cantidades de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 5 por ciento en peso de la composición. También pueden añadirse combinaciones de tensioactivos y agentes solubilizantes a las presentes composiciones para ayudar a la solubilidad del aceite, como se divulga por la patente de Estados Unidos n.º 6516837. Los lubricantes de refrigeración habitualmente usados tales como ésteres de poliol (POE) y polialquilenglicoles (PAG), aceite de PAG, aceite de silicona, aceite de vaselina, alquilbencenos (AB) y poli(alfaolefina) (PAO) que se usan en maquinaria de refrigeración con refrigerantes de hidrofluorocarbono (HFC) pueden usarse con las composiciones refrigerantes descritas en este documento. Los aceites de vaselina disponibles en el mercado incluyen Witco LP 250 (marca registrada) de Witco, Zerol 300 (marca registrada) de Shrieve Chemical, Sunisco 3GS de Witco, y Calumet R015 de Calumet. Los lubricantes de alquilbenceno disponibles en el mercado incluyen Zerol 150 (marca registrada). Los ésteres disponibles en el mercado incluyen dipelargonato de neopentilglicol, que está disponible como Emery 2917(mara registrada) y Hatcol 2370 (marca registrada). Otros ésteres útiles incluyen ésteres de fosfato, ésteres de ácido dibásico y fluoroésteres. En algunos casos, los aceites de base hidrocarbonada tienen suficiente solubilidad con el refrigerante que está compuesto de yodocarbono, pudiendo la combinación del yodocarbono y el aceite de hidrocarburo ser más estable que otros tipos de lubricante. Dicha combinación, por lo tanto, puede ser ventajosa. Los lubricantes preferidos incluyen polialquilenglicoles y ésteres. Los polialquilenglicoles son muy preferidos en determinadas realizaciones porque están actualmente en uso en aplicaciones particulares tales como aire acondicionado portátil. Por supuesto, pueden usarse diferentes mezclas de diferentes tipos de lubricantes.

En determinadas realizaciones preferidas, la composición de transferencia de calor comprende de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 95 % en peso de un compuesto de fórmula I, más preferiblemente un compuesto de fórmula II e incluso más preferiblemente uno o más compuesto HFO-1234, y de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 90 % en peso de un adyuvante, particularmente en determinadas realizaciones un correfrigerante (tal como HFC-152, HFC-125 y/o CF₃I). El uso del término correfrigerante no está destinado para su uso en este documento en un sentido limitante con respecto al rendimiento relativo del compuesto de compuestos de fórmula I, sino que en su lugar se usa para identificar otros componentes de la composición refrigerante que en general contribuyen a las características de transferencia de calor deseables de la composición para una aplicación deseada. En determinadas de dichas realizaciones, el correfrigerante comprende, y preferiblemente consiste esencialmente en, uno o más HFC y/o uno o más compuestos de fluoroyodo C1-C3, tales como trifluoroyodometano y combinaciones de estos entre sí y con otros componentes.

En realizaciones preferidas en que el correfrigerante comprende HFC, preferiblemente HFC-125, la composición comprende HFC en una cantidad de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente un 95 % en peso de la composición de transferencia de calor total, más preferiblemente de aproximadamente un 60 % en peso a aproximadamente un 90 % en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente un 70 % a aproximadamente un 90 % en peso de la composición. En dichas realizaciones, los compuestos preferiblemente comprenden, e incluso más preferiblemente consisten esencialmente en, HFO-1234, e incluso más preferiblemente HFO-1234yf y/o HFO-1234ze en una cantidad de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de la composición de transferencia de calor total, más preferiblemente de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 30 % en peso de la composición.

En realizaciones preferidas en que el correfrigerante comprende fluoroyodocarbono, preferiblemente CF₃I, la composición comprende fluoroyodocarbono en una cantidad de aproximadamente un 15 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de la composición de transferencia de calor total, más preferiblemente de aproximadamente un 20 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente un 25 % a aproximadamente un 35 % en peso de la composición. En dichas realizaciones, los compuestos preferiblemente comprenden, e incluso más preferiblemente consisten esencialmente en, HFO-1234, e incluso más preferiblemente HFO-1234yf en una cantidad de aproximadamente un 50 % en peso a

aproximadamente un 90 % en peso de la composición de transferencia de calor total, más preferiblemente de aproximadamente un 60 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente un 65 % a aproximadamente un 75 % en peso de la composición.

5 Los presentes usos se divulgan en relación con una amplia diversidad de sistemas de transferencia de calor en general. Las composiciones preferidas para su uso en la presente invención tienden a mostrar muchas de las características deseables de HFC134a y otros refrigerantes de HFC, incluyendo un PCA que es tan bajo, o inferior al de refrigerantes de HFC convencionales y una capacidad que es tan alta o mayor que dichos refrigerantes y una capacidad que es sustancialmente similar a o coincide sustancialmente, y preferiblemente es tan alta o mayor que
10 dichos refrigerantes. En particular, los solicitantes han reconocido que, en determinadas realizaciones preferidas de las presente composiciones, tienden a mostrar potenciales de calentamiento atmosférico ("PCA") relativamente bajos, preferiblemente de menos de aproximadamente 1000, más preferiblemente de menos de aproximadamente 500 e incluso más preferiblemente de menos de aproximadamente 150. Además, la naturaleza de ebullición relativamente constante de algunas de las presentes composiciones, incluyendo las composiciones de tipo azeótropo descritas en las solicitudes de patente en trámite con la presente, los hace incluso más deseables que
15 determinados HFC convencionales.

En determinadas realizaciones preferidas, las presentes composiciones incluyen, además de los compuestos de fórmula I, particularmente HFO-1234 (incluyendo HFO-1234ze y HFO1234yf), uno o más de los siguientes compuestos adicionales que pueden incluirse principalmente por su impacto sobre las características de transferencia de calor, coste y similares. Los siguientes componentes, por tanto, pueden incluirse en las composiciones como cofluidos de transferencia de calor (o correferentes en el caso de operaciones de refrigeración):

- 25 Triclorofluorometano (CFC-11)
- Diclorodifluorometano (CFC-12)
- Difluorometano (HFC-32)
- Pentafluoroetano (HFC-125)
- 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134)
- 30 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a)
- Difluoroetano (HFC-152a)
- 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea)
- 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)
- 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)
- 35 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)
- agua
- CO₂

Los métodos de transferencia de calor preferidos en general comprenden proporcionar una composición descrita en este documento y causar la transferencia de calor a la composición, mediante transferencia de calor sensible, transferencia de calor por cambio de fase o una combinación de estas. En determinadas realizaciones preferidas, los métodos para refrigeración evaporativa, incluyendo refrigeración de otro fluido directa o indirectamente o un cuerpo directa o indirectamente, comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición descrita en este documento y, después de ello, evaporar dicha composición refrigerante en las cercanías del artículo a refrigerar. Como se usa en este documento, el término "cuerpo" está destinado a hacer referencia no solamente a objetos inanimados, sino también a tejido vivo, incluyendo tejido animal en general y tejido humano en particular. Por ejemplo, determinados aspectos de la presente invención incluyen un agente de refrigeración evaporativa como se define en las reivindicaciones adjuntas a aplicar a tejido humano para uno o más fines terapéuticos, tal como una técnica de eliminación del dolor, como anestesia preparatoria o como parte de un tratamiento que implica reducir la temperatura del cuerpo que se está tratando. La aplicación al cuerpo comprende proporcionar las presentes composiciones en forma líquida a presión, preferiblemente en un recipiente presurizado que tiene una válvula y/o boquilla de descarga unidireccional, y liberar el líquido desde el recipiente presurizado por pulverización o aplicando de otro modo la composición al cuerpo. Según se evapora el líquido desde la superficie que se está pulverizando, se refrigera la superficie.

55 En determinadas realizaciones, la presente invención proporciona refrigeración por absorción de calor desde un fluido o cuerpo, preferiblemente evaporando la presente composición refrigerante en las cercanías del cuerpo o fluido a refrigerar para producir vapor que comprende la presente composición.

60 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar la presente invención, pero sin limitar el alcance de la misma.

65

Ejemplo de referencia 1

- El coeficiente de rendimiento (CDR) es una medida universalmente aceptada de rendimiento del refrigerante, especialmente útil en la representación de la eficacia termodinámica relativa de un refrigerante en un ciclo de calentamiento o refrigeración específico que implica evaporación o condensación del refrigerante. En ingeniería de refrigeración, este término expresa la relación de refrigeración útil a la energía aplicada por el compresor en la compresión del vapor. La capacidad de un refrigerante presenta la cantidad de refrigeración o calentamiento que proporciona y proporciona alguna medida de la capacidad de un compresor de bombear cantidades de calor para un caudal volumétrico dado de refrigerante. En otras palabras, dado un compresor específico, un refrigerante con una mayor capacidad aportará más energía refrigerante o de calentamiento. Un medio para estimar el CDR de un refrigerante en condiciones de funcionamiento específicas es a partir de las propiedades termodinámicas del refrigerante usando técnicas convencionales de análisis del ciclo de refrigeración (véase, por ejemplo, R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).
- Se proporciona un sistema de ciclo de refrigeración/aire acondicionado donde la temperatura del condensador es de aproximadamente 66 °C (150 °F) y la temperatura del evaporador es de aproximadamente -37 °C (-35 °F) a compresión nominalmente isentrópica con una temperatura de entrada al compresor de aproximadamente 10 °C (50 °F). El CDR se determina para varias composiciones descritas en este documento sobre un intervalo de temperaturas del condensador y el evaporador y se presenta en la tabla 1 a continuación, basándose en HFC-134a que tiene un valor de CDR de 1,00, un valor de capacidad de 1,00 y una temperatura de descarga de 79 °C (175 °F).

Tabla 1

Composición refrigerante	CDR relativo	Capacidad relativa	Temperatura de descarga °C (°F)
HFO 1225ye	1,02	0,76	70 (158)
HFO trans-1234ze	1,04	0,70	74 (165)
HFO cis-1234ze	1,13	0,36	68 (155)
HFO 1234yf	0,98	1,10	76 (168)

- Este ejemplo muestra que determinados compuestos preferidos para su uso con las presentes composiciones tienen cada uno una mejor eficacia energética que HFC-134a (1,02, 1,04 y 1,13 en comparación con 1,00) y que el compresor que usa las presentes composiciones refrigerantes producirán temperaturas de descarga (70 °C (158 °F), 74 °C (165 °F) y 68 °C (155 °F) en comparación con 79 °C (175 °F)), que son ventajosas ya que dicho resultado probablemente dará lugar a problemas de mantenimiento reducidos. Además, es evidente de la tabla anterior que en una divulgación en este documento concretamente una en que la composición refrigerante comprende, preferiblemente comprende al menos aproximadamente un 70 % en peso de HFO-1234yf, tiene un rendimiento drásticamente superior en términos de capacidad relativa en comparación no solamente con R-134a, sino también con el refrigerante que consiste esencialmente en HFO-1234ze. Por lo tanto, se proporcionan métodos para calentar o refrigerar un artículo o fluido, que comprende usar una composición que comprende al menos aproximadamente un 80 % en peso de HFO-1234yf e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente un 90 % en peso, y en que la capacidad del sistema de refrigeración es de al menos aproximadamente un 100 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente un 105 %, de la capacidad del mismo sistema con R-134a usado como refrigerante.

Ejemplo de referencia 2

- Se ensaya la miscibilidad de HFO-1225ye y HFO-1234ze con diversos lubricantes de refrigeración. Los lubricantes ensayados son aceite de vaselina (C3), alquilbenceno (Zerol 150), aceite de éster (Mobil EAL 22 cc y Solest 120), aceite de polialquilenglicol (PAG) (aceite de refrigerador Goodwrench Refrigeration para sistemas 134a) y un aceite de poli(alfaolefina) (CP-6005- 100). Para cada combinación de refrigerante/aceite se ensayan tres composiciones, concretamente un 5, 20 y 50 por ciento en peso de lubricante, siendo el equilibrio de cada uno el compuesto descrito en este documento que se está ensayando.

- Las composiciones lubricantes se colocan en tubos de vidrio de paredes gruesas. Los tubos se evacúan, se añade el compuesto refrigerante y entonces se precintan los tubos. Los tubos entonces se ponen en una cámara ambiental de baño de aire, cuya temperatura se varía de aproximadamente -50 °C a 70 °C. A intervalos aproximados de 10 °C, se hacen observaciones visuales de los contenidos de los tubos para la existencia de una o más fases líquidas. En un caso donde se observa más de una fase líquida, la mezcla se presenta como inmiscible. En un caso donde se observa únicamente una fase líquida, la mezcla se presenta como miscible. En aquellos casos donde se observaban dos fases líquidas, pero con una de las fases líquidas ocupando únicamente un volumen muy pequeño, la mezcla se presenta como parcialmente miscible.

- Los lubricantes de polialquilenglicol y aceite de éster se consideraron miscibles en todas las proporciones ensayadas sobre el intervalo de temperatura completo, excepto que para las mezclas de HFO-1225ye con polialquilenglicol, se encontró que la mezcla refrigerante era inmiscible sobre el intervalo de temperatura de -50 °C a -30 °C y era

parcialmente miscible de -20 a 50 °C. A una concentración de un 50 % en peso del PAG en refrigerante y a 60 °, la mezcla de refrigerante/PAG era miscible. A 70 °C, era miscible de un 5 por ciento en peso de lubricante en refrigerante a un 50 por ciento en peso de lubricantes en refrigerante.

5 **Ejemplo de referencia 3**

La compatibilidad de los compuestos refrigerantes y las composiciones con aceites lubricantes de PAG mientras están en contacto con metales usados en refrigeración y sistemas de aire acondicionado se ensaya a 350 °C, que representa condiciones mucho más intensas que las encontradas en muchas aplicaciones de refrigeración y aire acondicionado.

Se añaden cupones de aluminio, cobre y acero a tubos de vidrio de pared gruesa. Se añaden dos gramos de aceite a los tubos. Los tubos entonces se evacúan y se añade un gramo de refrigerante. Los tubos se ponen en un horno a 177 °C (350 °F) durante una semana y se hacen observaciones visuales. Al final del periodo de exposición, los tubos se retiran.

Este procedimiento se hizo para las siguientes combinaciones de aceite y el compuesto:

- 20 a) HFC-1234ze y aceite de PAG GM Goodwrench
- b) HFC1243zf y aceite de PAG GM Goodwrench
- c) HFC-1234ze y aceite de PAG MOPAR-56
- d) HFC-1243 zf y aceite de PAG MOPAR-56
- e) HFC-1225 ye y aceite de PAG MOPAR-56

25 En todos los casos, hay cambio mínimo en el aspecto de los contenidos del tubo. Esto indica que los compuestos refrigerantes y composiciones son estables en contacto con aluminio, acero y cobre encontrado en sistemas de refrigeración y aire acondicionado, y los tipos de aceites lubricantes que probablemente tienen que incluirse en dichas composiciones o usarse con dichas composiciones en estos tipos de sistemas.

30 **Ejemplo comparativo**

Se añaden cupones de aluminio, cobre y acero a un tubo de vidrio de pared gruesa con aceite de vaselina y CFC-12 y se calentaron durante una semana a 350 °C, como en el ejemplo de referencia 3. Al final del periodo de exposición, el tubo se retira y se hacen observaciones visuales. Se observa que los contenidos líquidos se vuelven negros, lo que indica que hay descomposición importante de los contenidos del tubo.

Por lo tanto, CFC-12 y aceite de vaselina han sido la combinación de elección en muchos sistemas y métodos refrigerantes. Por tanto, los compuestos refrigerantes y composiciones descritas en este documento poseen estabilidad significativamente mejor con muchos aceites lubricantes usados habitualmente que la combinación de refrigerante-aceite lubricante de la técnica anterior usada ampliamente.

Ejemplo de referencia 4 - Espuma de polioliol

45 Este ejemplo ilustra el uso de agente de soplado, concretamente el uso de HFO-1234ze, y la producción de espumas de polioliol. Los componentes de una formulación de espuma de polioliol se preparan de acuerdo con la siguiente tabla 2:

Tabla 2

Componente de polioliol	PBW
Voranol 490	50
Voranol 391	50
Agua	0,5
B-8462 (tensioactivo)	2,0
Polycat 8	0,3
Polycat 41	3,0
HFO-1234ze	35
Total	140,8
Isocianato	
M-20S	123,8 índice 1,10

***Voranol 490 es un polioliol de base de sacarosa y Voranol 391 es un polioliol de base de tolueno diamina, y cada uno son de Dow Chemical. B-8462 es un tensioactivo disponible en Degussa-Goldschmidt. Los catalizadores Polycat son de base de amina terciaria y están disponibles en Air Products. Isocianato M-20S es un producto de Bayer LLC**

La espuma se prepara mezclando en primer lugar los ingredientes de la misma, pero sin la adición de agente de soplado. Dos tubos Fisher-Porter se llenan cada uno con aproximadamente 52,6 gramos de la mezcla de polioliol (sin agente de soplado) y se precintan y colocan en un refrigerador para enfriarse y formar un ligero vacío. Usando buretas de gas, se añaden aproximadamente 17,4 gramos de HFO-1234ze a cada tubo, y los tubos entonces se colocan en un baño de ultrasonido en agua caliente y se dejan reposar durante 30 minutos. La solución producida es brumosa y una medición de presión de vapor a temperatura ambiente indica una presión de vapor de aproximadamente 584 KPa (70 psig) que indica que el agente de soplado no está en solución. Los tubos entonces se colocan en un congelador a -2,8 °C (27 °F) durante 2 horas. La presión de vapor se midió de nuevo y se descubrió que era de 198 KPa (14 psig). La mezcla de isocianato, aproximadamente 87,9 gramos, se coloca en un recipiente metálico y se coloca en un refrigerador y se deja que se enfríe hasta aproximadamente 10 °C (50 °F). Los tubos de polioliol entonces se abrieron y pesaron en un recipiente de mezcla metálico (se usan aproximadamente 100 gramos de mezcla de polioliol). El isocianato del recipiente metálico enfriado entonces se vierte inmediatamente en el polioliol y se mezcla con una mezcladora de aire con propulsores dobles a 3000 r.p.m. durante 10 segundos. La mezcla inmediatamente empieza a espumar con la agitación y entonces se vierte en una caja de 20,3x20,3x10,2 cm (8x8x4 pulgadas) y se deja que forma espuma. A casusa de la espumación, no puede medirse un tiempo para formar crema. La espuma tiene un tiempo de gelificación de 4 minutos y un tiempo sin pegajosidad de 5 minutos. La espuma entonces se deja que cure durante 2 días a temperatura ambiente.

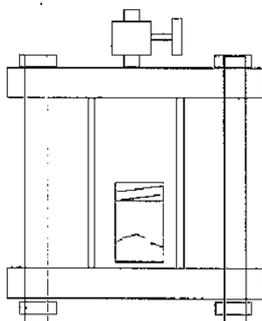
La espuma entonces se corta en muestras adecuadas para medir las propiedades físicas y se descubre que tiene una densidad de 34,6 kg/cm³ (2,14 pcf). Los factores K se miden y se descubre que son como se indica en la siguiente tabla 3:

Tabla 3

Temperatura	K, mW.m ⁻¹ k ⁻¹ (BTU pulgada/pie ² h °F)
4 °C (40 °F)	21,1 (0,1464)
24 °C (75 °F)	23,7 (0,1640)
43 °C (110 °F)	26,1 (0,1808)

Ejemplo de referencia 5 - Espuma de poliestireno

Este ejemplo ilustra el uso de agente de soplado, concretamente el uso de HFO-1234ze y HFO-1234yf, y la producción de espuma de poliestireno. Se ha establecido un aparato y protocolo de ensayo como una ayuda para determinar si un agente de soplado específico y polímero pueden producir una espuma y la calidad de la espuma. Se combina polímero molido (Poliestireno Dow 685D) y agente de soplado que consiste esencialmente en HFO-1234ze en un recipiente. Un bosquejo del recipiente se ilustra a continuación. El volumen del recipiente es 200 cm³ y está hecho de dos rebordes de tubería y una sección de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro de tubería de acero inoxidable de esquema 40 de 10 cm (4 pulgadas) de longitud. El recipiente se coloca en un horno, con la temperatura establecida de aproximadamente 88 °C (190 °F) a aproximadamente 141 °C (285 °F), preferiblemente para poliestireno a 129 °C (265 °F) y permanece ahí hasta que se alcanza el equilibrio de temperatura.



La presión en el recipiente entonces se libera, produciendo rápidamente un polímero en espuma. El agente de soplado plastifica el polímero según se disuelve en el mismo. La densidad resultante de las dos espumas así producidas usando este método se da en la tabla 4 y se pone en gráfico en la figura 1 como la densidad de las espumas producidas usando trans-HFO-1234ze y HFO-1234yf. Los datos muestran que se puede obtener poliestireno en espuma. La temperatura del troquel para R1234ze con poliestireno es de aproximadamente 121 °C (250 °F).

Tabla 4

T °C(°F)	Poliestireno Dow 685D Densidad de la espuma kg/m ³ (libras/pies ³)	
	transHFO-1234ze	HFO-1234yf

135 (275)	88,3 (55,15)	
127 (260)	3,55 (22,14)	229 (14,27)
121 (250)	117 (7,28)	387 (24,17)
116 (240)	271 (16,93)	

Ejemplo de referencia 6

5 Este ejemplo ilustra el rendimiento de una composición refrigerante que comprende HFO-1234, en la que una gran proporción, y preferiblemente al menos aproximadamente un 75 % en peso e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente un 90 % en peso, del HFO-1234 es HFO-1234yf. Más particularmente, dicha composición se usa como remplazo de HFC-134a en cuatro sistemas refrigerantes. El primer sistema es uno que tiene una temperatura de evaporador (TE) de aproximadamente -7 °C (20 °F) y una temperatura de condensador (TC) de aproximadamente 54 °C (130 °F) (ejemplo de referencia 6A). Por motivos de conveniencia, dichos sistema de transferencia de calor, es decir, sistemas que tienen una TE de aproximadamente -18 °C (0 °F) a aproximadamente 2 °C (35 °F) y una TC de aproximadamente 27 °C (80 °F) a aproximadamente 54 °C (130 °F) se mencionan en este documento como sistemas de "temperatura intermedia". El segundo sistema es uno que tiene un TE de aproximadamente -23 °C (-10 °F) y una TC de aproximadamente 43 °C (110 °F) (ejemplo de referencia 6B). Por motivos de conveniencia, dichos sistemas de transferencia de calor, es decir, sistemas que tienen una temperatura de evaporador de aproximadamente -29 °C (-20 °F) a aproximadamente -7 °C (20 °F) y una TC de aproximadamente 27 °C (80 °F) a aproximadamente 54 °C (130 °F) se mencionan en este documento como sistemas de "refrig./congelador". El tercer sistema es uno que tiene una TE de aproximadamente 2 °C (35 °F) y una TC de aproximadamente 66 °C (150 °F) (ejemplo de referencia 6C). Por motivos de conveniencia, dichos sistemas de transferencia de calor, es decir, sistemas que tienen una temperatura de evaporador de aproximadamente -1 °C (30 °F) a aproximadamente 16 °C (60 °F) y una TC de aproximadamente 32 °C (90 °F) a aproximadamente 93 °C (200 °F) se mencionan en este documento como sistemas de "AC de automóviles". El cuarto sistema es uno que tiene una TE de aproximadamente 4 °C (40 °F) y una TC de aproximadamente 16 °C (60 °F) (ejemplo de referencia 6D). Por motivos de conveniencia, dichos sistemas de transferencia de calor, es decir, sistemas que tienen una temperatura de evaporador de aproximadamente 2 °C (35 °F) a aproximadamente 10 °C (50 °F) y una TC de aproximadamente 27 °C (80 °F) a aproximadamente 49 °C (120 °F) se mencionan en este documento como sistemas de "frigorífico" o "AC de frigorífico". El funcionamiento de cada uno de dichos sistemas usando R-134a y una composición refrigerante que comprende al menos aproximadamente un 90 % en peso de HFO-1234yf se presenta en las tablas 6A-D a continuación:

30 **Tabla 6A - Condiciones de temperatura intermedia de -7 °C (20 °F) de TE y 54 °C (130 °F) de TC**

Propiedad de rendimiento	Unidades	R-134a	HFO-1234yf
Capacidad*	Btu/h	2541	2519
Con respecto a R-134a	%		99,1 %
CDR	-	2,31	2,27
Con respecto R-134a	%		98,3 %
Presión de descarga	KPa (psig)	1471 (198,7)	1413 (190,3)
Con respecto R-134a	%		95,8 %
Presión de succión	KPa (psig)	228 (18,4)	256 (22,5)
Con respecto R-134a	%		122,3 %
Flujo de masas	Kg/h (lb/h)	0,31 (0,673)	0,43 (0,958)
Con respecto R-134a	%		142,3 %

*Capacidad según CFM de desplazamiento de compresor (capacidad volumétrica)

Tabla 6B - Condiciones de temperatura de refriger./congelador de 12 °C (10 °F) de TE y 43 °C (110 °F)

Propiedad de rendimiento	Unidades	R-134a	HFO-1234yf
Capacidad*	Btu/h	1234	1293
Con respecto a R-134a	%		104,8 %
CDR	-	1,77	1,71
Con respecto R-134a	%		96,6 %
Presión de descarga	KPa (psig)	1111 (146,4)	1104 (145,4)
Con respecto R-134a	%		99,3 %
Presión de succión	KPa (psig)	114 (1,9)	143 (6,0)
Con respecto R-134a	%		315,8 %
Flujo de masas	Kg/h (lb/h)	0,16 (0,342)	0,19 (0,427)
Con respecto R-134a	%		124,9 %

*Capacidad según CFM de desplazamiento de compresor (capacidad volumétrica)

Tabla 6C - Condiciones de temperatura de AC de automóvil de 2 °C (35 °F) de TE y 66 °C (150 °F) de TC

Propiedad de rendimiento	Unidades	R-134a	HFO-1234yf
Capacidad*	Btu/h	2754	2612
Con respecto a R-134a	%		94,8 %
CDR	-	1,91	1,84
Con respecto R-134a	%		96,3 %
Presión de descarga	KPa (psig)	1914 (262,9)	1806 (247,3)
Con respecto R-134a	%		94,1 %
Presión de succión	KPa (psig)	311 (30,4)	339 (34,5)
Con respecto R-134a	%		113,5 %
Flujo de masas	Kg/h (lb/h)	0,40 (0,891)	0,56 (1,235)
Con respecto R-134a	%		138,6 %

*Capacidad según CFM de desplazamiento de compresor (capacidad volumétrica)

Tabla 6D - Condiciones de temperatura de frigorífico de 4 °C (40 °F) de TE y 35 °C (95 °F) de TC

Propiedad de rendimiento	Unidades	R-134a	HFO-1234yf
Capacidad*	Btu/h	4236	4060
Con respecto a R-134a	%		95,8 %
CDR	-	6,34	6,23
Con respecto R-134a	%		98,3 %
Presión de descarga	KPa (psig)	887 (113,9)	884 (113,5)
Con respecto R-134a	%		99,6 %
Presión de succión	KPa (psig)	467 (35,0)	155 (38,7)
Con respecto R-134a	%		110,6 %
Flujo de masas	Kg/h (lb/h)	0,47 (1,034)	0,58 (1,268)
Con respecto R-134a	%		122,6 %

*Capacidad según CFM de desplazamiento de compresor (capacidad volumétrica)

- 5 Como puede observarse de las tablas anteriores, muchos de los parámetros de rendimiento de los sistemas de refrigeración importantes son relativamente cercanos a los parámetros para R-134a. Como muchos sistemas de refrigeración existentes se han diseñado para R-134a, o para otros refrigerantes con propiedades similares a R-134a, los expertos en la materia apreciarán la ventaja sustancial de un refrigerante de PCA bajo y/o baja destrucción de la capa de ozono que pueda usarse como remplazo para R-134a o refrigerantes similares con modificaciones relativamente mínimas al sistema. Por lo tanto, se proporcionan métodos de retroajuste que comprenden remplazar el refrigerante en un sistema existente con una composición que comprenden preferiblemente al menos aproximadamente un 90 % en peso y/o consiste esencialmente en HFO-1234 e incluso más preferiblemente HFO-1234yf, sin modificación sustancial del sistema. La etapa de remplazo puede ser un remplazo inmediato en el sentido de que no se requiere rediseño sustancial del sistema y no tiene que remplazarse un elemento principal del equipo para acomodar el refrigerante.
- 10
- 15

REIVINDICACIONES

1. Un método para refrigeración evaporativa,
5 comprendiendo el método las etapas de poner una composición que comprende 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HFCO-1233zd) en contacto, directa o indirectamente, con un cuerpo a refrigerar y, después de ello, permitir que la composición se evapore o hierva mientras está en contacto con dicho cuerpo, absorbiendo de ese modo el calor de dicho cuerpo, en el que la composición está en forma líquida y se pulveriza sobre el cuerpo a refrigerar, en el que el método no es un método para el tratamiento del cuerpo humano o animal por cirugía o tratamiento.
10
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cuerpo a refrigerar comprende tejido vivo, incluyendo tejido animal y tejido humano.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el HFCO-1233zd es cisHFCO-1233zd, transHFCO-1233zd o una combinación de los mismos.
15
4. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición comprende de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 99 %, preferiblemente de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 95 % en peso de HFCO-1233zd.
20
5. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición tiene un potencial de calentamiento atmosférico (PCA) no mayor de 1000, preferiblemente no mayor de 500 y más preferiblemente no mayor de 150.
- 25 6. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición tiene un potencial de destrucción de la capa de ozono (PDO) no mayor de 0,05, preferiblemente no mayor de 0,02, más preferiblemente de aproximadamente cero.
- 30 7. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición se aplica al cuerpo en forma líquida a presión.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la composición se aplica al cuerpo en forma líquida desde un recipiente presurizado que tiene una válvula y/o boquilla de descarga unidireccional, pulverizando o aplicando de otro modo la composición al cuerpo.
35
9. Una composición de agente de refrigeración evaporativa que comprende HFCO-1233zd para su uso en tratamiento.
- 40 10. Una composición de agente de refrigeración evaporativa para su uso como se reivindica en la reivindicación 9, en la que dicha composición es para su uso en la eliminación del dolor en un tejido humano, para su uso como anestésico preparatorio o para su uso como parte de un tratamiento que implica reducir la temperatura de un cuerpo a tratar.
- 45 11. Una composición de agente de refrigeración evaporativa para su uso como se reivindica en la reivindicación 9 o 10, en la que el HFCO-1233zd es cisHFCO-1233zd, transHFCO-1233zd o una combinación de los mismos.
- 50 12. Una composición de agente de refrigeración evaporativa para su uso como se reivindica en la reivindicación 9 a 11, en la que la composición comprende de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 99 %, preferiblemente de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 95 % en peso de HFCO-1233zd.
- 55 13. Una composición de agente de refrigeración evaporativa para su uso como se reivindica en la reivindicación 9 a 12, en la que la composición tiene un potencial de calentamiento atmosférico (PCA) no mayor de 1000, preferiblemente no mayor de 500 y más preferiblemente no mayor de 150.
14. Una composición de agente de refrigeración evaporativa para su uso como se reivindica en la reivindicación 9 a 12, en la que la composición tiene un potencial de destrucción de la capa de ozono (PDO) no mayor de 0,05, preferiblemente no mayor de 0,02, más preferiblemente de aproximadamente cero.