

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 847**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2005** **E 10011594 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019** **EP 2311923**

54 Título: **Uso de composiciones que comprenden trans-1,1,1,3-tetrafluoropropeno en una enfriadora**

30 Prioridad:

29.04.2004 US 837525

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

15.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PHAM, HANG T.;
SINGH, RAJIV R. y
SHANKLAND, IAN R.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 773 847 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

Uso de composiciones que comprenden *trans*-1,1,1,3-tetrafluoropropeno en una enfriadora

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a composiciones que tienen utilidad en aplicaciones de transferencia de calor, incluyendo particularmente sistemas de refrigeración, y a métodos y sistemas que utilizan dichas composiciones.

10 **Antecedentes de la invención**

Los fluidos basados en fluorocarbono han encontrado un amplio uso en muchas aplicaciones comerciales e industriales. Por ejemplo, los fluidos basados en fluorocarbono se usan frecuentemente como fluido de trabajo en sistemas tales como aire acondicionado, bomba de calor y aplicaciones de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor es uno de los tipos de métodos más habitualmente usados para conseguir enfriamiento o calentamiento en un sistema de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor habitualmente implica el cambio de fase del refrigerante de fase líquida a vapor a través de absorción de calor a una presión relativamente baja y después de la fase de vapor a líquida a través de eliminación de calor a una presión y temperatura relativamente bajas, comprimiendo el vapor hasta una presión relativamente elevada, condensando el vapor a la fase líquida a través de eliminación de calor a esta presión y temperatura relativamente elevadas y después reduciendo la presión para empezar el ciclo de nuevo.

Aunque el propósito principal de la refrigeración es eliminar calor de un objeto u otro fluido a una temperatura relativamente baja, el propósito principal de una bomba de calor es añadir calor a una temperatura mayor con respecto al entorno.

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 los derivados clorofluorometano y clorofluoroetano, han obtenido un amplio uso como refrigerantes en aplicaciones incluyendo aire acondicionado y aplicaciones de bomba de calor debido a su combinación única de propiedades químicas y físicas. Muchos de los refrigerantes habitualmente utilizados en sistemas de compresión de vapor son líquidos de componentes individuales o mezclas azeótropas.

Ha surgido una preocupación en los últimos años acerca del daño potencial a la atmósfera de la tierra y el clima, y determinados compuestos basados en cloro se han identificado como particularmente problemáticos a este respecto. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC) y similares) como refrigerantes en sistemas de aire acondicionado y refrigeración ha quedado desfavorecido a causa de las propiedades destructoras de la capa de ozono asociadas con muchos de estos compuestos. Por tanto, hay una necesidad creciente de nuevos compuestos de fluorocarbono e hidrofluorocarbono y composiciones que ofrezcan alternativas para aplicaciones de refrigeración y bomba de calor. Por ejemplo, ha llegado a ser deseable modernizar 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 los hidrofluorocarbonos (HFC).

En general se considera importante, sin embargo, que cualquier refrigerante sustituto potencial también posea las propiedades presentes en muchos de los fluidos más ampliamente usados, tales como excelentes propiedades de transferencia de calor, estabilidad química, baja o ninguna toxicidad, ausencia de inflamabilidad y compatibilidad con el lubricante, entre otras.

Los solicitantes han llegado a apreciar que la compatibilidad con el lubricante es de particular importancia en muchas aplicaciones. Más particularmente, es muy deseable que los líquidos de refrigeración sean compatibles con el lubricante utilizado en la unidad compresora, usada en la mayoría de sistema de refrigeración. Desafortunadamente, muchos fluidos de refrigeración que no contienen cloro, incluyendo HFC, son relativamente insolubles y/o inmiscibles en los tipos de lubricantes usados tradicionalmente con CFC y HFC, incluyendo, por ejemplo, aceites de vaselina, alquilbencenos y poli(alfa olefinas). 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 una amplia gama de temperaturas de funcionamiento. Dicha solubilidad disminuye la viscosidad del lubricante y permite que fluya más fácilmente a través del sistema. En ausencia de dicha solubilidad, los lubricantes tienden a alojarse 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.

Con respecto a la eficacia en uso, es importante observar que una pérdida en rendimiento termodinámico refrigerante o eficacia energética puede tener impactos ambientales secundarios a través del uso aumentado de combustibles 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 principales a 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 aplicaciones de transferencia de calor, el uso de composiciones que no sean inflamables. Por tanto, es frecuentemente beneficioso usar en dichas composiciones compuestos que no sean inflamables. Como se usa en este documento, el término "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones, que se determinan que no son inflamables según se determina de acuerdo con la norma
10 ASTM E-681, con fecha de 2002. 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 viables para su uso en muchas aplicaciones.

15 Los fluoroalquenos superiores, es decir, 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 insaturación. La patente de Smutny identifica dichas olefinas superiores como conocidas por tener utilidad como refrigerantes, plaguicidas, fluidos dieléctricos, fluidos de transferencia de calor, disolventes e intermedios en diversas reacciones químicas. (Véase la
20 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 ejemplo, algunos de estos compuestos pueden tender a atacar a los sustratos, particularmente los plásticos con fines generales
25 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 nivel potencial de toxicidad de dichos compuestos que pueden surgir como resultado de la actividad plaguicida indicada en Smutny. Además, dichos compuestos pueden tener un punto de ebullición, que es demasiado alto para hacerlos útiles como refrigerante en determinadas aplicaciones.

30 Los derivados de bromofluorometano y bromoclorofluorometano, particularmente el bromotrifluorometano (Halón 1301) y bromoclorodifluorometano (Halón 1211) han obtenido uso amplio 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 está desfasando debido a su alta destrucción de la capa de ozono. Además, como los halones se usan frecuentemente
35 en zonas donde hay seres humanos presentes, los replazos adecuados también deben ser seguros para los seres humanos a las concentraciones necesarias para suprimir o extinguir los incendios.

El documento JP 04110388 A se refiere a obtener nuevos fluidos con fines de transferencia de calor que sean adecuados para bombas de calor y motores térmicos. La invención divulgada es un medio de transferencia de calor
40 que comprende un compuesto orgánico que puede estar representado por la fórmula molecular $C_3H_mF_n$ (donde m es de 1 a 5, n es de 1 a 5 y $m + n = 6$) y que tiene un doble enlace en la estructura molecular.

45 El documento US 5900185 divulga un conjunto de aditivos químicos tropodegradables para disminuir la inflamabilidad de los refrigerantes normalmente inflamables, los agentes de soplado de espuma, los disolventes de limpieza, los impulsores de aerosol y esterilizantes.

50 UNEP: "Informe de 2002 del comité de opciones técnicas para refrigeración, aire acondicionado y bombas de calor", protocolo de Montreal sobre sustancias que destruyen la capa de ozono, es un informe que se refiere al estado actual, lo que queda por lograr, y el camino a seguir en relación con el uso de CFC y HCFC.

Los solicitantes, por tanto, han llegado a apreciar una necesidad de composiciones de transferencia de calor, que sean potencialmente útiles en numerosas aplicaciones, incluyendo los sistemas y métodos de calentamiento y enfriamiento de compresión de vapor, mientras se evitan una o más de las desventajas indicadas anteriormente.

55 Sumario

La presente invención proporciona el uso, en una enfriadora usada en relación con un sistema comercial de aire acondicionado, de una composición refrigerante que comprende *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (*trans*-HFO-1234ze),
60 en el que la composición tiene un potencial de calentamiento atmosférico (PCA) de no más de 1000.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

Las composiciones

65 Las composiciones para su uso en la presente invención comprenden *trans*-1,1,1,3-tetrafluoropropeno.

El término HFO-1234ze se usa en este documento de manera genérica para hacer referencia a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, independientemente de si es la forma *cis* o *trans*. Los términos "*cis*-HFO-1234ze" y "*trans*-HFO-1234ze" se usan en este documento para describir las formas *cis* y *trans* de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno respectivamente. El término "HFO-1234ze", por lo tanto, incluye dentro de su alcance *cis*-HFO-1234ze, *trans*-HFO-1234ze y todas la combinaciones y mezclas de estos.

Aunque las propiedades de *cis*-HFO-1234ze y *trans*-HFO-1234ze difieren en al menos algunos aspectos, se contempla que cada uno de estos compuestos es adaptable para su uso, en solitario o junto con otros compuestos incluyendo su estereoisómero, en relación con cada una de las aplicaciones métodos y sistemas descritos en este documento. Por ejemplo, aunque puede preferirse *trans*-HFO-1234ze para su uso en determinados sistemas de refrigeración a causa de su punto de ebullición relativamente bajo (-19 °C), no obstante, se contempla que *cis*-HFO-1234ze, con un punto de ebullición de +9 °C, también tiene utilidad en determinados sistemas de refrigeración. Por consiguiente, debe entenderse que los términos "HFO-1234ze" y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se refieren a ambos estereoisómeros, y el uso de este término pretende indicar que cada una de las formas *cis* y *trans* se aplica y es útil para el propósito indicado salvo que se indique lo contrario.

Los compuestos HFO-1234 son materiales conocidos y se enumeran en las bases de datos de Chemical Abstracts. La producción de fluoropropenos tales como $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ por fluoración catalítica en fase de vapor de diversos compuestos C3 que contienen halógenos saturados e insaturados se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 2889379; 4798818 y 4465786.

El documento EP 974571 también divulga la preparación de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno poniendo en contacto 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en la fase de vapor con un catalizador basado en cromo a elevada temperatura, o en la fase líquida con una solución alcohólica de KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Además, se describen métodos para producir compuestos de acuerdo con la presente invención en general en relación con la solicitud de patente de Estados Unidos en trámite titulada "Process for Producing Fluoropropenes" que tiene el número de expediente del mandatario (H0003789 (26267)).

Las presentes composiciones, que comprenden HFO-1234ze, se cree que poseen propiedades que son ventajosas por varias razones importantes. Por ejemplo, los solicitantes creen, basándose al menos en parte en el modelado matemático, que *trans*-HFO-1234ze no tendrá un efecto negativo sustancial sobre la química atmosférica, siendo un contribuidor insignificante a la destrucción de la capa de ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas. Las composiciones preferidas para su uso en la presente invención, por tanto, tienen la ventaja de no contribuir sustancialmente a la destrucción de la capa de ozono. Las composiciones preferidas para su uso en la presente invención tampoco contribuyen sustancialmente al calentamiento global en comparación con muchos de los hidrofluoroalcanos actualmente en uso.

En determinadas formas preferidas, las composiciones para su uso en la presente invención tienen un potencial de calentamiento atmosférico (PCA) de no más de aproximadamente 1000, más preferiblemente no más de aproximadamente 500 e incluso más preferiblemente no más 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 de dióxido de carbono y sobre un horizonte de tiempo de 100 años, como se define en "La evaluación científica de destrucción de la capa de ozono, 2002, un informe del proyecto de investigación y control global de la capa de ozono de la Asociación Meteorológica Mundial".

En determinadas formas preferidas, las composiciones para su uso en la invención también tienen preferiblemente un potencial de destrucción de la capa de ozono (PDO) de no más de 0,05, más preferiblemente no más de 0,02 e incluso más preferiblemente de aproximadamente cero. Como se usa en este documento, el "PDO" es como se define en "La evaluación científica de destrucción de la capa de ozono, 2002, un informe del proyecto de investigación y control global de la capa de ozono de la Asociación Meteorológica Mundial".

Las composiciones para su uso en la presente invención pueden ser azeótropas, de tipo azeótropo o no azeótropas. Las presentes composiciones para su uso en la invención pueden comprender *trans*-HFO-1234ze, 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 adicionales pueden incluirse en las composiciones para su uso en la presente invención, y la presencia de todos estos compuestos está dentro del amplio alcance de la invención. Las presentes composiciones para su uso en la invención pueden incluir, además de *trans*-HFO-1234ze, uno o más de los siguientes:

- Difluorometano (HFC-32)
- Pentafluoroetano (HFC-125)
- 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

5 La cantidad relativa de cualquiera de los componentes indicados anteriormente, así como cualquier componente adicional que pueda incluirse en las composiciones para su uso en la invención, 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 presente.

Composiciones de transferencia de calor

15 Aunque se contempla que las composiciones para su uso en la presente invención pueden incluir los compuestos de la presente invención en cantidades ampliamente variables, en general se prefiere que las composiciones refrigerantes de la presente invención comprendan *trans*-HFO-1234ze, 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.

20 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 para su uso en la presente invención, especialmente las usadas en sistemas de compresión de vapor, incluyen un lubricante, en general en cantidades de un 30 a un 50 por ciento en peso de la composición. Además, las presentes composiciones para su uso en la invención también pueden incluir un 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 presentes preferiblemente en cantidades de un 0,5 a 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 ésteres de poliol (POE) y polialquilenglicoles (PAG), aceite de silicona, aceite de vaselina, alquilbencenos (AB) y poli(alfa olefina) (PAO) que se usan en maquinaria de refrigeración con refrigerantes de hidrofurocarbono (HFC) pueden usarse con las composiciones refrigerantes para su uso en la presente invención.

35 Muchos sistemas de refrigeración existentes están adaptados actualmente para su uso en relación con los refrigerantes existentes, y las composiciones descritas en este documento se cree que son adaptables para su uso en muchos de dichos sistemas, con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones descritas en este documento pueden proporcionar una ventaja como remplazo en los sistemas, que se basan actualmente en refrigerantes que tienen una capacidad relativamente alta. Además, en situaciones donde se desea usar una composición refrigerante de menor capacidad, por razones de coste, por ejemplo, para remplazar un refrigerante de mayor capacidad, las composiciones descritas en este documento pueden proporcionar una ventaja potencial. Por tanto, se prefiere usar composiciones descritas en este documento, particularmente composiciones que comprenden una proporción sustancial de, y en algunas realizaciones que consisten esencialmente en, *trans*-HFO-1234ze, como remplazo para refrigerantes existentes, tales como HFC-134a. En determinadas aplicaciones, los refrigerantes descritos en este documento permiten potencialmente el uso beneficioso de compresores de desplazamiento más grandes, provocando de ese modo una mejor eficacia energética que otros refrigerantes, tales como HFC-134a. Por lo tanto, las composiciones refrigerantes descritas en este documento, particularmente composiciones que comprenden *trans*-HFP-1234ze, proporcionan la posibilidad de conseguir una ventaja competitiva sobre una base energética para aplicaciones de remplazo de refrigerante.

50 Las composiciones para su uso en la presente invención tienen la ventaja (en sistemas originales o cuando se usan como remplazo para refrigerantes tales como R-12 y R-500), en enfriadoras típicamente usadas en relación con sistemas comerciales de aire acondicionado. En determinadas de dichas realizaciones se prefiere incluir en las presentes composiciones de *trans*-HFO-1234ze de un 0,5 a un 5 % de un supresor de la inflamabilidad, tal como CF3I.

55 Las presentes composiciones, por tanto, son adaptables para su uso en relación con enfriadoras usadas en relación con sistemas comerciales de aire acondicionado.

Métodos y sistemas

60 Las composiciones descritas en este documento pueden ser útiles en relación con numerosos métodos y sistemas, incluyendo como fluidos de transferencia de calor en métodos y sistemas para transferir calor, tales como refrigerantes usados en refrigeración, aire acondicionado y sistemas de bomba de calor.

Métodos de transferencia de calor

65 Los métodos de transferencia de calor preferidos en general comprenden proporcionar una composición descrita en este documento y causar la transferencia de calor a o desde la composición que cambia la fase de la composición.

Por ejemplo, los presentes métodos proporcionan enfriamiento por absorción de calor de un fluido o artículo, preferiblemente evaporando la presente composición refrigerante en las cercanías del cuerpo o fluido a enfriar para producir vapor que comprende la presente composición. Preferiblemente, los métodos incluyen la etapa adicional de comprimir el vapor de refrigerante, habitualmente con un compresor o equipo similar para producir vapor de la presente composición a una presión relativamente elevada. En general, la etapa de compresión del vapor provoca la adición de calor al vapor, causando, por tanto, un aumento en la temperatura del vapor de presión relativamente alta. Preferiblemente, los presentes métodos incluyen retirar de este vapor de temperatura relativamente, de presión alta al menos una parte del calor añadido por las etapas de evaporación y compresión. La etapa de eliminación de calor incluye preferiblemente condensar el vapor de alta temperatura, de alta presión mientras el vapor está en un estado de presión relativamente alta para producir un líquido de presión relativamente alta que comprende una composición de la presente invención. Este líquido de presión relativamente alta entonces experimenta preferiblemente una reducción nominalmente isoentálpica en la presión para producir un líquido de temperatura relativamente baja, de presión baja. En dichas realizaciones, es este líquido refrigerante de temperatura reducida el que entonces se vaporiza por el calor transferido desde el cuerpo o fluido a enfriar.

En otro proceso, las composiciones descritas en este documento pueden usarse en un método para producir calentamiento, que comprende condensar un refrigerante que comprende las composiciones en las cercanías de un líquido o cuerpo a calentar. Dichos métodos, como se menciona anteriormente en este documento, frecuentemente son ciclos inversos al ciclo de refrigeración descrito anteriormente.

Ejemplos

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

Ejemplo de referencia 1

El coeficiente de rendimiento (COP) es una medida universalmente aceptada del rendimiento de refrigerante, especialmente útil en representar la eficacia termodinámica relativa de un refrigerante en un ciclo de calentamiento o enfriamiento 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 representa la cantidad de enfriamiento 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 suministrará más potencia de enfriamiento o calentamiento. Un medio para estimar el COP de un refrigerante en condiciones de funcionamiento específicas es a partir de las propiedades termodinámicas del refrigerante usando técnicas de análisis convencionales del ciclo de refrigeración (véase, por ejemplo, R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).

Se proporciona un sistema de ciclo refrigeración/aire acondicionado donde la temperatura del condensador es de aproximadamente 150 °F (71 °C) y la temperatura del evaporador es de aproximadamente -35 °F (-37 °C) en compresión nominalmente isentrópica con una temperatura de entrada al compresor de aproximadamente 50 °F (10 °C). El COP se determina para varias composiciones de la presente invención sobre un intervalo de temperaturas del condensador y el evaporador y se representa en la tabla I a continuación, basándose en HFC-134a que tiene un valor de COP de 1,00, un valor de capacidad de 1,00 y una temperatura de descarga de 175 °F (79 °C).

Tabla I

Composición refrigerante	COP relativo	Capacidad relativa	Temperatura de descarga (°F (°C))
HFO 1225ye	1,02	0,76	158 (70)
HFO <i>trans</i> -1234ze	1,04	0,70	165 (73,88)
HFO <i>cis</i> -1234ze	1,13	0,36	155 (68,33)
HFO 1234yf	0,98	1,10	168 (75,55)

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 el compresor que usa las presentes composiciones refrigerantes producirá temperaturas de descarga (158, 165 y 155 en comparación con 175), lo que es ventajoso ya que dicho resultado probablemente dará lugar a problemas de mantenimiento reducidos.

Ejemplo de referencia 2

5 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 refrigeración Goodwrench para sistemas 134a) y un aceite de poli(alfa olefina) (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 de la presente invención que se está ensayando.

10 Las composiciones lubricantes se colocan en tubos de vidrio de paredes gruesas. Los tubos se evacúan, se añade el compuesto refrigerante de acuerdo con la presente invención y los rubos entonces se precintan. 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 del tubo 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 miscible. En aquellos casos donde se observaron dos fases líquidas, pero con una de las fases líquidas ocupando únicamente un volumen muy pequeño, la mezcla se presenta como parcialmente miscible.

15 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, la mezcla refrigerante se encontró inmisible sobre el intervalo de temperatura de -50 °C a -30 °C y parcialmente miscible sobre -20 a 50 °C. A una concentración de un 50 por ciento en peso del PAG en refrigerante y a 60 °C, la mezcla de refrigerante/PAG fue miscible. A 70 °C, fue miscible de un 5 por ciento en peso de lubricante en refrigerante a un 50 por ciento en peso de lubricante en refrigerante.

Ejemplo de referencia 3

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

25 Se añaden copos de aluminio, cobre y acero a tubos de vidrio con paredes gruesas. 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 350 °F (177 °C) durante una semana y se hacen observaciones visuales. Al final del periodo de exposición se retiran los tubos.

Este procedimiento se hizo para las siguientes de aceite y el compuesto de la presente invención:

- 40 a) HFO-1234ze y aceite de PAG de GM Goodwrench
- b) HFO-1243zf y aceite de PAG aceite GM Goodwrench
- c) HFO-1234ze y aceite de PAG MOPAR-56
- d) HFO-1243zf y aceite de PAG MOPAR-56
- 45 e) HFO-1225ye y aceite de PAG MOPAR-56.

En todos los casos hay un cambio mínimo en el aspecto de los contenidos del tubo. Esto indica que los compuestos refrigerantes y las composiciones de la presente invención son estables en contacto con el aluminio, acero y cobre encontrado en sistemas de refrigeración y aire acondicionado, y los tipos de aceites lubricantes que probablemente se incluyen en dichas composiciones o se usan con dichas composiciones en estos tipos de sistemas.

Ejemplo comparativo

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

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

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso, en una enfriadora usada en relación con un sistema comercial de aire acondicionado, de una composición refrigerante que comprende *trans*-1,1,1,3-tetrafluoropropeno (*trans*-HFO-1234ze), en el que la composición tiene un potencial de calentamiento atmosférico (PCA) de no más de 1000.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el *trans*-HFO-1234ze está presente en la composición refrigerante en una cantidad de al menos un 50 % en peso de la composición.
- 10 3. El uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el *trans*-HFO-1234ze está presente en la composición refrigerante en una cantidad de al menos un 70 % en peso de la composición.
4. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición refrigerante tiene un PCA de no más de 500, preferiblemente no más de 150.
- 15 5. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición refrigerante tiene un PCA de no más de 100, preferiblemente no más de 75.
- 20 6. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición refrigerante tiene un potencial de destrucción de la capa de ozono (PDO) de no más de 0,05, preferiblemente no más de 0,02, más preferiblemente de aproximadamente cero.
7. El uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición refrigerante comprende un lubricante.
- 25 8. El uso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el lubricante se selecciona del grupo que consiste en ésteres de poliol (POE), polialquilenglicoles (PAG), aceite de silicona, aceite de vaselina, alquilbencenos (AB) y poli(alfa olefinas) (PAO).
- 30 9. El uso de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que el lubricante está presente en la composición refrigerante en una cantidad de un 30 a un 50 % en peso de la composición.
- 35 10. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición refrigerante es *trans*-HFO-1234ze.

Figura 1

