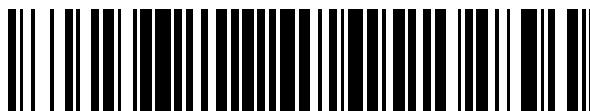


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 260**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C09K 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2005 PCT/US2005/013199**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2005 WO05103192**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2005 E 05736885 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **17.08.2016 EP 1735398**

54 Título: **Composiciones semejantes a azeótropos de tetrafluoropropeno y trifluoroyodometano**

30 Prioridad:

16.04.2004 US 826072

16.04.2004 US 826811

16.04.2004 US 826592

16.04.2004 US 826727

16.04.2004 US 826597

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
16.02.2017

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones semejantes a azeótropos de tetrafluoropropeno y trifluoroyodometano

Campo de la invención

5 La presente invención proporciona composiciones semejantes a azeótropos de *trans*-1,1,1,3-tetrafluoropropeno y trifluoroyodometano, y usos de las mismas.

Antecedentes

10 Los fluidos basados en fluorocarbono han encontrado uso generalizado en la industria en numerosas aplicaciones, que incluyen refrigerantes, propelentes de aerosoles, agentes de soplado, medios de transmisión de calor, y dieléctricos gaseosos. Debido a los problemas ambientales que se sospecha están asociados con el uso de algunos de estos fluidos, con inclusión de los potenciales de calentamiento global relativamente altos asociados con ellos, es deseable utilizar fluidos que tengan potencial bajo o incluso nulo de agotamiento del ozono, tales como los hidrofluorocarbonos ("HFCs"). Así, es deseable el uso de fluidos que no contengan clorofluorocarbonos ("CFCs") o hidroclorofluorocarbonos ("HCFCs"). Además, algunos fluidos HFC pueden tener potenciales relativamente altos de calentamiento global asociados con ellos, y es deseable utilizar hidrofluorocarbonos u otros fluidos fluorados que
15 tengan potenciales de calentamiento global lo más bajos posible al tiempo que mantienen la eficiencia deseada en las propiedades de utilización. Adicionalmente, es deseable el uso de fluidos monocomponente o mixturas semejantes a azeótropos, que no se fraccionan sustancialmente en la ebullición y evaporación,. Sin embargo, la identificación de nuevas mixturas ambientalmente seguras y no fraccionables es complicada debido al hecho de que la formación de azeótropos no es fácilmente predecible.

20 La industria está buscando continuamente nuevas mixturas basadas en fluorocarbonos que ofrezcan alternativas a, y se consideren sustitutivos ambientalmente más seguros, para los CFCs y HCFCs. De particular interés son mixturas que contienen a la vez hidrofluorocarbonos y otros productos fluorados, ambos de potenciales bajos de agotamiento del ozono. Dichas mixturas y sus usos son el objeto de esta invención.

Descripción de las realizaciones preferidas

25 Los autores de la presente invención han desarrollado varias composiciones que contribuyen a satisfacer la necesidad continuada de alternativas a los CFCs y HCFCs. Según ciertas realizaciones, la presente invención proporciona composiciones que comprenden y preferiblemente composiciones semejantes a azeótropos que comprenden *trans*-1,1,1,3-tetrafluoropropeno ("HFO-1234ze") y trifluoroyodometano ("CF₃I").

30 Las composiciones preferidas de la invención tienden a la vez a ser ininflamables y a exhibir potenciales relativamente bajos de calentamiento global ("GWPs"), preferiblemente menores que aproximadamente 1000, más preferiblemente menores que aproximadamente 500, e incluso más preferiblemente menores que aproximadamente 150. Según ello, los solicitantes han reconocido que tales composiciones pueden utilizarse con gran ventaja en numerosas aplicaciones, que incluyen como sustitutivos para los CFCs, tales como diclorodifluorometano (CFC-12), HCFCs, tales como clorodifluorometano (HCFC-22), HFCs, tales como tetrafluoroetano (HFC-134a), y
35 combinaciones de HFCs y CFCs, tales como la combinación de CFC-12 y 1,1-difluoroetano (HFC-152a) (siendo conocida la combinación CFC-12:HFC-152a en una ratio másica 73,8:26,2 como R-500) en aplicaciones como refrigerantes, aerosoles, y otras.

40 Adicionalmente, los solicitantes han reconocido sorprendentemente que pueden formarse composiciones de transHFO-1234ze y CF₃I semejantes a azeótropos. Según ello, en otras realizaciones, la presente invención proporciona métodos de producción de composiciones y preferiblemente composiciones semejantes a azeótropos, que comprenden una combinación de transHFO-1234ze y CF₃I, preferiblemente en cantidades efectivas para producir una composición semejante a azeótropo.

45 El término "HFO-1234" se utiliza en esta memoria para hacer referencia a todos los tetrafluoropropenos. Entre los tetrafluoropropenos se incluyen HFO-1234yf y ambos *cis*- y *trans*-1,1,1,3-tetrafluoropropenos (HFC-1234ze). El término transHFO-1234ze se utiliza en esta memoria para hacer referencia a 1,1,1,3-tetrafluoropropeno en la forma *trans*.

50 Los compuestos HFO-1234 son materiales conocidos y están incluidos en la base de datos de Chemical Abstracts. La producción de fluoropropenos tales como CF₃CH=CH₂ por fluoración catalítica en fase vapor de diversos compuestos C₃ saturados e insaturados que contienen halógenos se describe en las Patentes U.S. Núms. 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786. EP 974.571 describe la preparación de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno por contacto de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en fase vapor con un catalizador basado en cromo a temperatura elevada, o en fase líquida con una solución alcohólica de KOH, NaOH, Ca(OH)₂ o Mg(OH)₂. Adicionalmente, métodos para producir compuestos de acuerdo con la presente invención se describen generalmente en conexión con US 10/694272, titulado "Process for Producing Fluoropropenes".

55 Adicionalmente, los solicitantes han reconocido que las presentes composiciones, preferiblemente composiciones

semejantes a azeótropos, de la presente invención exhiben propiedades que hacen ventajosas las mismas para uso como, o en, numerosas aplicaciones, que incluyen composiciones de transmisión de calor (con inclusión de refrigerantes de acondicionamiento de aire para automóviles y sistemas de bomba de calor, y sistemas estacionarios de acondicionamiento de aire, bomba de calor y refrigeración), agentes de soplado, propelentes y agentes de esterilización. Según ello, en otras realizaciones adicionales, la presente invención proporciona composiciones y métodos asociados con estos y otros usos.

Composiciones Semejantes a Azeótropos

Como se utiliza en esta memoria, el término "semejante a azeótropo" se emplea en su sentido amplio que incluye tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mixturas azeotrópicas. A partir de los principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por presión, temperatura, composición del líquido y composición del vapor. Una mixtura azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en el cual la composición del líquido y la composición del vapor son iguales a la presión y temperatura indicadas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mixtura azeotrópica hierven a temperatura constante y no pueden separarse durante un cambio de fase.

Las composiciones semejantes a azeótropos de la invención pueden incluir componentes adicionales que no forman nuevos sistemas semejantes a azeótropos, o componentes adicionales que no se encuentran en el primer corte de destilación. El primer corte de destilación es el primer corte obtenido después que la columna de destilación exhibe operación de estado estacionario en condiciones de reflujo total. Una forma de determinar si la adición de un componente forma un nuevo sistema semejante a azeótropo para que quede fuera de esta invención consiste en destilar una muestra de la composición con el componente en condiciones que podría esperarse separaran una mixtura no azeotrópica en sus componentes separados. Si la mixtura que contiene el componente adicional no es semejante a un azeótropo, el componente adicional se separará por fraccionamiento de los componentes semejantes a azeótropo. Si la mixtura es semejante a un azeótropo, se obtendrá cierta cantidad finita de un primer corte de destilación que contiene la totalidad de los componentes de la mixtura que hierve a temperatura constante o se comporta como una sustancia simple.

De esto se sigue que otra característica de las composiciones semejantes a azeótropos es que existe una gama de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son semejantes a azeótropo o tienen punto de ebullición constante. Debe entenderse que la totalidad de dichas composiciones están abarcadas por los términos "semejantes a azeótropo" y "de punto de ebullición constante". Como ejemplo, es bien sabido que a diferentes presiones, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, a medida que lo hace el punto de ebullición de la composición. Así, un azeótropo de A y B representa un tipo singular de relación, pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o la presión. De ello se sigue que, para las composiciones semejantes a azeótropos, existe una gama de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son semejantes a azeótropos. Debe entenderse que la totalidad de dichas composiciones están abarcadas por el término semejante a azeótropo como se utiliza en esta memoria.

Está plenamente reconocido en la técnica que no es posible predecir la formación de azeótropos. (Véanse, por ejemplo, Patentes U.S. Núm. 5.648.07 (columna 3, líneas 64-65) y la Patente U.S. Núm. 5.182.040 (columna 3, líneas 62-63). Los solicitantes han descubierto inesperadamente que transHFO-1234ze y CF₃I forman composiciones semejantes a azeótropos.

Según ciertas realizaciones preferidas, las composiciones semejantes a azeótropos de la presente invención comprenden, y preferiblemente están constituidas esencialmente por, cantidades efectivas semejantes a azeótropos de transHFO-1234ze y CF₃I. El término "cantidades efectivas semejantes a azeótropos" como se utiliza en esta memoria se refiere a la cantidad de cada componente que, por combinación con el otro componente, da como resultado la formación de una composición semejante a azeótropo de la presente invención. Preferiblemente, las presentes composiciones semejantes a azeótropos comprenden, y de modo preferible están constituidas esencialmente por, desde más de cero a aproximadamente 85 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 15 a menos de 100 por ciento en peso de CF₃I. Más preferiblemente, las composiciones semejantes a azeótropos comprenden, y preferiblemente están constituidas esencialmente por, desde más de cero a aproximadamente 80 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 20 a menos de 100 por ciento en peso de CF₃I, de modo de modo más preferible desde aproximadamente 1 a aproximadamente 40 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 60 a aproximadamente 99 por ciento en peso de CF₃I, de modo todavía más preferible desde aproximadamente 5 a aproximadamente 35 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 65 a aproximadamente 95 por ciento en peso de CF₃I, y de modo aun más preferible desde aproximadamente 15 a aproximadamente 25 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde aproximadamente 85 a aproximadamente 75 por ciento en peso de CF₃I. A no ser que se indique otra cosa, los porcentajes en peso descritos en esta memoria están basados en el peso total de CF₃I y transHFO-1234ze en una composición.

Las composiciones semejantes a azeótropos descritas en esta memoria tienen preferiblemente un punto de ebullición que va desde aproximadamente -25°C a aproximadamente -21°C a una presión de aproximadamente 14,42 psia (99,4 kPa). En ciertas realizaciones más preferidas, las presentes composiciones semejantes a

azeótropos tienen un punto de ebullición que va desde aproximadamente -25°C a aproximadamente -22°C a una presión de aproximadamente 14,42 psia (99,4 kPa), y en realizaciones aún más preferidas, desde aproximadamente -24°C a aproximadamente -22°C a una presión de aproximadamente 14,42 psia (99,4 kPa).

Las composiciones semejantes a azeótropos de la presente invención pueden producirse por combinación de cantidades efectivas semejantes a azeótropos de transHFO-1234ze y CF₃I. Cualquiera de una gran diversidad de métodos conocidos en la técnica para combinación de dos o más componentes a fin de formar una composición puede adaptarse para uso en los presentes métodos a fin de producir una composición semejante a azeótropo. Por ejemplo, transHFO-1234ze y CF₃I pueden combinarse en forma de mixtura, mezclarse, o ponerse en contacto de otro modo manual y/o mecánicamente, como parte de una reacción y/o proceso por lotes o continuo, o por combinaciones de dos o más de tales pasos. Teniendo presente la descripción de esta memoria, los expertos en la técnica serán fácilmente capaces de preparar composiciones semejantes a azeótropos según la presente invención sin una experimentación excesiva.

Aditivos de la Composición

Las composiciones semejantes a azeótropos de la presente invención pueden incluir adicionalmente cualquiera de una diversidad de aditivos opcionales que incluyen lubricantes, estabilizadores, pasivadores de metales, inhibidores de corrosión y supresores de inflamabilidad.

Según ciertas realizaciones, las composiciones semejantes a azeótropos de la presente invención comprenden adicionalmente un estabilizador. Pueden utilizarse cualquiera de una diversidad de compuestos adecuados para estabilización de una composición semejante a azeótropo de la presente invención. Ejemplos de ciertos estabilizadores preferidos incluyen composiciones estabilizadoras que comprenden compuestos estabilizadores basados en dienos, y/o compuestos fenólicos, y/o epóxidos seleccionados del grupo constituido por epóxidos aromáticos, alquil-epóxidos, alquénil-epóxidos, y combinaciones de dos o más de los mismos.

Como se utiliza el término en esta memoria, "compuesto basado en dieno" se refiere a dienos C3-C5 y a compuestos formados por reacción de dos o más dienos C3-C5. En el caso de compuestos basados en dieno que se forman por una combinación de dienos C3-C5, las moléculas que se combinan pueden ser iguales o diferentes. Algunas de las composiciones preferidas comprenden al menos un compuesto basado en dieno en una cantidad efectiva en condiciones de uso para estabilizar el yodocarbono contra la degradación. El tipo y la naturaleza del o de los compuestos basados en dieno a utilizar pueden depender, al menos en cierto grado, del o de los compuestos de yodocarbono particulares que se utilicen en la composición, las condiciones esperadas de uso de las composiciones, y factores afines.

Se contempla generalmente que la cantidad del estabilizador basado en dieno utilizada en las composiciones de la presente invención puede variar ampliamente, dependiendo de factores tales como el tipo y cantidad de yodocarbono en la composición, y de las condiciones esperadas de uso de la composición, entre otros factores. En general, se prefiere utilizar estabilizadores basados en dieno en una cantidad efectiva con relación al yodocarbono que se utilice. Como se utiliza en esta memoria, el término "cantidad efectiva" se refiere a una cantidad de compuesto o compuestos basados en dieno que, cuando se añade a una composición que comprende el compuesto de yodocarbono relevante, tal como trifluoroyodometano, da como resultado una composición estabilizada en la que el yodocarbono se degrada más lentamente, y/o en menor grado, con relación a la misma composición, en las mismas o similares condiciones, pero en ausencia de los compuestos basados en dieno. En el ejemplo particular del trifluoroyodometano, uno de los productos de descomposición potenciales importantes en ciertas condiciones severas es trifluorometano, que se forma por la sustitución del yodo por hidrógeno en la molécula CF₃I. Análogamente, el yodo puede sustituirse por hidrógeno en otros yodocarbonos, formando con ello compuestos que pueden tener valores GWP mayores que 150. Estos productos de descomposición tienen el efecto de aumentar el GWP de las mezclas refrigerantes que utilizan yodocarbonos. El objetivo de tener un bajo potencial de calentamiento global se ve dificultado por esta razón. Una cantidad efectiva de estabilizador reducirá la cantidad de descomposición del yodocarbono de tal modo que el GWP de la composición refrigerante sea inferior a 150. Incluso sin la consideración de los valores GWP, la descomposición de un componente de una composición refrigerante es indeseable. Así, se prefiere que el nivel del producto de descomposición arriba descrito sea menor que 1,0 por ciento en peso de la composición refrigerante total. En ciertas realizaciones preferidas, la cantidad del o de los compuestos basados en dieno es suficiente para dar como resultado una composición estabilizada en la que al menos uno del o de los compuestos de yodocarbono contenidos en ella se degrada más lentamente y/o en menor grado con relación a la misma composición pero en ausencia del compuesto basado en dieno, cuando se testa según tests estándar SAE J1662 (publicado en junio de 1993) y/o ASHRAE 97-1983R. Por ejemplo, en ciertas realizaciones preferidas, la cantidad de producto de descomposición, es decir el producto formado por la sustitución de yodo por hidrógeno en el yodocarbono, es menor que aproximadamente 0,9 por ciento en peso después que la composición se mantiene a aproximadamente 149°C (300°F) durante aproximadamente 2 semanas.

En ciertas realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno están presentes en la composición en cantidades que van desde aproximadamente 0,001 por ciento a aproximadamente 10 por ciento en peso, de modo más preferible desde aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 0,3 por ciento en peso a aproximadamente 4 por ciento en peso,

basado en el peso total de la composición refrigerante que está constituida por el yodocarbono.

En realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno se seleccionan del grupo constituido por alil-éteres, propadieno, butadieno, isopreno, terpenos tales como mirceno, derivados terpénicos y combinaciones de cualesquiera dos o más de éstos. Como se utiliza en esta memoria, debe entenderse que cada uno de los compuestos identificados en la lista inmediatamente anterior incluye formas tanto sustituidas como no sustituidas de los compuestos identificados. En ciertas realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno comprenden en proporción muy importante, y de modo aún más preferible están constituidos esencialmente por, propadieno.

En ciertas otras realizaciones preferidas, los compuestos basados en dieno comprenden en proporción muy importante, y de modo aún más preferible están constituidos esencialmente por, terpenos, derivados terpénicos o combinaciones de éstos. Como se utiliza en esta memoria, el término "terpeno" significa un compuesto que está constituido por al menos 10 átomos de carbono y contiene al menos 1, y preferiblemente al menos 2 restos isopreno. En muchas realizaciones preferidas, el compuesto terpénico de la presente invención se forma por la reacción de al menos dos unidades C₅ isopreno (CH₂=C(CH₃)-CH=CH₂) (estando cada unidad sustituida o insustituida), y por tanto muchos de los compuestos terpénicos de la presente invención tienen preferiblemente al menos 10 átomos de carbono e incluyen al menos un resto isopreno. Como se utiliza en esta memoria, el término "resto isopreno" se refiere a cualquier porción de una molécula que incluye un radical, que puede estar formado por isopreno sustituido o insustituido. En ciertas realizaciones preferidas, se prefieren terpenos insustituídos.

En muchas realizaciones preferidas, el compuesto terpénico de la presente invención comprende al menos un producto de condensación cabeza-a-cola de moléculas de isopreno modificadas o no modificadas. Se contempla que uno cualquiera o más compuestos terpénicos son adaptables para uso según la presente invención y que los expertos en la técnica podrán, teniendo presente la doctrina contenida en esta memoria, seleccionar el número y tipo de compuesto(s) terpénico(s) para cualquier aplicación particular sin experimentación excesiva. Los terpenos preferidos de la presente invención son hidrocarburos que tienen fórmula molecular (C₅H₈)_n en una estructura cíclica o acíclica, saturada o insaturada, sustituida o insustituida, siendo n preferiblemente de 2 a aproximadamente 6, y aún más preferiblemente 2 a 4. Los terpenos según la presente invención que tienen la fórmula C₁₀H₁₆ (con inclusión de formas sustituidas) se designan a veces en esta memoria como monoterpenos, mientras que los terpenos que tienen la fórmula C₁₅H₂₄ (con inclusión de formas sustituidas) se designan a veces en esta memoria como sesquiterpenos. Los terpenos según la presente invención que tienen la fórmula C₂₀H₃₂ (con inclusión de formas sustituidas) se designan a veces en esta memoria como diterpenos, mientras que los terpenos que tienen la fórmula C₃₀H₄₈ (con inclusión de formas sustituidas) se designan a veces como triterpenos, y así sucesivamente. Los terpenos que contienen 30 o más carbonos se forman usualmente por la fusión de dos precursores terpénicos en un patrón regular. Si bien se contempla que la totalidad de dichos terpenos son adaptables para uso según la presente invención, se prefiere generalmente el uso de monoterpenos.

En ciertas realizaciones preferidas, el o los compuestos terpénicos de las presentes composiciones comprende(n), preferiblemente en mayor proporción, y de modo aún más preferible están constituidos esencialmente por, uno o más compuestos terpénicos acíclicos. Entre los terpenos acíclicos, se contempla que dichos compuestos pueden estar comprendidos dentro de la clase de compuestos identificados como isoprenoides enlazados cabeza-a-cola o dentro de la clase de compuestos que no están unidos de dicho modo. Terpenos acíclicos que se prefieren para uso según ciertos aspectos de la presente invención incluyen mirceno (2-metil-6-metilenoocta-1,7-dieno), alo-cimeno, y beta-ocimeno.

En ciertas realizaciones, los compuestos terpénicos de la presente invención pueden comprender compuestos terpénicos cíclicos. Entre los terpenos cíclicos, se contemplan para uso según la presente invención compuestos mono-, bi-, tri-, o tetracíclicos que tienen grados de insaturación variables.

Ejemplos de compuestos terpénicos adaptables para uso en conexión con los diversos aspectos de la presente invención incluyen terebento, mirceno, limoneno, retinal, pineno, mentol, geraniol, farnesol, fitol, Vitamina A₁, terpineno, delta-3-careno, terpinoleno, felandreno y fencheno, así como mezclas de los mismos, con inclusión de todos sus isómeros.

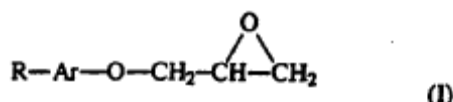
Ejemplos de derivados terpénicos según la presente invención incluyen derivados oxigenados de terpenos tales como alcoholes, aldehídos o cetonas que contienen grupos hidroxilo o grupos carbonilo, así como derivados hidrogenados. Los derivados terpénicos oxigenados se designan a veces en esta memoria como terpenoides. En ciertas realizaciones, los compuestos basados en dieno de la presente invención comprenden el terpenoide ácido carnósico. El ácido carnósico es un diterpeno fenólico que corresponde a la fórmula empírica C₂₀H₂₈O₄. El mismo existe naturalmente en plantas de la familia Labiáceas. Por ejemplo, el ácido carnósico es un constituyente de la especie *Salvia officinalis* (salvia común) y *Rosmarinus officinalis* (romero), en las cuales se encuentra principalmente en las hojas. El ácido carnósico se encuentra también en el tomillo y el orégano. Fue descubierto por Linde en *Salvia officinalis* [Helv. Chim. Acta 47, 1234 (1962)] y por Wenkert et al., en *Rosmarinus officinalis* [J. Org. Chem. 30, 2931 (1965)]. Se identificó más tarde positivamente en diversas otras especies de salvia, tales como por ejemplo *Salvia canariensis* [Savona y Bruno, J. Nat. Prod. 46, 594 (1983)] o *Salvia willeana* [de la Torre et al., Phytochemistry 29, 668 (1990)]. Está presente también en *Salvia triloba* y *Salvia sclarea*.

Puede utilizarse cualquier cantidad relativa adecuada del al menos un compuesto basado en dieno y uno o más compuestos estabilizadores suplementarios opcionales. Por ejemplo, en ciertas realizaciones preferidas la ratio en peso del o de los compuestos basados en dieno a otro u otros compuestos estabilizadores está comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 1:99 a aproximadamente 100:0. En realizaciones más preferidas, la ratio en peso de compuesto(s) basado(s) en dieno a los estabilizadores opcionales es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1, de modo más preferible desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:1, y de modo aún más preferible aproximadamente 1:1.

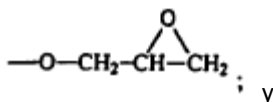
Estabilizadores de terpenos preferidos se describen en PCT/US05/46982.

Cualquiera de una diversidad de compuestos fenólicos y/o epóxidos es adecuado también para uso como estabilizadores en las presentes composiciones. Si bien los solicitantes no pretenden quedar ligados por o a ninguna teoría de operación, se cree que los presentes fenoles actúan como eliminadores de radicales en las composiciones CF_3I y tienden por consiguiente a aumentar la estabilidad de tales composiciones. Como se utiliza en esta memoria, el término "compuesto fenólico" hace referencia generalmente a cualquier fenol sustituido o insustituido. Ejemplos de compuestos fenólicos adecuados incluyen fenoles que comprenden uno o más grupos sustituyentes alifáticos sustituidos o insustituidos, cíclicos, de cadena lineal, o ramificados, tales como monofenoles alquilados que incluyen: 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; 2,6-diterc-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol; tocoferol; hidroquinona e hidroquinonas alquiladas que incluyen: t-butil-hidroquinona; otros derivados de hidroquinona; tiodifenil-éteres hidroxilados que incluyen: 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol); alquilideno-bisfenoles que incluyen: 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol); derivados de 2,2- o 4,4-bifenildioles; 2,2'-metilenobis(4-etil-6-terc-butilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-butilidenobis(3-metil-6-terc-butilfenol); 4,4-isopropilidenobis(2,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenobis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2- o 4,4-bifenildioles que incluyen 2,2'-metilenobis(4-etil-6-terc-butilfenol), hidroxitolueno butilado (BHT), bisfenoles que comprenden heteroátomos que incluyen: 2,6-di-terc-alfa-dimetilamino-p-cresol; 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol); y análogos; acilaminofenoles; 2,6-di-terc-butil-4(N,N'-dimetilaminometilfenol); sulfuros que incluyen: sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butilbencilo); sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo); así como fotoestabilizadores fenólicos absorbentes en UV y fotoestabilizadores. Ciertos fenoles preferidos incluyen monofenoles alquilados tales como tocoferol, BHT, e hidroquinonas. Ciertos fenoles particularmente preferidos incluyen tocoferol. La mayoría de los fenoles están disponibles comercialmente. En las presentes composiciones puede(n) utilizarse un solo compuesto fenólico y/o mixturas de dos o más fenoles. Cualesquiera de una diversidad de epóxidos son adecuados para uso en las composiciones de la presente invención. Si bien los solicitantes no desean quedar ligados por o a ninguna teoría de operación, se cree que los epóxidos de la presente invención actúan como eliminadores de ácidos en las composiciones de CF_3I y por consiguiente tienden a aumentar la estabilidad de tales composiciones. En las presentes composiciones puede(n) utilizarse un solo epóxido aromático y/o mixturas de dos o más epóxidos aromáticos.

Ejemplos de epóxidos aromáticos adecuados incluyen los definidos por la fórmula I siguiente:



en donde: R es hidrógeno, hidroxilo, alquilo, fluoroalquilo, arilo, fluoroarilo, o



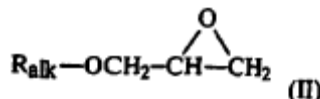
Ar es un resto fenileno o naftileno sustituido o insustituido. Ciertos epóxidos aromáticos preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los cuales Ar es fenileno o fenileno sustituido con uno o más sustituyentes que incluyen alquilos, alquenos, alquinos, arilos, alquilarilos, halógenos, alquilos halogenados, alquenos halogenados, alquinos halogenados, arilos halogenados, arilalquilos halogenados, hidroxilos, y restos heteroatómicos. Ejemplos de compuestos adecuados de fórmula I en donde Ar es un fenileno insustituido o sustituido incluyen butilfenilglicidil-éter; pentilfenilglicidil-éter; hexilfenilglicidil-éter; heptilfenilglicidil-éter; octilfenilglicidil-éter; nonilfenilglicidil-éter; decilfenilglicidil-éter; glicidil-metil-fenil-éter; 1,4-diglicidil-fenil-diéter; 4-metoxifenil-glicidil-éter; y derivados de los mismos.

Ciertos otros epóxidos aromáticos preferidos de fórmula I incluyen aquéllos en los cuales Ar es naftileno o naftileno sustituido con uno o más sustituyentes que incluyen alquilos, alquenos, alquinos, arilos, alquilarilos, halógenos, alquilos halogenados, alquenos halogenados, alquinos halogenados, arilos halogenados, arilalquilos halogenados, hidroxilos, y restos heteroatómicos. Ejemplos de compuestos adecuados de fórmula I en donde Ar es un naftileno insustituido o sustituido incluyen naftilglicidil-éter; 1,4-diglicidil-naftil-diéter; y derivados de los mismos.

Ejemplos de otros epóxidos aromáticos adecuados incluyen bisoxiranos, tales como 2,2'-[[[5-heptadecafluorooctil]1,3fenileno]bis[[2,2,2trifluorometil]etilideno]oximetileno]-bisoxirano.

- En ciertas realizaciones preferidas, los epóxidos aromáticos para uso en la presente invención comprenden un epóxido de fórmula I en donde Ar es fenileno, fenileno sustituido, naftileno, o naftileno sustituido. Más preferiblemente, los epóxidos aromáticos comprenden un epóxido de fórmula I en donde Ar es fenileno o fenileno sustituido. Ejemplos de ciertos epóxidos aromáticos más preferidos incluyen butilfenil-glicidil-éter.

Cualesquiera de una diversidad de alquil- y/o alquenil-epóxidos son adecuados para uso en las presentes composiciones. Ejemplos de alquil- y alquenil-epóxidos adecuados incluyen los de fórmula II:



- en donde R_{alk} es un grupo alquilo o alquenilo sustituido o insustituido. Ciertos epóxidos preferidos de fórmula II comprenden compuestos de alquil-epóxido en donde R_{alk} es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, de modo más preferible desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y en donde el alquilo puede estar insustituido o sustituido ulteriormente con uno o más sustituyentes que incluyen alquilos, alquenilos, alquinilos, arilos, alquilarilos, halógenos, alquilos halogenados, alquenilos halogenados, alquinilos halogenados, arilos halogenados, arilalquilos halogenados, hidroxilos, y restos heteroatómicos. Ejemplos de tales alquil-epóxidos preferidos de fórmula II incluyen n-butil-glicidil-éter, isobutil-glicidil-éter y hexanodiol-diglicidil-éter, así como alquil-epóxidos fluorados y perfluorados. Ciertos alquil-epóxidos más preferidos comprenden hexanodiol-diglicidil-éter.

- Ciertos otros epóxidos preferidos de fórmula II comprenden compuestos de alquenil-epóxido en donde R_{alk} es un grupo alquenilo que tiene desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, de modo más preferible desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y en donde el alquenilo puede estar insustituido o sustituido ulteriormente con uno o más sustituyentes que incluyen alquilos, alquenilos, alquinilos, arilos, alquilarilos, halógenos, alquilos halogenados, alquenilos halogenados, alquinilos halogenados, arilos halogenados, arilalquilos halogenados, hidroxilos, y restos heteroatómicos. Ejemplos de tales alquenil-epóxidos preferidos de fórmula II incluyen alil-glicidil-éter y alquenil-epóxidos fluorados y perfluorados. Alquenil-epóxidos más preferidos incluyen alil-glicidil-éter. En las presentes composiciones puede utilizarse un solo alquil-epóxido o alquenil-epóxido y/o combinaciones de dos o más de los mismos.

- En ciertas otras realizaciones preferidas, el alquil-epóxido para uso como eliminador de ácidos en la presente composición comprende polipropilenglicol-diglicidil-éter. Ejemplos de polipropilenglicol-diglicidil-éter adecuados para uso en la presente invención incluyen el éter disponible comercialmente de SACHEM, Europa.

Adicionalmente, en ciertas realizaciones, el epóxido para uso en la presente invención comprende combinaciones de dos o más sustituyentes aromático, alquilo, y/o alquenilo. Tales epóxidos se designan generalmente como "epóxidos multisustituidos".

- Según ciertas realizaciones preferidas, el estabilizador para uso en la presente invención comprende uno o más compuestos basados en dieno, preferiblemente un terpeno y/o un compuesto basado en terpenos. En ciertas realizaciones, el estabilizador comprende uno o más compuestos basados en dieno de este tipo en combinación con al menos un compuesto de fosfito, y/o al menos un compuesto fenólico y/o al menos un epóxido aromático o un alquil- o alquenil-epóxido. Ejemplos de combinaciones adecuadas de fenoles y epóxidos incluyen estabilizadores que comprenden: tocoferol y alil-glicidil-éter, BHT y glicidil-butil-éter. Ciertas combinaciones particularmente preferidas incluyen estabilizadores que comprenden: tocoferol y alil-glicidil-éter. En ciertas realizaciones, los estabilizadores preferidos comprenden al menos un compuesto basado en dieno en combinación con al menos un compuesto de fosfito.

- Cualquier cantidad relativa adecuada del al menos un compuesto fenólico y el al menos un epóxido aromático o un alquil- o alquenil-epóxido puede utilizarse en los estabilizadores preferidos. Por ejemplo, la ratio en peso de compuesto(s) fenólico(s) a epóxido(s) aromático(s) o alquil-epóxido(s) fluorado(s) puede variar desde aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1. En ciertas realizaciones preferidas, las ratios en peso de compuesto(s) fenólico(s) a epóxido(s) aromático(s) o alquil- o alquenil-epóxido(s), alquil-epóxido(s) multisustituido(s) o alquil-epóxido(s) fluorado(s) es desde aproximadamente 30 a aproximadamente 1, de modo más preferible desde aproximadamente 7 a aproximadamente 1, de modo más preferible desde aproximadamente 2 a aproximadamente 1, y de modo aún más preferible aproximadamente 1:1.

Cualquier cantidad efectiva adecuada de estabilizador puede utilizarse en las composiciones de trifluoroyodometano de la presente invención. Como se utiliza en esta memoria, el término "cantidad estabilizadora efectiva" hace referencia a una cantidad de estabilizador de la presente invención que, cuando se añade a una composición que comprende trifluoroyodometano, da como resultado una composición estabilizada en la cual el trifluoroyodometano

contenido en ella se degrada más lentamente y/o en menor proporción con relación a la composición original, en las mismas condiciones o condiciones similares. En ciertas realizaciones preferidas, una "cantidad estabilizadora efectiva" de estabilizador comprende una cantidad que, cuando se añade a una composición que comprende trifluoroyodometano, da como resultado una composición estabilizada en la cual el trifluoroyodometano contenido en ella se degrada más lentamente y/o en menor proporción con relación a la composición original en las condiciones de al menos uno, o ambos de los tests estándar SAE J1662 (publicado en junio de 1993) y/o ASHRAE 97-1983R. En ciertas realizaciones más preferidas, una "cantidad estabilizadora efectiva" de estabilizador comprende una cantidad que, cuando se añade a una composición que comprende trifluoroyodometano, da como resultado una composición que tiene una estabilidad que es al menos tan satisfactoria como, sino mejor, que la estabilidad de una composición comparable que comprende diclorodifluorometano (R-12) en aceite mineral, en al menos uno de los tests estándar SAE J1662 (publicado en junio de 1993) y/o ASHRAE 97-1983R. Ciertas cantidades efectivas preferidas de estabilizador para uso en la presente invención comprenden desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10, de modo más preferible desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5, de modo aún más preferible desde aproximadamente 0,3 a aproximadamente 4% en peso, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1% en peso basado en el peso total de trifluoroyodometano en la composición de la presente invención.

En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención comprenden adicionalmente un lubricante. En las composiciones de la presente invención puede utilizarse cualquiera de una diversidad de lubricantes convencionales y no convencionales. Un requisito importante para el lubricante es que, cuando se utiliza en un sistema refrigerante, tiene que haber suficiente lubricante que retorne al compresor del sistema a fin de que el compresor esté lubricado. Por tanto, la idoneidad de un lubricante para cualquier sistema dado está determinada en parte por las características refrigerantes/lubricantes y en parte por las características del sistema en el que deba utilizarse. Ejemplos de lubricantes adecuados, que son por regla general los utilizados comúnmente en maquinaria de refrigeración que utiliza o está diseñada para utilizar refrigerantes de hidrofluorocarbonos (HFC), refrigerantes de clorofluorocarbonos y refrigerantes de hidroclorofluorocarbonos, incluyen aceite mineral, aceite de silicona, polialquilbencenos (a los que se hace referencia a veces como PABs), poliol-ésteres (a los que se hace referencia a veces como POEs), polialquilen-glicoles (a los que se hace referencia a veces como PAGs), polialquilen-glicol-ésteres (a los que se hace referencia a veces como PAG-ésteres), polivinil-éteres (a los que se hace referencia a veces como PVEs), poli(alfa-olefinas) (a lo que se hace referencia a veces como PAOs), y aceites halocarbonados, particularmente poli(clorotrifluoroetileno). Un aceite mineral, que comprende aceite parafínico o aceite nafténico, está disponible comercialmente. Aceites minerales disponibles comercialmente incluyen Witco LP 250 (marca comercial registrada) de Witco, Zerol 300 (marca comercial registrada) de Shrieve Chemical, Sunisco 3GS de Witco, y Calumet R015 de Calumet. Lubricantes de polialquilbenceno disponibles comercialmente incluyen Zerol 150 (marca comercial registrada). Ésteres disponibles comercialmente incluyen dipelargonato de neopentilglicol que está disponible como Emery 2917 (marca comercial registrada) y Hatcol 2370 (marca comercial registrada). PAGs disponibles comercialmente incluyen Motorcraft PAG Refrigerant Compressor Oil, disponible de Ford, estando disponibles de Dow productos similares. PAOs disponibles comercialmente incluyen CP-4600 de CPI Engineering. PVEs disponibles comercialmente pueden adquirirse de Idemitsu Kosan. PAG ésteres disponibles comercialmente pueden adquirirse de Chrysler. Otros ésteres útiles incluyen ésteres fosfato, ésteres de ácidos dibásicos y fluoroésteres.

Para sistemas de refrigeración que utilizan o están diseñados para utilizar HFCs, se prefiere generalmente utilizar como lubricantes PAGs, PAG-ésteres, PVEs, y POEs, en particular para sistemas que comprenden refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire (especialmente para acondicionamiento de aire de automóviles) y bombas de calor. Para sistemas de refrigeración que utilizan o están diseñados para utilizar CFCs o HCFCs, se prefiere generalmente utilizar como lubricantes aceite mineral o PAB. En ciertas realizaciones preferidas, los lubricantes de esta invención son compuestos orgánicos que están constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno, con cierta ratio de oxígeno a carbono y se incluyen para proporcionar, en combinación con las cantidades utilizadas, solubilidad y/o miscibilidad efectivas con el fluido refrigerante a fin de asegurar un retorno suficiente del lubricante al compresor. Esta solubilidad o miscibilidad existe preferiblemente a al menos una temperatura comprendida entre aproximadamente 30°C y 70°C.

Los PAGs y PAG-ésteres son muy preferidos en ciertas realizaciones debido a que se utilizan actualmente en aplicaciones particulares tales como sistemas de acondicionamiento de aire móviles para equipo original. Los poliol-ésteres son muy preferidos en ciertas otras realizaciones debido a que se utilizan actualmente en aplicaciones particulares no móviles tales como acondicionamiento de aire y refrigeración residencial, comercial, e industrial. Por supuesto, pueden utilizarse mixturas diferentes de diferentes tipos de lubricantes.

Uso de las Composiciones

Las presentes composiciones tienen utilidad en una extensa gama de aplicaciones. Por ejemplo, se incluyen en la presente invención métodos y composiciones relativos a aplicaciones de transmisión de calor, aplicaciones de agentes espumantes y de soplado, aplicaciones de propelentes, aplicaciones de composiciones pulverizables, aplicaciones de esterilización, y otras, que comprenden las presentes composiciones, preferiblemente composiciones semejantes a azeótropos.

Las composiciones de transmisión de calor de la presente invención son generalmente adaptables para uso en aplicaciones de transmisión de calor, es decir, como medio de calentamiento y/o enfriamiento. Aunque se contempla que las composiciones de la presente invención pueden incluir la presente combinación semejante a azeótropo en combinación con uno o más compuestos o combinaciones de compuestos distintos en cantidades muy variables, por regla general se prefiere que las composiciones de transmisión de calor de la presente invención, con inclusión de composiciones refrigerantes, contengan esencialmente, y en algunas realizaciones estén constituidas por las presentes composiciones semejantes a azeótropos.

Las composiciones de transmisión de calor de la presente invención pueden utilizarse en cualquiera de una gran diversidad de sistemas de refrigeración que incluyen acondicionamiento de aire (con inclusión de sistemas de acondicionamiento de aire tanto estacionarios como móviles), refrigeración, y sistemas de bomba de calor. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención se utilizan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para uso con un refrigerante HFC, tal como, por ejemplo, HFC-134a, o un refrigerante HCFC, tal como, por ejemplo, HCFC-22. Las composiciones preferidas de la presente invención tienden a exhibir muchas de las características deseables de refrigerantes de HFC-134a y otros refrigerantes HFC, que incluyen un GWP que es tan bajo como, o menor que el de los sistemas HFC convencionales, y una capacidad que es sustancialmente similar a o coincide sustancialmente, y preferiblemente es tan alta o mayor que la de dichos refrigerantes. En particular, los solicitantes han reconocido que las presentes composiciones tienden a exhibir potenciales de calentamiento global ("GWPs") relativamente bajos, preferiblemente menores que aproximadamente 1000, de modo más preferible menores que aproximadamente 500, y de modo aún más preferible menores que aproximadamente 150. Adicionalmente, la naturaleza de punto de ebullición relativamente constante de las composiciones de la presente invención hace que las mismas sean aún más deseables que ciertos HFCs convencionales, tales como R-404A o combinaciones de HFC-32, HFC-125 y HFC-134a (a la combinación HFC-32:HFC-125:HFC-134a en una ratio en peso aproximada 23:25:52 se hace referencia como R-407C), para uso como refrigerantes en muchas aplicaciones. Las composiciones de transmisión de calor de la presente invención son particularmente preferidas como sustitutivos para HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-143a, HFC-152a, HFC-22, R-12 y R-500.

En ciertas otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones se utilizan en sistemas de transmisión de calor en general, y particularmente en sistemas de refrigeración, diseñados originalmente para uso con un refrigerante CFC. Composiciones de refrigeración preferidas de la presente invención pueden utilizarse en sistemas de refrigeración que contienen un lubricante utilizado convencionalmente con refrigerantes CFC, tales como aceites minerales, polialquilbencenos, y polialquilen-glicoles, o pueden utilizarse con otros lubricantes utilizados tradicionalmente con refrigerantes HFC. Como se utiliza en esta memoria, el término "sistema de refrigeración" se refiere en general a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de un sistema o aparato de este tipo, que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, congeladores (con inclusión de congeladores que utilizan compresores centrífugos), sistemas de refrigeración de transporte, y sistemas de refrigeración comerciales.

Muchos sistemas de refrigeración existentes están adaptados corrientemente para uso en conexión con refrigerantes existentes, y se cree que las composiciones de la presente invención son adaptables para uso en muchos de tales sistemas, sea con o sin modificación del sistema. En muchas aplicaciones, las composiciones de la presente invención pueden ser ventajosas como sustitutivos en sistemas más pequeños basados corrientemente en ciertos refrigerantes, por ejemplo aquéllos que requieren una pequeña capacidad de refrigeración y por consiguiente dictan una necesidad de desplazamientos del compresor relativamente pequeños. Adicionalmente, en realizaciones en las que se desea utilizar una composición refrigerante de menor capacidad de la presente invención, por razones de eficiencia por ejemplo, para reemplazar un refrigerante de mayor capacidad, tales realizaciones de las presentes composiciones proporcionan una ventaja potencial. Así, en ciertas realizaciones se prefiere utilizar composiciones de la presente invención, particularmente composiciones que comprenden una proporción sustancial de, y en algunas realizaciones que están constituidas esencialmente por las presentes composiciones semejantes a azeótropos, como reemplazamiento de refrigerantes existentes, tales como: HFC-134a; CFC-12; HCFC-22; HFC-152a; combinaciones de pentafluoroetano (HFC-125), trifluoroetano (HFC-143a) y tetrafluoroetano (HFC-134a) (la combinación HFC-125:HFC-143a:HFC-134a en ratio aproximada en peso 44:52:4 se conoce como R-404A); combinaciones de HFC-32, HFC-125 y HFC-134a (la combinación HFC-32:HFC-125:HFC-134a en ratio aproximada en peso 23:25:52 se conoce como R-407C); combinaciones de fluoruro de metileno (HFC-32) y pentafluoroetano (HFC-125) (la combinación HFC-32:HFC-125 en ratio aproximada en peso 50:50 se conoce como R-410A); la combinación de CFC-12 y 1,1-difluoroetano (HFC-152a) (la combinación CFC-12:HFC-152a en una ratio 73,8:26,2 en peso se conoce como R-500); y combinaciones de HFC-125 y HFC-143a (la combinación HFC-125:HFC-143a en ratio aproximada en peso 50:50 se conoce como R-507A). En ciertas realizaciones puede ser también beneficioso utilizar las presentes composiciones en conexión con el reemplazamiento de refrigerantes formados por la combinación HFC-32:HFC-125:HFC-134a en una ratio aproximada 20:40:40 en peso, a la que se hace referencia como R-407A, o en una ratio en peso aproximada 15:15:70, a la que se hace referencia como R-407D. Se cree que las presentes composiciones son adecuadas también como reemplazamientos para las composiciones arriba indicadas en otras aplicaciones, tales como aerosoles, y agentes de soplado.

En ciertas aplicaciones, los refrigerantes de la presente invención permiten potencialmente el uso beneficioso de

compresores de mayor desplazamiento, dando así como resultado una mayor eficiencia energética que otros refrigerantes, tales como HFC-134a. Por esta razón, las composiciones refrigerantes de la presente invención proporcionan la posibilidad de conseguir una ventaja competitiva sobre una base energética para aplicaciones de reemplazamiento de refrigerante.

- 5 Se contempla que las composiciones de la presente invención son también ventajosas (sea en sistemas originales o cuando se utilizan como reemplazamiento para refrigerantes tales como CFC-12, HCFC-22, HFC-134a, HFC-152a, R-500 y R-507A), en frigoríficos utilizados típicamente en conexión con sistemas comerciales de acondicionamiento de aire y de refrigeración. En algunas de tales realizaciones se prefiere incluir en las presentes composiciones desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30% de un supresor suplementario de la inflamabilidad, y en
10 ciertos casos más preferiblemente 0,5% a aproximadamente 15% en peso y de modo aún más preferible desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% basado en peso. A este respecto debe indicarse que los componentes CF_3I y transHFO-1234 de las presentes composiciones pueden actuar en ciertas realizaciones como supresores de la inflamabilidad con respecto a otros componentes de la composición. Por ejemplo, se cree que CF_3I funciona para suprimir la inflamabilidad de transHFO-1234ze. En casos en que se incluyen en la composición otros
15 componentes más inflamables, transHFO-1234-ze y CF_3I pueden funcionar cada uno para suprimir la inflamabilidad de dicho otro componente. Así, se hará referencia a veces en esta memoria a los componentes distintos de transHFO-1234-ze y CF_3I que tienen funcionalidad supresora de la inflamabilidad en la composición como supresor suplementario de la inflamabilidad. Análogamente, los solicitantes han llegado a apreciar que el componente CF_3I de las presentes composiciones puede actuar en ciertas realizaciones como lubricante, y por ello se hará referencia a veces en esta memoria a los componentes distintos de CF_3I que tienen funcionalidad de lubricación como
20 lubricantes suplementarios.

En ciertas realizaciones, pueden incluirse en las composiciones de transmisión de calor de la presente invención co-refrigerantes, que incluyen por ejemplo HFCs, HCFCs y CFCs, con inclusión de uno o más de los siguientes, y que incluyen cualquiera y la totalidad de los isómeros de los mismos:

- 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
 CO_2 .

- 40 La cantidad relativa de cualquiera de los componentes arriba indicados, así como cualesquiera componentes adicionales que pueden incluirse en las presentes composiciones, pueden incorporarse en la presente composición en cantidades que dependen de la aplicación particular para la composición, y se considera que la totalidad de dichas cantidades relativas están dentro del alcance de esta invención. En las realizaciones que se refieren a composiciones semejantes a azeótropos, pueden añadirse los compuestos adicionales con tal que tales componentes no anulen la naturaleza semejante a azeótropo del transHFO-1234 y CF_3I descritos en esta memoria.

- 45 Los presentes métodos, sistemas y composiciones son adaptables por tanto para uso en conexión con sistemas y dispositivos de acondicionamiento del aire de automóviles, sistemas y dispositivos de refrigeración comerciales, frigoríficos (con inclusión de sistemas que utilizan compresores centrífugos), refrigeradores y congeladores residenciales, sistemas generales de acondicionamiento de aire, y bombas de calor.

- 50 Cualquiera de una gran diversidad de métodos para introducción de las presentes composiciones refrigerantes en un sistema de refrigeración puede utilizarse en la presente invención. Por ejemplo, un método comprende unir un recipiente del refrigerante al lado de baja presión de un sistema de refrigeración y poner en marcha el compresor del sistema de refrigeración para introducir el refrigerante en el sistema. En tales realizaciones, el recipiente del

refrigerante puede encontrarse en una balanza de tal modo que pueda monitorizarse la cantidad de composición refrigerante que entra en el sistema. Cuando se ha introducido en el sistema una cantidad deseada de la composición refrigerante, se interrumpe la carga. Alternativamente, está disponible en el comercio una extensa gama de instrumentos de carga, conocidos por los expertos en la técnica. Según ello, teniendo en cuenta la descripción anterior, los expertos en la técnica podrán introducir fácilmente las composiciones refrigerantes de la presente invención en sistemas de refrigeración según la presente invención sin experimentación excesiva.

Según otras realizaciones, la presente invención proporciona sistemas de refrigeración que comprenden un refrigerante de la presente invención y métodos de producción de calentamiento o enfriamiento por transmisión de calor sensible y/o condensación y/o evaporación de una composición de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos para enfriamiento, que incluyen enfriamiento de otro fluido directa o indirectamente o de un cuerpo directa o indirectamente, comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición semejante a un azeótropo de la presente invención y evaporar después de ello dicha composición refrigerante en la proximidad del fluido o cuerpo a enfriar. Como se utiliza en esta memoria, el término "cuerpo" tiene por objeto hacer referencia no sólo a objetos inanimados sino también a un tejido vivo, con inclusión de tejido animal en general y tejido humano en particular. Por ejemplo, ciertos aspectos de la presente invención implican la aplicación de la presente composición a tejido humano para uno o más propósitos terapéuticos, tales como una técnica de analgesia, como un anestésico preparatorio, o como parte de una terapia que implica reducción de la temperatura del cuerpo a tratar. En ciertas realizaciones, la aplicación al cuerpo comprende proporcionar las presentes composiciones en forma líquida a presión, preferiblemente en un recipiente presurizado que tenga una válvula de descarga y/o tobera de una sola vía, y liberar el líquido del recipiente presurizado por pulverización o aplicación de otro modo de la composición al cuerpo. A medida que el líquido se evapora de la superficie que se pulveriza, la superficie se enfría.

Ciertos métodos preferidos para calentamiento de un fluido o cuerpo comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición semejante a azeótropo de la presente invención en la proximidad del fluido o cuerpo a calentar y evaporar después de ello dicha composición refrigerante. Teniendo en cuenta la presente descripción, los expertos en la técnica podrán calentar y enfriar fácilmente los artículos según la presente invención sin experimentación excesiva.

Los solicitantes han encontrado que en los sistemas de la presente invención muchos de los parámetros importantes de eficiencia del sistema de refrigeración están relativamente próximos a los parámetros para R-134A. Dado que muchos sistemas de refrigeración existentes han sido diseñados para R-134A, o para otros refrigerantes con propiedades similares a R-134A, los expertos en la técnica apreciarán la ventaja sustancial de un refrigerante de GWP bajo y/o un refrigerante con bajo potencial de agotamiento del ozono que puede utilizarse como reemplazamiento para R-134A o refrigerantes similares con modificaciones relativamente mínimas del sistema. Se contempla que en ciertas realizaciones, la presente invención proporciona métodos de readaptación que comprenden reemplazar el refrigerante en un sistema existente con una composición de la presente invención, sin modificación sustancial del sistema. En ciertas realizaciones preferidas, el paso de reemplazamiento es un reemplazamiento directo, en el sentido de que no se requiere rediseño sustancial alguno del sistema y ninguna parte importante del equipo precisa ser reemplazada a fin de acomodar el refrigerante de la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden un reemplazamiento directo en el cual la capacidad del sistema es al menos aproximadamente 70%, con preferencia al menos aproximadamente 85%, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 90% de la capacidad del sistema antes del reemplazamiento. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden un reemplazamiento directo en el cual la presión de aspiración y/o la presión de descarga del sistema, y aún más preferiblemente ambas, es/son al menos aproximadamente 70%, de modo más preferible al menos aproximadamente 90% y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 95% de la capacidad del sistema antes del reemplazamiento. En ciertas realizaciones preferidas, los métodos comprenden un reemplazamiento directo en el cual el flujo másico del sistema es al menos aproximadamente 80%, y de modo aún más preferible al menos 90% de la capacidad del sistema antes del reemplazamiento.

En otra realización, las composiciones semejantes a azeótropos de esta invención pueden utilizarse como propelentes en composiciones pulverizables, sea solas o en combinación con propelentes conocidos. La composición propelente comprende, de modo más preferible está constituida esencialmente por, y de modo aún más preferible está constituida por las composiciones semejantes a azeótropos de la invención. El ingrediente activo a pulverizar junto con ingredientes inertes, disolventes, y otros materiales puede estar presente también en la mixtura pulverizable. Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol. Materiales activos adecuados para ser pulverizados incluyen, sin limitación, materiales cosméticos tales como desodorantes, perfumes, pulverizaciones capilares, disolventes de limpieza, y lubricantes, así como agentes pulimentadores y materiales medicinales tales como antiasmáticos y medicamentos. El término materiales medicinales se utiliza en esta memoria en su sentido más amplio para incluir cualquiera y la totalidad de los materiales que son, o al menos se cree que son, efectivas en conexión con tratamientos terapéuticos, diagnósticos, de alivio del dolor, y similares, y como tales podrían incluirse por ejemplo fármacos y sustancias biológicamente activas.

Otra realización adicional de la presente invención se refiere a un agente de soplado que comprende una o más composiciones azeotrópicas de la invención. En general, el agente de soplado puede incluir las composiciones

semejantes a azeótropos de la presente invención en cantidades ampliamente variables. No obstante, se prefiere en general que los agentes de soplado comprendan las presentes composiciones semejantes a azeótropos en cantidades de al menos aproximadamente 5% en peso, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 15% en peso, del agente de soplado. En ciertas realizaciones preferidas, el agente de soplado comprende al menos

5 aproximadamente 50% en peso de las presentes composiciones semejantes a azeótropos, y en ciertas realizaciones el agente de soplado está constituido esencialmente por la presente composición semejante a azeótropo. En ciertas realizaciones preferidas, el agente de soplado incluye, además de las presentes composiciones, uno o más co-agentes de soplado, cargas, modificadores de la presión de vapor, supresores de llama y estabilizadores.

En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones transformables en espuma. Las composiciones transformables en espuma de la presente invención incluyen generalmente uno o más componentes capaces de formar espuma que tiene una estructura generalmente alveolar y un agente de soplado según la presente invención. En ciertas realizaciones, los uno o más componentes comprende(n) una composición termoendurecible capaz de formar espuma y/o composiciones susceptibles de transformación en espuma. Ejemplos de composiciones termoendurecibles incluyen composiciones de espuma de poliuretano y poliisocianurato, así como composiciones de espumas fenólicas. En tales realizaciones de espuma termoendurecible, una o más de las presentes composiciones se incluyen como parte de un agente de soplado en una composición susceptible de transformación en espuma, o como parte de una composición susceptible de transformación en espuma de dos o más partes, que incluye preferiblemente uno o más de los componentes capaces de reaccionar y/o formar espuma en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura alveolar. En ciertas otras realizaciones, los uno o más componentes comprende(n) materiales termoplásticos, particularmente polímeros y/o resinas termoplásticos(as). Ejemplos de componentes termoplásticos de espuma incluyen poliolefinas, tales como poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP) y poli(tereftalato de etileno) (PET), y espumas formadas a partir de ellos, preferiblemente espumas de baja densidad. En ciertas realizaciones, la composición termoplástica susceptible de transformación en espuma es una composición extrudible.

Se apreciará por los expertos en la técnica, teniendo en cuenta especialmente la descripción contenida en esta memoria, que el orden y el modo en que se forma y/o se añade el agente de soplado de la presente invención a la composición susceptible de transformación en espuma no afecta generalmente a la operatividad de la presente invención. Por ejemplo, en el caso de las espumas extrudibles, es posible que los diversos componentes del agente de soplado, e incluso los componentes de la presente composición, no se mezclen con anterioridad a la introducción en el equipo de extrusión, o incluso que los componentes no se añadan al mismo punto en el equipo de extrusión. Así, en ciertas realizaciones puede ser deseable introducir uno o más componentes del agente de soplado en una primera localización en el extrusor, que se encuentra aguas arriba del lugar de adición de uno o más componentes adicionales del agente de soplado, con la expectativa de que los componentes lleguen a unirse en el extrusor y/o actúen de modo más efectiva de este modo. Sin embargo, en ciertas realizaciones, dos o más componentes del agente de soplado se combinan previamente y se introducen juntos en la composición susceptible de transformación en espuma, sea directamente o como parte de una premixtura que se añade luego adicionalmente a otras partes de la composición susceptible de transformación en espuma.

La invención se refiere también a una espuma, y preferiblemente espuma de celdillas cerradas, preparada a partir de la formación de espuma de polímero que contiene una composición de la invención, preferiblemente como parte de un agente de soplado.

En ciertas realizaciones preferidas, pueden incorporarse también agentes dispersantes, estabilizadores de celdillas, agentes tensioactivos y otros aditivos en las composiciones de agente de soplado de la presente invención. Los agentes tensioactivos se añaden opcional pero preferiblemente para servir como estabilizadores de las celdillas. Algunos materiales representativos son vendidos bajo los nombres DC-193, B-8404 y L-5340 que son, por regla general, copolímeros de bloques polisiloxano-polioxilquileno tales como los descritos en las Patentes U.S. Núms. 2.834.748, 2.917.480, y 2.846.458. Otros aditivos opcionales para la mixtura del agente de soplado pueden incluir retardantes o supresores de la llama tales como tri(2-cloroetil)fosfato, tri(2-cloropropil)fosfato, tri(2,3-dibromopropil)-fosfato, tri(1,3-dicloropropil)-fosfato, fosfato diamónico, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, y poli(cloruro de vinilo).

Cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en "Polyurethanes Chemistry y Technology," volúmenes I y II, Saunders y Frisch, 1962, John Wiley y Sons, Nueva York, NY, puede utilizarse o adaptarse para uso según las realizaciones de espuma de la presente invención.

Otros usos de las presentes composiciones semejantes a azeótropos incluyen uso como disolventes, y agentes de limpieza. Los expertos en la técnica podrán adaptar fácilmente las presentes composiciones para uso en tales aplicaciones sin experimentación excesiva.

Ejemplo

La invención se ilustra adicionalmente en el ejemplo que sigue, que pretende ser ilustrativo, pero no limitante en modo alguno.

Ejemplo 1

Se utiliza un ebulliómetro constituido por un tubo con camisa de vacío y provisto de un condensador en cabeza que está equipado adicionalmente con un Termómetro de Cuarzo K96S4771. Se cargan en el ebulliómetro aproximadamente 35 g de CF₃I, y se añade luego HFO-1234ze en incrementos pequeños medidos. Se observa disminución de la temperatura cuando se añade HFO-1234ze, a CF₃I, indicando que se forma un azeótropo binario de punto de ebullición mínimo. Desde una cantidad mayor que aproximadamente 0 a aproximadamente 43% en peso de HFO-1234ze, el punto de ebullición de la composición cambia aproximadamente en 2°C o menos. Las mezclas binarias que se muestran en la Tabla 1 se estudiaron y el punto de ebullición de las composiciones cambiaba aproximadamente en 2°C o menos. Las composiciones exhiben propiedades azeotrópicas y/o semejantes a azeótropos a lo largo de este intervalo.

Tabla 1

Composiciones de HFO-1234/ CF₃I a 14,42 psia (99,42 kPa)

% p. HFO-1234	% p. CF ₃ I	Temperatura (°C)
0,00	100,00	-22,008
0,56	99,44	-22,085
5,13	94,87	-23,344
9,27	90,73	-23,730
14,26	85,74	-24,175
17,95	82,05	-24,300
23,12	76,88	-24,377
27,55	72,45	-24,339
32,11	67,89	-24,184
35,93	64,07	-24,020
38,96	61,04	-23,875
39,18	60,82	-23,836
42,43	57,57	-23,740

REIVINDICACIONES

1. Una composición semejante a azeótropo que comprende transHFO-1234ze y CF₃I.
2. La composición semejante a azeótropo de la reivindicación 1 constituida esencialmente por transHFO-1234ze y CF₃I.
- 5 3. La composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones anterior, constituida esencialmente por una cantidad que va desde mayor que 0 a 85 por ciento en peso de transHFO-1234ze y desde 15 a menos de 100 por ciento en peso de CF₃I.
4. La composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, constituida esencialmente por 1 a 40 por ciento en peso de transHFO-1234ze y 60 a 99 por ciento en peso de CF₃I.
- 10 5. La composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que está constituida esencialmente por 5 a 35 por ciento en peso de transHFO-1234ze y 65 a 95 por ciento en peso de CF₃I.
6. La composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un punto de aproximadamente ebullición que va desde -25°C a -21°C a una presión de aproximadamente 14,42 psia (99,42 kPa).
- 15 7. Una composición que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores y al menos un adyuvante seleccionado del grupo constituido por lubricantes, compatibilizadores, agentes tensioactivos, supresores de la llama, agentes solubilizantes, agentes dispersantes, estabilizadores de celdillas, cosméticos, agentes pulimentadores, medicamentos, limpiadores, agentes resistentes al fuego, colorantes, esterilizadores químicos, estabilizadores, polioles, componentes de premezclas de polioles y combinaciones de dos o más de éstos.
- 20 8. La composición de la reivindicación 7, en donde el adyuvante es un estabilizador, en donde el estabilizador está presente en una cantidad efectiva como estabilizador, y en donde el estabilizador se selecciona del grupo constituido por compuestos basados en dienos, fosfatos, compuestos fenólicos y epóxidos, y combinaciones de dos o más de los mismos.
9. La composición de la reivindicación 8, en donde dicho estabilizador está presente en una cantidad que va desde 0,001 a 10 por ciento en peso basada en el peso total de estabilizador y yodocarbono en la composición.
- 25 10. Una composición de transmisión de calor que comprende una composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
11. Una composición de transmisión de calor según la reivindicación 10, en donde esta composición comprende adicionalmente al menos un adyuvante, y en donde dicho adyuvante comprende al menos un lubricante.
- 30 12. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 11 en donde dicho lubricante se selecciona del grupo constituido por aceite mineral, aceite de silicona, polialquilbencenos (PABs), poliol-ésteres (POEs), polialquilenglicoles (PAGs), polialquilenglicol-ésteres (PAG-ésteres), polivinil-ésteres (PVEs), poli(alfaolefinas) (PAOs), y combinaciones de éstos.
13. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 10, que comprende adicionalmente desde 0,5 a 5 por ciento en peso de al menos un compatibilizador.
- 35 14. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en donde dicho o dichos lubricantes juntos están presentes en una cantidad de 5 a 50 por ciento en peso de la composición de transmisión de calor.
15. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 10 que comprende uno o más supresores de la llama.
- 40 16. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 15 en donde dichos uno o más supresores de la llama juntos están presentes en una cantidad que va desde 0,5 por ciento a 30 por ciento en peso de la composición de transmisión de calor.
17. Una composición de transmisión de calor según la reivindicación 10, en donde esta composición comprende al menos 50 por ciento en peso de la composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 45 18. La composición de transmisión de calor de la reivindicación 10, que comprende adicionalmente uno o más co-refrigerantes seleccionados del grupo constituido por CFC-11, CFC-12, HFC-32, HFC-125, HFC-134, HFC-134a, HFC-152a, HFC-227ea, HFC-236fa, HFC-245fa, HFC-365mfc, agua y CO₂.
19. Un refrigerante que comprende la composición de transmisión de calor de la reivindicación 17.
20. Un sistema de refrigeración que comprende una composición de transmisión de calor de la reivindicación 17.

21. Un sistema de refrigeración de la reivindicación 20 seleccionado del grupo constituido por sistemas de acondicionamiento de aire para automóviles, sistemas de acondicionamiento de aire residenciales, sistemas de acondicionamiento de aire comerciales, sistemas de refrigeración residenciales, sistemas congeladores residenciales, sistemas de frigoríficos comerciales, sistemas congeladores comerciales, sistemas enfriadores de acondicionamiento de aire, sistemas enfriadores de refrigeración, sistemas de bomba de calor, y combinaciones de dos o más de estos.
22. Un agente de soplado que comprende una composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
23. Un agente de soplado según la reivindicación 22, en donde este agente de soplado comprende al menos 5 por ciento en peso de la composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
24. Una combinación susceptible de transformación en espuma que comprende uno o más componentes capaces de formar espuma y la composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
25. La composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 24 en donde dichos uno o más componentes capaces de formar espuma comprenden uno o más componentes capaces de formar espuma seleccionados del grupo constituido por espumas termoplásticas, espumas de poliestireno, espumas de polietileno, espumas de polietileno de baja densidad, espumas termoplásticas extrudidas, espumas de poliuretano, espumas de poliisocianurato.
26. Una espuma formada a partir de la composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 25.
27. Una espuma según la reivindicación 26, en donde la espuma es una espuma de celdillas cerradas.
28. Un método de reemplazamiento de un refrigerante existente contenido en un sistema refrigerante que comprende retirar al menos una porción de dicho refrigerante existente de dicho sistema y reemplazar al menos una porción de dicho refrigerante existente por introducción en dicho sistema de una composición refrigerante que comprende la composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
29. El método de la reivindicación 28, en donde dicho refrigerante existente se selecciona del grupo constituido por HFC-134a, R-12, HFC-143a, HFC-125, HFC-32, R-500, HFC-152a, y HFC- 22 y combinaciones de éstos.
30. El método de la reivindicación 29, en donde dicho refrigerante existente comprende al menos un primer compresor que tiene un primer desplazamiento y que comprende adicionalmente el paso de retirar dicho primer compresor del sistema e insertar en dicho sistema al menos un segundo compresor que tiene un desplazamiento mayor que dicho primer compresor.
31. El método de la reivindicación 30 en donde la capacidad del sistema después de dicho paso de reemplazamiento es al menos 90 por ciento de la capacidad del sistema antes de dicho paso de retirada.
32. El método de la reivindicación 28, en donde dicho refrigerante según la reivindicación 1 tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 1000.
33. Una composición susceptible de pulverización que comprende un material a pulverizar y un propelente que comprende una composición semejante a azeótropo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
34. Un método de esterilización de un artículo que comprende poner en contacto dicho artículo con una composición que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
35. Un método de calentamiento o enfriamiento de un artículo que comprende condensar una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y evaporar después de ello dicha composición en la proximidad del artículo a calentar o enfriar.