

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 405**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04** (2006.01)

**F25B 1/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2003** **E 16204715 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020** **EP 3170880**

54 Título: **Uso de composiciones que comprenden HFO-1234ze o HFO-1234yf como composición refrigerante**

30 Prioridad:

**25.10.2002 US 421263 P**  
**25.10.2002 US 421435 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.11.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SINGH, RAJIV, R;**  
**PHAM, HANG, T;**  
**WILSON, DAVID, P y**  
**THOMAS, RAYMOND, H**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 794 405 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 HFO-1234ze o HFO-1234yf como composición refrigerante

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere al uso, como composición refrigerante, de una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), y un lubricante seleccionado de ésteres de poliol y polialquilenglicoles.

Antecedentes de la invención

10 Los fluidos a base de fluorocarbonos han encontrado uso muy extendido en muchas aplicaciones comerciales e industriales. Por ejemplo, fluidos a base de fluorocarbonos se usan frecuentemente como fluido de trabajo en sistemas tales como acondicionamiento de aire, bombas de calor y aplicaciones de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor es uno de los métodos típicos usados más habitualmente para lograr el enfriamiento o calentamiento en un sistema de refrigeración. El ciclo de compresión de vapor implica usualmente el cambio de fase del refrigerante desde la fase líquida a la fase vapor por absorción de calor a una presión relativamente baja, y después desde la fase vapor a la fase líquida por extracción de calor a una presión y temperatura relativamente bajas, comprimiendo el vapor a una presión relativamente elevada, condensando el vapor hasta la fase líquida por extracción de calor a esta presión y temperatura relativamente elevadas, y reduciendo finalmente la presión para iniciar de nuevo el ciclo.

Mientras que el fin principal de la refrigeración consiste en eliminar calor de un objeto u otro fluido a una temperatura relativamente baja, la finalidad principal de una bomba de calor es añadir calor a una temperatura mayor con respecto al entorno.

20 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 derivados de clorofluorometano y clorofluoroetano, han ganado un uso muy extendido como refrigerantes en aplicaciones que incluyen el acondicionamiento del aire y aplicaciones de bomba de calor debido a su combinación única de propiedades químicas y físicas. Muchos de los refrigerantes usados comúnmente en sistemas de compresión de vapor son fluidos de un solo componente o mezclas azeotrópicas.

30 En años recientes ha aumentado la preocupación sobre el daño potencial a la atmósfera de la tierra y al clima, y determinados compuestos a base de cloro se han identificado como particularmente problemáticos a este respecto. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como clorofluorocarbonos (CFCs), hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) y similares) como refrigerantes en sistemas de acondicionamiento de aire y de refrigeración se ha visto desfavorecido debido a las propiedades de agotamiento del ozono asociadas con muchos de tales compuestos. Así, ha existido una necesidad creciente de nuevos compuestos y composiciones de fluorocarbonos e hidrofluorocarbonos que ofrezcan alternativas para aplicaciones de refrigeración y de bomba de calor. Por ejemplo, se ha vuelto deseable retroajustar sistemas de refrigeración que contienen cloro sustituyendo refrigerantes que contienen cloro por compuestos refrigerantes que no contienen cloro, que no agotarán la capa de ozono, tales como hidrofluorocarbonos (HFCs).

Sin embargo, generalmente se considera importante que cualquier refrigerante sustituto potencial también debe poseer esas propiedades presentes en muchos de los fluidos más ampliamente usados, tales como excelentes propiedades de transferencia de calor, estabilidad química, baja o nula toxicidad, no inflamabilidad y compatibilidad con lubricantes, entre otras.

40 Los solicitantes han llegado a apreciar que la compatibilidad con lubricantes es de particular importancia en muchas aplicaciones. Más particularmente, es altamente deseable que los fluidos de refrigeración sean compatibles con el lubricante usado en la unidad compresora, usada en la mayoría de los sistemas de refrigeración. Desafortunadamente, muchos fluidos de refrigeración que no contienen cloro, incluidos los HFCs, son relativamente insolubles y/o inmiscibles en los tipos de lubricantes usados tradicionalmente con CFCs y HCFCs, incluyendo, por ejemplo, aceites minerales, alquilbencenos o poli(alfa-olefinas). Para que una combinación fluida de refrigeración-lubricante funcione a un nivel deseable de eficiencia dentro de un sistema de refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire y/o bomba de calor, el lubricante debe ser suficientemente soluble en el líquido de refrigeración en un amplio intervalo de temperaturas de operación. Dicha solubilidad reduce la viscosidad del lubricante y le permite fluir más fácilmente por todo el sistema. En ausencia de tal solubilidad, los lubricantes tienden a alojarse en las bobinas del evaporador del sistema de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor, así como en otras partes del sistema, y reducen de este modo la eficiencia del sistema.

Con respecto a la eficiencia en el uso, es importante tener en cuenta que una pérdida en el rendimiento termodinámico del refrigerante o la eficiencia energética puede tener impactos ambientales secundarios a través del aumento del uso de combustibles fósiles que surge de una mayor demanda de energía eléctrica.

Además, generalmente se considera deseable que los sustitutos de refrigerantes CFC sean eficaces sin cambios importantes de ingeniería con respecto a la tecnología de compresión de vapor convencional que se usa actualmente con refrigerantes CFC.

La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Esto es, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluyendo particularmente en aplicaciones de transferencia de calor, usar composiciones que no sean inflamables. Así, frecuentemente es beneficioso usar en tales composiciones compuestos que no sean inflamables. Tal como se usa aquí, la expresión "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones que se determina que son no inflamables según se determina de acuerdo con la norma ASTM E-681, de fecha 2002. Desgraciadamente, muchos HFCs que pudieran ser de otro modo deseables para ser usados en composiciones refrigerantes no son no inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son cada uno inflamables, y por lo tanto no son viables para uso en muchas aplicaciones.

Los fluoroalquenos superiores, es decir, alquenos sustituidos con flúor que tienen al menos cinco átomos de carbono, han sido sugeridos para uso como refrigerantes. La patente U.S. nº 4.788.352 – Smutny se refiere a la producción de compuestos fluorados de  $C_5$  a  $C_8$  que tienen al menos cierto grado de insaturación. La patente de Smutny identifica tales olefinas superiores que se sabe que tienen utilidad como refrigerantes, plaguicidas, fluidos dieléctricos, fluidos de transferencia de calor, disolventes y compuestos intermedios en diversas reacciones químicas (véase la columna 1, líneas 11-22).

Mientras que las olefinas fluoradas descritas en Smutny pueden tener un cierto nivel de eficacia en aplicaciones de transferencia de calor, se cree que tales compuestos pueden tener también ciertas desventajas. Por ejemplo, algunos de estos compuestos pueden tender a atacar sustratos, particularmente plásticos de uso general tales como resinas acrílicas y resinas ABS. Además, los compuestos olefínicos superiores descritos en Smutny también pueden ser indeseables en determinadas aplicaciones, debido al nivel potencial de toxicidad de tales compuestos que puede surgir como resultado de la actividad plaguicida señalada en Smutny. También, tales compuestos pueden tener un punto de ebullición que es demasiado elevado para hacerlos útiles como un refrigerante en determinadas aplicaciones.

Los derivados de bromofluorometano y bromoclorofluorometano, particularmente bromotrifluorometano (Halon 1301) y bromoclorodifluorometano (Halon 1211), han ganado un uso muy extendido como agentes para la extinción de incendios en zonas cerradas tales como cabinas de aviones y salas de ordenadores. Sin embargo, el uso de diversos halones está siendo eliminado gradualmente debido a su elevado agotamiento del ozono. Además, dado que los halones se usan frecuentemente en zonas en las que están presentes seres humanos, los sustitutos adecuados deben ser también seguros para los seres humanos a concentraciones necesarias para suprimir o extinguir el fuego.

El documento JP 4 110388 A describe un fluido de transferencia de calor para bombas de calor y motores de calor, que comprende un compuesto orgánico representado por la fórmula molecular  $C_3H_mF_n$ , en la que 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.

El documento RU 2 073 058 C1 describe una mezcla de trabajo segura para el ozono para sistemas de refrigeración que contiene tetrafluoroetano, un hidrocarburo de propilo fluorado insaturado que tiene la fórmula  $C_3F_nH_{(6-n)}$ , en la que n es de 1 a 6, y un hidrocarburo.

Los solicitantes han llegado así a apreciar una necesidad de composiciones que sean potencialmente útiles en los sistemas y métodos de calentamiento y enfriamiento por compresión de vapor, al tiempo que evitan una o más de las desventajas señaladas anteriormente.

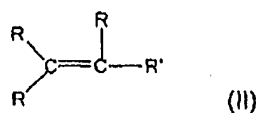
## Sumario

Los solicitantes han encontrado que la necesidad señalada anteriormente, y otras necesidades, pueden satisfacerse mediante el uso, como composición refrigerante, de una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), y un lubricante seleccionado de ésteres de poliol y polialquilenglicoles.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

### LAS COMPOSICIONES

Las composiciones descritas aquí pueden incluir compuestos de Fórmula II a continuación:



en la que cada R es independientemente Cl, F, Br, I o H

R' es  $(CR_2)_nY$ ,

Y es  $\text{CRF}_2$

y n es 0 1.

En ejemplos muy preferidos, Y es  $\text{CF}_3$ , n es 0, y al menos uno de los Rs restantes es F.

Los compuestos de la Fórmula II identificada anteriormente son generalmente eficaces y exhiben utilidad en composiciones refrigerantes. Sin embargo, los solicitantes han encontrado sorprendente e inesperadamente que algunos de los compuestos que tienen una estructura según las fórmulas descritas anteriormente muestran un nivel bajo muy deseable de toxicidad en comparación con otros de tales compuestos. Como se puede apreciar fácilmente, este descubrimiento es de ventaja y beneficio potencialmente enormes para la formulación de composiciones refrigerantes. Más particularmente, los solicitantes creen que un nivel de toxicidad relativamente bajo está asociado con compuestos de Fórmula II, preferiblemente en la que Y es  $\text{CF}_3$ , en la que al menos un R en el carbono terminal insaturado es H, y al menos uno de los R restantes es F. Los solicitantes creen también que todos los isómeros estructurales, geométricos y estereoisómeros de tales compuestos son eficaces y de una toxicidad beneficiosamente baja.

En ejemplos muy preferidos, especialmente aquellos que comprenden los compuestos de baja toxicidad descritos anteriormente, n es cero. De este modo, las composiciones descritas aquí pueden comprender uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en tetrafluoropropenos (HFO-1234), pentafluoropropenos (HFO-1225) y combinaciones de estos.

Los compuestos para uso en la presente invención son 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze); 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), y todos y cada uno de los estereoisómeros de cada uno de estos. El solicitante ha descubierto que tales compuestos tienen un nivel de toxicidad aguda muy bajo, según se mide mediante la exposición por inhalación a ratones y ratas. Por otro lado, los solicitantes han encontrado que un grado relativamente alto de toxicidad puede estar asociado con ciertos compuestos, a saber, aquellos compuestos que tienen más de un F en el carbono insaturado terminal, o que no tienen al menos un H en el carbono insaturado terminal. Por ejemplo, los solicitantes han descubierto que 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc) exhibe un grado de toxicidad inaceptablemente alto, según se mide mediante la exposición por inhalación a ratones y ratas.

HFO-1225 y HFO-1234 son materiales conocidos, y figuran en las bases de datos de Chemical Abstracts. HFO-1225 está disponible comercialmente, por ejemplo de Syntex Chemical Co. Además, en la bibliografía de patentes se describen generalmente métodos para producir fluorooalquenos. Por ejemplo, la producción de fluoropropenos tales como  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  mediante fluoración catalítica en fase de vapor de diversos compuestos de  $\text{C}_3$  saturados e insaturados que contienen halógeno se describe en las patentes U.S. nºs 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786. La patente U.S. nº 5.532.419 describe un procedimiento catalítico en fase de vapor para la preparación de fluorooalqueno usando un cloro- o bromo-halofluorocarbono y HF. El documento EP 974.571 describe la preparación de 1,1,1,3,3-tetrafluoropropeno poniendo en contacto 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en la fase de vapor con un catalizador a base de cromo a temperatura elevada, o en el fase líquida con una disolución alcohólica de KOH, NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Además, los métodos para producir los compuestos descritos aquí se describen generalmente en relación con la Solicitud de Patente de los Estados Unidos presentada al mismo tiempo que la presente, titulada "Procedimiento para Producir Fluoropropenos" con número de expediente de agente (H0003789 (26267)).

Se cree que las composiciones descritas aquí poseen propiedades que son ventajosas por un cierto número de razones importantes. Por ejemplo, se cree, basado al menos en parte en un modelo matemático, que las fluoro-olefinas para uso en la presente invención no tendrán ningún efecto negativo sustancial sobre la química de la atmósfera, siendo contribuyentes despreciables al agotamiento del ozono en comparación con algunas otras especies halogenadas. Las composiciones preferidas para uso en la presente invención tienen, de este modo, la ventaja de no contribuir sustancialmente al agotamiento del ozono. Las composiciones preferidas para uso en la presente invención tampoco contribuyen sustancialmente al calentamiento global en comparación con muchos de los hidrofluoroalcanos actualmente en uso.

Preferiblemente, las composiciones para uso en la presente invención tienen un potencial de calentamiento global (GWP) no mayor que 150, más preferiblemente no mayor que 100, e incluso más preferiblemente no mayor que 75. Tal como se usa aquí, el "GWP" se mide con relación al de dióxido de carbono y a lo largo de un horizonte en el tiempo de 100 años, como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

Las composiciones para uso en la presente invención también tienen preferiblemente un potencial de agotamiento del ozono (ODP) no mayor que 0,05, más preferiblemente no mayor que 0,02, e incluso más preferiblemente de alrededor de cero. Tal como se usa aquí, "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

## COMPOSICIONES DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Aunque se contempla que las composiciones para uso en la presente invención pueden incluir HFO-1234ze o HFO-1234yf en cantidades que oscilan ampliamente, en general se prefiere que las composiciones refrigerantes para uso

en la presente invención comprendan HFO-1234ze o HFO-1234yf, en una cantidad que es al menos alrededor de 50% en peso, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 70% en peso, de la composición.

Las composiciones para uso en la presente invención pueden incluir otros componentes con el fin de mejorar o proporcionar cierta funcionalidad a la composición, o en algunos casos para reducir el coste de la composición. Por ejemplo, las composiciones refrigerantes para uso en la presente invención, especialmente las usadas en sistemas de compresión de vapor, incluyen un lubricante, generalmente en cantidades de alrededor de 30 a alrededor de 50 por ciento en peso de la composición. Además, las composiciones para uso en la presente invención también pueden incluir un compatibilizador, tal como propano, con el fin de ayudar a la compatibilidad y/o solubilidad del lubricante. Tales compatibilizadores, que incluyen propano, butanos y pentanos, están presentes preferiblemente en cantidades de alrededor de 0,5 a alrededor de 5 por ciento en peso de la composición. También se pueden añadir combinaciones de tensioactivos y agentes solubilizantes a las composiciones para uso en la presente invención, para ayudar a la solubilidad en aceite, como se describe en la patente U.S. nº 6.516.837. Los lubricantes de refrigeración usados comúnmente, tales como los ésteres de poliol (POEs) y los polialquilenglicoles (PAGs), que se usan en maquinaria de refrigeración con refrigerantes de hidrofluorocarbono (HFC), se usan con las composiciones refrigerantes para uso en la presente invención.

## MÉTODOS Y SISTEMAS

Las composiciones para uso en la presente invención son 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 sistemas de refrigeración, acondicionamiento de aire y bomba de calor.

## MÉTODOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Los métodos preferidos de transferencia de calor descritos aquí generalmente comprenden proporcionar una composición para uso en la presente invención y hacer que el calor se transfiera hacia o desde la composición, cambiando la fase de la composición. Por ejemplo, los métodos descritos aquí proporcionan enfriamiento al absorber calor de un fluido o artículo, preferiblemente evaporando la composición refrigerante para uso en la presente invención en las proximidades del cuerpo o fluido a enfriar, para producir vapor que comprende la composición. Preferiblemente, los métodos descritos aquí incluyen la etapa adicional de comprimir el vapor refrigerante, usualmente con un compresor o equipo similar, para producir vapor de la composición para uso en la presente invención a una presión relativamente elevada. Generalmente, la etapa de comprimir el vapor da como resultado la adición de calor al vapor, causando así un aumento en la temperatura del vapor a presión relativamente alta. Preferiblemente, los métodos descritos aquí incluyen eliminar de este vapor a temperatura relativamente alta y alta presión al menos una porción del calor añadido por las etapas de evaporación y compresión. La etapa de eliminación de calor incluye preferiblemente condensar el vapor a alta temperatura y alta presión mientras el vapor está en una condición de presión relativamente alta, para producir un líquido a presión relativamente alta que comprende una composición para uso en la presente invención. Este líquido a presión relativamente alta experimenta entonces preferiblemente una reducción nominalmente isoentálpica en la presión, para producir un líquido a baja presión y temperatura relativamente baja. En tales realizaciones descritas aquí, es este líquido refrigerante a temperatura reducida el que luego se vaporiza mediante calor transferido desde el cuerpo o fluido a enfriar.

En otra realización del procedimiento de la descripción, las composiciones para uso en la invención pueden usarse en un método para producir calentamiento, que comprende condensar un refrigerante que comprende las composiciones para uso en la presente invención cerca de un líquido o cuerpo a calentar. Dichos métodos, como se menciona aquí anteriormente, son con frecuencia ciclos inversos al ciclo de refrigeración descrito anteriormente.

### Ejemplo 1 de referencia

El coeficiente de rendimiento (COP) es una medida universalmente aceptada del rendimiento del refrigerante, especialmente útil para representar la eficiencia termodinámica relativa de un refrigerante en un ciclo específico de calentamiento o enfriamiento que implica evaporación o condensación del refrigerante. En ingeniería de refrigeración, esta expresión expresa la relación entre la refrigeración útil y la energía aplicada por el compresor al comprimir el 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 para 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 operación específicas es a partir de las propiedades termodinámicas del refrigerante usando técnicas estándar de análisis del ciclo de refrigeración (véase, por ejemplo, R.C Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).

Se proporciona un sistema de ciclo de refrigeración/ acondicionamiento de aire, en el que la temperatura del condensador es alrededor de 66°C (150°F) y la temperatura del evaporador es alrededor de -37°C (-35°F) a compresión nominalmente isentrópica con una temperatura de entrada del compresor de alrededor de 10°C (50°F). El COP se determina para varias composiciones de la presente invención en un intervalo de 5 temperaturas de

condensador y evaporador, y se da a conocer en la Tabla I a continuación, en base a HFC-134a que tiene un valor de COP de 1,00, un valor de capacidad de 1,00, y una temperatura de descarga de 79°C (175°F).

COMPOSICIÓN REFRIGERANTE	COP relativo	CAPACIDAD relativa	TEMPERATURA DE DESCARGA °C (°F)
HFO 1225ye	1,02	0,76	70 (158)
HFO trans-1234ze	1,04	0,70	74 (165)
HFO cis-1234ze	1,13	0,36	68 (155)
HFO 1234yf	0,98	1,10	76 (168)

- 5 Este ejemplo muestra que algunos de los compuestos preferidos para uso con las presentes composiciones tienen cada uno una mejor eficiencia 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 (70°C (158°F), 74°C (165°F) y 68°C (155°F) en comparación con 79°C (175°F)), lo cual es ventajoso, ya que dicho resultado probablemente conducirá a menores problemas de mantenimiento.

### Ejemplo 2

- 10 Se ensaya la miscibilidad de HFO-1225ye y HFO-1234ze con diversos lubricantes de refrigeración. Los lubricantes ensayados son aceite mineral (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) (CP6005-100). Para cada combinación de refrigerante/aceite, se ensayan tres composiciones, a saber, 5, 20 y 50 por ciento en peso de lubricante, siendo el balance de cada uno el compuesto de la presente invención que se está ensayando.

- 15 Las composiciones lubricantes se colocan en tubos de vidrio de paredes gruesas. Se evacúan los tubos, se añade el compuesto refrigerante de acuerdo con la presente invención, y luego se sellan los tubos. Los tubos se colocan entonces en una cámara ambiental de baño de aire, cuya temperatura varía de alrededor de -50°C a 70°C. A intervalos de aproximadamente 10°C, se realizan observaciones visuales de los contenidos del tubo para determinar la existencia de una o más fases líquidas. En un caso en el que se observa más de una fase líquida, se informa que la mezcla es inmiscible. En un caso en el que solo se observa una fase líquida, se informa que la mezcla es miscible. En aquellos casos en los que se observaron dos fases líquidas, pero ocupando una de las fases líquidas solo un volumen muy pequeño, se informa que la mezcla es parcialmente miscible.

- 20 Se consideró que los lubricantes de polialquilenglicol y aceite de éster eran miscibles en todas las proporciones ensayadas en todo el intervalo de temperatura, excepto que para las mezclas de HFO-1225ye con polialquilenglicol, se descubrió que la mezcla refrigerante era inmiscible en el intervalo de temperatura de -50°C C a -30°C, y era parcialmente miscible de -20°C a 50°C. A una concentración del 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 5 por ciento en peso de lubricante en refrigerante a 50 por ciento en peso de lubricante en refrigerante.

### 30 Ejemplo 3

- La compatibilidad de los compuestos y composiciones refrigerantes de la presente invención con los aceites lubricantes de PAG en contacto con metales usados en sistemas de refrigeración y acondicionamiento de aire se ensaya a 350°C, lo que representa condiciones mucho más severas que las que se encuentran en muchas aplicaciones de refrigeración y acondicionamiento de aire.

- 35 Se añaden cupones de aluminio, cobre y acero a tubos de vidrio de paredes gruesas. Se añaden dos gramos de aceite a los tubos. Los tubos se evacúan entonces, y se añade un gramo de refrigerante. Los tubos se colocan en un horno a 350°F durante una semana, y se realizan observaciones visuales. Al final del período de exposición, se retiran los tubos.

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

- 40 a) HFC-1234ze y aceite de PAG GM Goodwrench  
b) HFC-1243zf y aceite de PAG GM Goodwrench oil  
c) HFC-1234ze y aceite de PAG MOPAR-56  
d) HFC-1243zf y aceite de PAG MOPAR-56

e) HFC-1225ye y aceite de PAG MOPAR-56.

5 En todos los casos, hay un cambio mínimo en el aspecto del contenido del tubo. Esto indica que los compuestos y composiciones refrigerantes de la presente invención son estables en contacto con aluminio, acero y cobre que se encuentran en los sistemas de refrigeración y acondicionamiento de aire, y los tipos de aceites lubricantes que probablemente se incluirán en dichas composiciones o se usarán con tales composiciones en estos tipos de sistemas.

**Ejemplo comparativo**

10 Los cupones de aluminio, cobre y acero se añaden a un tubo de vidrio de paredes gruesas con aceite mineral y CFC-12, y se calientan durante una semana a 350°C, como en el Ejemplo 3. Al final del período de exposición, el tubo se retira, y se hacen observaciones visuales. Se observa que los contenidos líquidos se vuelven negros, lo que indica que hay una descomposición severa de los contenidos del tubo.

Hasta ahora, el CFC-12 y el aceite mineral han sido la combinación de elección en muchos sistemas y métodos refrigerantes. De este modo, los compuestos y composiciones refrigerantes de la presente invención poseen una estabilidad significativamente mejor con muchos aceites lubricantes usados comúnmente que la combinación ampliamente usada de refrigerante-aceite lubricante de la técnica anterior.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Uso, como composición refrigerante, de una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y un lubricante seleccionado de ésteres de poliol y polialquilenglicoles.
- 5 2. El uso según la reivindicación 1, en el que el HFO-1234ze o HFO-1234yf está presente en una cantidad de al menos 50% en peso de la composición refrigerante.
3. El uso según la reivindicación 2, en el que el HFO-1234ze o HFO-1234yf está presente en una cantidad de al menos 70% en peso de la composición refrigerante.
4. El uso según la reivindicación 1, en el que el lubricante está presente en una cantidad de 30 a 50% en peso de la composición refrigerante.
- 10 5. El uso según cualquier reivindicación anterior, en el que la composición refrigerante tiene como Potencial de Calentamiento Global (GWP) no más de 150, más preferiblemente no más de 100, e incluso más preferiblemente no más de 75.
6. El uso según cualquier reivindicación anterior, en un sistema de refrigeración, acondicionamiento de aire, o bomba de calor.
- 15 7. Uso, como composición refrigerante, de una composición que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y un lubricante seleccionado de ésteres de poliol y polialquilenglicoles, en la que el HFO-1234ze o HFO-123yf está presente en una cantidad de al menos 50% de la composición refrigerante.