



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 691 06 135 T3** 2004.07.22

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 545 942 B2**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09K 5/04**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **691 06 135.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US91/04100**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **91 912 138.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 92/01762**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.06.1991**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **06.02.1992**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.06.1993**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **21.12.1994**

(97) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: **10.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.07.2004**

(30) Unionspriorität:

|               |                   |           |
|---------------|-------------------|-----------|
| <b>558346</b> | <b>26.07.1990</b> | <b>US</b> |
| <b>681565</b> | <b>05.04.1991</b> | <b>US</b> |

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE**

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US**

(72) Erfinder:

**BIVENS, Donald, Bernard, Kennett Square, PA 19348, US; SHIFLETT, Mark, Brandon, Newark, DE 19711, US; YOKOZEKI, Akimichi, Greenville, DE 19807, US**

(74) Vertreter:

**Abitz & Partner, 81679 München**

(54) Bezeichnung: **Quasi-azeotrope Mischungen zur Verwendung als Kältemittel.**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ternäre Mischungen von fluorierten Kohlenwasserstoffen und insbesondere nahezu azeotrope konstant siedende Mischungen und Kühlmittelzusammensetzungen für Kühl- und Heizanwendungen, wie bereits in der U.S.-Patentschrift Nr. 4 810 403 beschrieben. Solche Mischungen sind als Kühlmittel, Wärmeübertragungsmedien, gasförmige Dielektrika, Schaumerzeuger, Aerosol-Treibmittel und Arbeitsflüssigkeiten in Stromkreisen verwendbar. Die Sorge über das Ozonverarmungspotential bestimmter Halogenkohlenstoffe hat zu einer Suche nach alternativen Verbindungen geführt, die geringere Ozonverarmungspotentiale aufweisen. Ein heutzutage handelsübliches binäres azeotropes Kühlmittel, das weitgehend in Supermarkt-Kühleinrichtungen verwendet wird, besteht aus 48,8 Gew.-% Chlordifluormethan (HCFC-22) und 51,2 Gew.-% Chlorpentafluorethan (CFC-115) und wird im allgemeinen als Kühlmittel 502 bezeichnet. Infolge des Vorliegens von Chlor in CFC-115 wird erwartet, daß  $\text{CClF}_2\text{CF}_3$  aufgrund seines hohen Ozonverarmungspotentials einer eingeschränkten Verwendung unterliegt. Weiterhin könnten chlorhaltige Mittel- bis Niedertemperatur-Kühlmittel, die einer eingeschränkten Verwendung unterworfen sein können, durch alle hier beschriebenen HFC-haltigen Mischungen ersetzt werden.

[0002] Bei Kühlanwendungen geht das Kühlmittel während des Betriebs oft durch Undichtigkeiten verloren, wie durch Wellendichtungen, Schlauchverbindungen, Lötungen und gebrochene Leitungen. Zusätzlich kann Kühlmittel während Wartungsvorgängen, die an einer Kühleinrichtung ausgeführt werden, in die Atmosphäre freigesetzt werden.

[0003] Die meisten handelsüblichen Kühlmittel, die derzeit verwendet werden, sind reine Fluide oder Azeotrope, wobei viele dieser Kühlmittel Ozonverarmungspotentiale aufweisen, wenn sie in die Atmosphäre freigesetzt werden. Einige nichtazeotrope Mischungen von Kühlmitteln können ebenfalls verwendet werden, jedoch weisen diese den Nachteil auf, daß sie ihre Zusammensetzung ändern, wenn ein Teil der Kühlmittelcharge verlorengeht oder in die Atmosphäre entlassen wird. Falls diese Mischungen eine brennbare Komponente enthalten, könnten sie infolge der Änderung der Zusammensetzung, die während des Verlusts von Dampf aus einer Kühleinrichtung auftritt, ebenfalls brennbar werden. Ferner könnte auch der Betrieb einer Kühleinrichtung aufgrund dieser Änderung von Zusammensetzung und Dampfdruck, die sich aus der Fraktionierung ergibt, nachteilig beeinflusst werden.

[0004] Deshalb sind Ersatzkühlmittel erforderlich, die die wichtigen Kühlmittleigenschaften von Dampfdruck und Nichtentflammbarkeit über einen weiten Bereich von Zusammensetzungen beibehalten, während sie ferner ein verringertes Ozonverarmungspotential aufweisen.

[0005] Folgendes stellt eine Zusammenfassung der relevanten bisherigen Technik dar:

– die US-A-4 810 403 (Bivens) betrifft ein Gemisch aus wenigstens drei Verbindungen, entnommen aus der Tabelle, die über die Spalten 3 und 4 aus dieser U.S.-Patentschrift geht. Wie aus Spalte 4, Zeilen 16–23, ersen werden kann, besteht das wichtige Konzept aus dem Patent von Bivens darin, daß die Mischungen eine niedrigsiedende Verbindung (Siedepunktbereich von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $-30^\circ\text{C}$ ), eine dazwischen siedende Verbindung (Siedepunktbereich von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $-5^\circ\text{C}$ ) und eine hochsiedende Verbindung (Siedepunktbereich von  $-15^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$ ) enthalten. Der Siedepunkt von HFC-125 beträgt  $-48,5^\circ\text{C}$ . Der Siedepunkt von HFC-143a beträgt  $-47,6^\circ\text{C}$ . Der Siedepunkt von HFC-134a beträgt  $-26,5^\circ\text{C}$ , und der Siedepunkt von HFC-134 beträgt  $-19,7^\circ\text{C}$ . Dementsprechend fallen die Siedepunkte der Komponenten der von den Anmeldern beanspruchten Erfindung nicht in die erforderlichen Temperaturbegrenzungen, wie sie von Bivens gelehrt werden, und deshalb lehrt Bivens nicht die Kombination der drei Komponenten oder legt diese nahe, wie es von den Anmeldern beansprucht wird. Weiterhin lehrt Bivens keine nahezu azeotrope Zusammensetzung oder legt diese nahe.

[0006] Die US-A-4 482 465 (Gray) beschreibt ein Kühlmittelgemisch, das aus Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenstoffen besteht. Der Zweck des Einschließens von Kohlenwasserstoff besteht in einer Verringerung sowohl der Kosten der Zusammensetzung als auch ihres Umwelteinflusses – siehe Spalte 3, Zeilen 2–9. Alle von Gray beschriebenen Zusammensetzungen schließen einen Kohlenwasserstoff sowie wenigstens zwei Halogenkohlenstoffe ein, die Siedepunkte aufweisen, die um den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes liegen. Im Gegensatz dazu sind die in der Anmeldung beanspruchten Mischungen allesamt Fluorkohlenwasserstoffe.

[0007] Die US-A-4 943 388 (Shankland) beschreibt Gemische von HFC-125, HFC-143a und HCFC-22, beschreibt jedoch nicht die nahezu azeotropen Kühlmittelzusammensetzungen, die gemäß der Anmeldung beansprucht werden.

[0008] Der Forschungsbericht, Bd. 154, Februar 1977, Beschreibung Nr. 15402 von Du Pont, zeigt Gemische von Pentafluorethan und 1,1,1-Trifluorethan, lehrt jedoch kein nahezu azeotropes Gemisch oder legt dieses nahe, wie in den Ansprüchen geschildert, das HCF-134a oder HFC-134 als eine dritte Komponente umfaßt.

[0009] Die DE 2 737 132 (Daikin) beschreibt Aerosol-Zusammensetzungen, die Kerosin (I), einen aktiven Bestandteil (II) und ein Treibmittel (III) enthalten, wobei (III) eines aus HFC-152a, HFC-143a, HFC-134, HFC-134a oder HFC-125 ist. Die Referenz lehrt keine nahezu azeotrope Zusammensetzung der Komponenten oder legt diese nahe, wie in der Anmeldung ausgeführt. Die Referenz befaßt sich nicht mit dem Problem, Ersatzstoffe für handelsübliche Kühlmittel aufzuzeigen.

- [0010] Die US-4 994 890 (Deeb) beschreibt in dem Absatz, der über die Spalten 3 und 4 geht, eine Liste möglicher Kühlmittel, die zusammengemischt werden können, lehrt aber nicht das nahezu azeotrope Gemisch von HFC-125, HFC-143a und HFC-134a oder HFC-134 oder legt dieses nahe, wie in der Anmeldung ausgeführt.
- [0011] Die US-4 957 652 (Tamura) beschreibt ein Gemisch aus HCFC-123 und einer zweiten Verbindung, lehrt aber nicht das in der Anmeldung beanspruchte Gemisch.
- [0012] Die US-A-4 971 712 (Gorski) ist mit der Beschreibung der vorstehenden US-A-4 994 890 in sofern vergleichbar, daß sie eine Liste von Fluorkohlenwasserstoffen beschreibt, die als Kühlmittel geeignet sein können. Jedoch ist dies nur eine allgemeine Lehre, und sie lehrt nicht die azeotropen Mischungen der Anmelder oder legt diese nahe.
- [0013] Die EPA-451 692 (Daikin) beschreibt dreikomponentige Mischungen von verschiedenen Fluorkohlenwasserstoffen. **Fig. 1** beschreibt mittels eines Dreikomponentendiagramms Zusammensetzungen, die HFC-125, HFC-143a und HFC-134a enthalten. Jedoch findet sich dort keine Beschreibung der nahezu azeotropen Zusammensetzungen, und die Zusammensetzungen, die in der Daikin-Anmeldung als bevorzugt angegeben werden (wie gezeigt durch die punktierte Linie und Pfeile in **Fig. 1**), schließen die Zusammensetzungen, die in der Anmeldung beansprucht werden, aus.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

- [0014] Erfindungsgemäß wird eine nahezu azeotrope flüssige Zusammensetzung bereitgestellt, die eine Mischung von Pentafluorethan (HFC-125) und 1,1,1-Trifluorethan (HFC-143a) mit 1,2,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134a) oder 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134) in den Anteilen von 35 bis 65 Gew.-% HFC-125, 30 bis 60 Gew.-% HFC-143a und 3 bis 15 Gew.-% HFC-134 oder 134a darstellt.
- [0015] Die nahezu azeotropen konstant siedenden Zusammensetzungen sind Mischungen aus HFC-125 und HFC-143a mit einem von HFC-134a und HFC-134 oder Gemischen davon, wie nachstehend ausgeführt. Die Zusammensetzungen werden so ausgewählt, daß die Mischungen einen Dampfdruck aufweisen, der im wesentlichen dem Dampfdruck von Kühlmittel 502 und weiteren Mittel- bis Niedertemperatur-Kühlmitteln über einen Temperaturbereich, wie er bei ihrer Verwendung als Kühlmittel auftritt, wie -50 bis 100°C, entspricht. Die Zusammensetzungen weisen Ozonverarmungspotentiale (ODP) und globale Erwärmungspotentiale (GWP) von 0 bzw. 0,5 bis 1,0 auf, die wesentlich niedriger liegen als die Werte des Kühlmittels 502 von 0,25 ODP und 5,1 GWP.
- [0016] Die nahezu azeotropen Mischungen können auch verwendet werden, um Wärme durch Kondensieren der Zusammensetzung in der Nähe des Körpers, der erwärmt werden soll, und nachfolgendes Verdampfen des Kondensats zu erzeugen.
- [0017] Die Verwendung der nahezu azeotropen Mischungen verringert das Problem der Komponentenfraktionierung und Handhabung bei den Systembetrieben auf ein möglichst geringes Ausmaß.
- [0018] Schließlich können die nahezu azeotropen Mischungen so formuliert werden, daß sie denselben Vorteil bieten wie das Kühlmittel 502 und weitere Mittel- bis Niedertemperatur-Kühlmittel, wie Nichtentflammbarkeit bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck.

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

- [0019] Kühlung bedeutet die Anwendung der physikalischen Änderung in einer Substanz, um eine Kühl- oder Heizwirkung zu erzeugen. Die physikalische Änderung kann beispielsweise eine Änderung vom festen Zustand in den flüssigen Zustand oder eine Änderung vom flüssigen Zustand in den Dampfzustand oder in umgekehrter Richtung sein.
- [0020] Kühlmittel bedeutet die Substanz, die beim Kühlen eine physikalische Änderung erfährt.
- [0021] Ozonverarmungspotential bedeutet das Verhältnis aus der berechneten Ozonverarmung in der Stratosphäre, die sich aus der Emission einer Verbindung ergibt, verglichen mit dem Ozonverarmungspotential, das sich bei derselben Emissionsgeschwindigkeit bei CFC-11 ergibt, das gleich 1,0 gesetzt wird. Eine Methode zur Berechnung des Ozonverarmungspotentials ist beschrieben in "The Relative Efficiency of a Number of Halocarbons for Destroying Stratospheric Ozone" von D. J. Wuebbles, Lawrence Livermore Laboratory Report UCID-18924, Januar 1981, und "Chlorocarbon Emission Scenarios: Potential Impact on Stratospheric Ozone" von D. J. Wuebbles, Journal Geophysics Research, 88, 1433-1443, 1983.
- [0022] Nichtentflammbar bedeutet ein Gasgemisch in Luft, das nicht brennt, wenn es einem Funkenzünder ausgesetzt wird, wie beschrieben in "Limits of Flammability of Gases and Vapours", Bulletin 503, H. F. Coward et al., Washington, U.S. Bureau of Mines, 1952.
- [0023] "Dampfdrücke, die im wesentlichen dem Dampfdruck von Kühlmittel 502 oder weiteren Mittel- bis Niedertemperatur-Kühlmitteln entsprechen" bedeutet ein Dampfdruck, der plus oder minus 25% des Dampfdruckes von Kühlmittels 502 und von weiteren Mittel- bis Niedertemperatur-Kühlmitteln bei derselben Temperatur innerhalb des Bereichs von - 50 bis 100°C beträgt.

[0024] Ein wesentlich niedrigeres Ozonverarmungspotential als die Ozonverarmung des Kühlmittels 502 bedeutet ein Ozonverarmungspotential von wenigstens 50% weniger als das Ozonverarmungspotential von Kühlmittel 502, d. h. weniger als 0,125.

[0025] Unter einem im wesentlichen geringeren globalen Erwärmungspotential als das globale Erwärmungspotential des Kühlmittels 502 wird ein globales Erwärmungspotential von wenigstens 50% weniger als das globale Erwärmungspotential des Kühlmittels 502, d. h. weniger als 2,55, verstanden.

[0026] Wenn eine Kühlmittelmischung eine entflammbare Komponente enthält, stellt, wie vorstehend erwähnt, die Möglichkeit, daß entweder der ausgetretene Dampf oder das nach dem Verlust zurückbleibende Kühlmittel entflammbar werden, eine hohe unerwünschte Sicherheitsgefährdung dar. Die vorliegenden Zusammensetzungen können so formuliert werden, daß die am niedrigsten siedenden und am höchsten siedenden Komponenten nicht entflammbar sind, wenn die dazwischensiedende Komponente entflammbar ist, so daß sogar nicht nur die ursprüngliche Zusammensetzung nichtentflammbar ist sondern zusätzlich weder der verlorengelassene Dampf noch das zurückbleibende Kühlmittel entflammbar werden.

[0027] Die Erfindung stellt nahezu azeotrope Mischungen bereit, die Dampfdrücke in der Nähe von Kühlmittel 502 und weiteren Mittel bis Niedertemperatur-Kühlmitteln aufweisen. Dies überaschenderweise sogar nach einem, bezogen auf das Gewicht, 80%igem Verdampfungsverlust. Eine Dampfdruck/Temperaturrelation, vergleichbar mit derjenigen des Kühlmittels 502 und weiteren Mittel- bis Niedertemperatur-Kühlmitteln, ist insbesondere wünschenswert, da viele vorhandene Kühleinrichtungen, die zur Verwendung von Kühlmittel 502 und weiteren Mittel- bis Niedertemperatur-Kühlmitteln ausgelegt sind, auch die erfindungsgemäßen Kühlmittel mit wenig oder keiner Änderung verwenden können.

[0028] Die Halogenkohlenstoff-Komponenten, die in der vorliegenden Beschreibung erwähnt werden, weisen die nachstehend aufgelisteten Eigenschaften auf:

TABELLE I

| <u>Kühlmittel</u> | <u>chemische Formel</u>                    | <u>Siedepunkt</u><br>(°C) | <u>DP</u> | <u>GWP</u> |
|-------------------|--------------------------------------------|---------------------------|-----------|------------|
| R-502             | $\text{CHClF}_2 \text{ CClF}_2\text{CF}_3$ | -50,0                     | 0,25      | 5,1        |
| HFC-125           | $\text{CHF}_2\text{CF}_3$                  | -48,5                     | 0,0       | 0,65       |
| HFC-143a          | $\text{CF}_3\text{CH}_3$                   | -47,6                     | 0,0       | 0,76       |
| HFC-22            | $\text{CHClF}_2$                           | -40,8                     | 0,05      | 0,37       |
| HFC-134a          | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$           | -26,5                     | 0,0       | 0,29       |
| HFC-134           | $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$                 | -19,7                     | 0,0       | 0,30       |
| HFC-124a          | $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$                | -10,2                     | 0,02      | 0,10       |
| HFC-124           | $\text{CHClFCF}_3$                         | -12,0                     | 0,02      | 0,10       |

[0029] Die erfindungsgemäßen nahezu azeotropen Mischungen können durch irgendein zweckmäßiges Verfahren, einschließlich Mischen oder Kombinieren der gewünschten Komponentenmengen, hergestellt werden. Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, die gewünschten Komponentenmengen zu wiegen und sie danach in einem geeigneten Behälter zusammenzubringen.

[0030] Die erfindungsgemäßen nahezu azeotropen Mischungen weisen die folgenden Zusammensetzungen auf:

- 35 bis 65, vorzugsweise 50 bis 60 und am meisten bevorzugt 55,0 Gew.-% HFC-125. 30 bis 60, vorzugsweise 35 bis 45 und am meisten bevorzugt 40,0 Gew.-% HFC-143a und 3 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 und am meisten bevorzugt 5,0 Gew.-% HFC-134a.

- 35 bis 65, vorzugsweise 50 bis 60 und am meisten bevorzugt 55,0 Gew.-% HFC-125; 30 bis 60, vorzugsweise 35 bis 45 und am meisten bevorzugt 40,0 Gew.-% HFC-143a, und 3 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 und am meisten bevorzugt 5,0 Gew.-% HFC-134.

[0031] Es existieren weitere ternäre und höhere Mischungen, die diese wünschenswerten Eigenschaften aufweisen und die von Fachleuten aus den hierin definierten und erläuterten Halogenkohlenstoffen formuliert werden könnten. Weitere Mischungen, die für die Zwecke der Erfindung formuliert werden können, sind beispielsweise:

TABELLE II  
Flüssiggewicht-Prozentsatz

| <u>Mischungskomponenten</u> | <u>annehmbar</u> | <u>bevorzugt</u> | <u>am meisten bevorzugt</u> |
|-----------------------------|------------------|------------------|-----------------------------|
| HFC-125/HFC-143a/           | 35-65/30-60/     | 45-55/35-45/     | 50/40/5/5                   |
| HFC-134/HFC-134a/           | 3-15/3-15        | 3-10/3-10        |                             |
| HFC-125/HFC-143a/           | 35-65/30-60/     | 45-55/30-40/     | 50/35/10/5                  |
| HFC-134a/HFC-124a/          | 3-20/3-15        | 5-15/3-10        |                             |

[0032] Weiterhin können mehr als ein Halogenkohlenstoff aus jedem der Temperaturbereiche ausgewählt werden. Es ist nicht Aufgabe dieser Beschreibung, jede mögliche Mischungszusammensetzung zu identifizieren, sondern unsere Entdeckung der unerwarteten Eigenschaften, die ternäre Mischungen annehmen können, in Abhängigkeit von den Komponenten und den gewählten Zusammensetzungen zu erläutern.

[0033] Das erfindungsgemäße Kühlmittel kann durch ein einfaches Mischungsverfahren, das Fachleuten gut bekannt ist, hergestellt werden.

[0034] Spezielle Beispiele der Erfindung werden nun ausgeführt. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich alle Prozentsätze auf das Gewicht. Selbstverständlich sind diese Beispiele nur erläuternd und sollen in keiner Weise als einschränkend für den Umfang der Erfindung interpretiert werden.

## BEISPIEL 1

Einfluß des Verlusts von Dampf auf den Dampfdruck bei 24°C

TABELLE III

| <u>Kühlmittel-</u><br><u>Zusammensetzung</u> | <u>Dampfdruck</u> |                   |                 |
|----------------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
|                                              | 0 % verdampft     | 80 % verdampft    | %               |
|                                              | <u>psia (KPa)</u> | <u>psia (KPa)</u> | <u>Änderung</u> |
| R-502                                        | 171,1 (1 180)     | 171,1 (1 180)     | 0,0             |
| HFC-125/HFC-143a/<br>HFC-134a (55/40/5)      | 176,2 (1 215)     | 165,2 (1 139)     | 6,2             |
| HFC-125/HFC-143a/ HFC-<br>134 (55/40/5)      | 176,3 (1 216)     | 164,3 (1 133)     | 6,8             |

[0035] Beispiel 1 zeigt, daß sämtliche erfindungsgemäßen nahezu azeotropen Mischungen sehr niedrige Druckänderungen zeigen, nachdem 80 Gew.-% oder mehr der Beschickungsmenge verlorengegangen sind. Dieser Dampfdruck in Abhängigkeit des Verhaltens der Leistung bei Verlust nähert sich stark dem des Kühlmittels 502 allein. Die Dampfdruckleistung zeigt, daß die nahezu azeotropen Mischungen ihre Dampfdruck-Eigenschaften beibehalten, sogar wenn 80 Gew.-% des Kühlmittels verlorengehen.

## BEISPIEL 2

TABELLE IV  
Kühlmittel-Leistung

| Kühlmittel-<br>Zusammensetzung | Kapazität<br>Btu/min. (kw)* | COP Druck<br>psia (KPa) | Temp.<br>F (°C) | DT<br>F (°C)** |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|
| R-502                          | 80,1 (1 407) 1,89           | 282 (1 944)             | 239 (115)       | 0,0 (0,0)      |
| HFC-125                        | 82,2 (1 462) 1,69           | 327 (2 255)             | 223 (106)       | 0,0 (0,0)      |
| HFC-125/HFC-143a/              |                             |                         |                 |                |
| HFC-134a (55/40/5)             | 82,7 (1 453) 1,82           | 307 (2 117)             | 227 (108)       | 0,8 (0,4)      |
| HFC-125/HFC-143a/              |                             |                         |                 |                |
| HFC-134 (55/40/5)              | 82,6 (1 451) 1,83           | 307 (2 117)             | 229 (109)       | 1,1 (0,6)      |

\*bezogen auf eine Kompressorverdrängung von 3,5 ft<sup>3</sup>/min (0,099 m<sup>3</sup>/min)

\*\*stellt das Differential der Kondensationstemperatur über den Kühler dar.

[0036] Der Arbeitsbedingungstest wurde durchgeführt bei:

Kühler-Temp. 115°F (46°C)

Verdampfer-Temp. -30°F (-34°C)

Ansaugmenge, überhitzt auf Temp. 95°F (35°C)

verwendeter Wärmeaustauscher im Kühlzyklus

Kompressorwirkungsgrad als 1,0 angenommen

[0037] Die Daten von Beispiel 2 legen nahe, daß die nahezu azeotropen Mischungen sich recht vorteilhaft mit der Kühleistung des handelsüblichen Kühlmittels 502 vergleichen lassen. Ebenso weist Pentafluorethan (HFC-125), das Kühlmittel, das von der Kühlindustrie als plausibler Ersatz für das Kühlmittel 502 anerkannt wird, eine 10–15%ige Abnahme des energetischen Wirkungsgrades auf. Der energetische Wirkungsgrad wird durch den Leistungskoeffizienten (COP) gemessen. Daher zeigen die vorliegenden Mischungen eine wesentliche Verbesserung des energetischen Wirkungsgrades. Alle diese Mischungen weisen bessere energetische Wirkungsgrade auf als Pentafluorethan (HFC-125) allein und einige einen besseren als das Kühlmittel 502.

## BEISPIEL 3

[0038] Eine Mischung, bestehend aus den Flüssigkeitskonzentrationen von 55,8% Pentafluorethan (HFC-125), 38,4% 1,1,1-Trifluorethan (HFC-143a) und 5,8 1,2,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134a), wurde hergestellt. Das Ozonverarmungspotential der Mischung beträgt 0, und das globale Erwärmungspotential wurde zu 0,68 berechnet. Verglichen mit Kühlmittel 502 wies die Mischung kein Ozonverarmungspotential und eine 87%ige Verringerung des globalen Erwärmungspotentials auf. Der Dampfdruck lag im Temperaturbereich von -50 bis 100°C im Bereich von 5% des Dampfdruckes von Kühlmittel 502. Bei 24°C wies die Mischung einen Dampfdruck von 176,2 psia (1 215 KPa) auf, verglichen mit einem Dampfdruck von 171,1 psia (1 180 KPa) für das Kühlmittel 502.

[0039] Um die überraschend kleinen Änderungen des Dampfdrucks bei Änderungen der Zusammensetzung zu erläutern, die auftreten, während Dampf ausströmt, wurde ein Ausströmen des Dampfes aus einem geeigneten Behälter, der die flüssige Mischung und den Gleichgewichtsdampf einschloß, ermöglicht. Nachdem 96% des ursprünglichen gemischten Beschickungsmaterials über den Dampfverlust verlorengegangen waren, hatten sich die Flüssigkeitszusammensetzungen auf 45,9% HFC-125, 37,3% HFC-143a und 16,8% HFC-134a geändert. Der Dampfdruck nach einem 80%igen Verlust hatte sich bei 24°C auf 165,2 (1 139 KPa) verringert, womit er innerhalb von 3,5% des Dampfdruckes von Kühlmittel 502 lag.

[0040] Um die Nichtentflammbarkeit der Mischung zu erläutern, wurden Flüssigkeits- und Dampfproben zu Beginn und Ende des Verlusttests analysiert, ebenso wurden Dampfproben, die bei Gewichtsverlusten der Mischungsladung von 5 bis 95% in Schritten von 5% entnommen wurden, analysiert. Die höchste HFC-134a-Konzentration betrug 39,2% in dem Dampf bei einem Gewichtsverlust von 69,6%. An diesem Punkt betrug der Gesamtgehalt des Dampfes 53,8% HFC-125, 39,2% HFC-143a und 7,0 HFC-134a. Die untere Entflammbarkeitsgrenze an diesem Punkt für HFC-125 und HFC-143a liegt über 39,2% bei Raumtemperatur, deshalb ist die Mischung mit nur 39,2% HFC-143a bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck nichtentflammbar.

## BEISPIEL 4

[0041] Eine weitere Mischung, bestehend aus den Flüssigkeitszusammensetzungen von 53,7% Pentafluorethan (HFC-125), 41,0% 1,1,1-Trifluorethan (HFC-143a) und 5,3% 1,2,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134), wurde hergestellt. Das Ozonverarmungspotential der Mischung beträgt 0, und das globale Erwärmungspotential wurde zu 0,68 berechnet. Verglichen mit dem Kühlmittel 502, wies die Mischung kein Ozonverarmungspotential und eine 87%ige Verringerung des globalen Erwärmungspotentials auf. Der Dampfdruck der Mischung betrug 176,3 psia (1 216 KPa) bei 24°C, verglichen mit 171,1 psia (1 180 KPa) für Kühlmittel 502. Nachdem 97,7% der ursprünglichen Mischungsladung über den Dampfverlust verlorengegangen waren, hatten sich die Flüssigkeitszusammensetzungen auf 43,3% HFC-125, 39,0% HFC-143a und 17,7 HFC-134 verändert. Nach einem Verlust von 80% hatte sich der Dampfdruck bei 24°C auf 164,3 psia (1 133 KPa) verringert, womit er innerhalb von 6,4% des Dampfdrucks des Kühlmittels 502 lag. Die höchste HFC-143a-Konzentration betrug 42,7% in dem Dampf bei 95% Gewichtsverlust. An diesem Punkt betrug der Gesamtdampfgehalt 51,0% HFC-125, 42,7% HFC-143a und 6,3% HFC-134. Wiederum liegt die experimentelle maximale Nichtentflammbarkeitskonzentration bei Raumtemperatur für HFC-143a in HFC-125 bei jeder Luftkonzentration über 42,7%. Deshalb ist die Mischung mit nur 42,7% HFC-143a bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck nichtentflammbar.

## BEISPIEL 5 – VERGLEICHBSBEISPIEL

[0042] Es wurde eine Mischung, bestehend aus Flüssigkonzentrationen von 57,9% Pentafluorethan (HFC-125) und 42,1% 1,1,1-Trifluorethan (HFC-143a) hergestellt. Der Dampfdruck der Mischung betrug 185,5 psia (1279 KPa) bei 24°C. Nachdem 84,6% der anfänglichen Mischungsladung über einen Dampfverlust verlorengegangen waren, hatte sich die flüssige Zusammensetzung zu 53,2% HFC-125 und 46,8% HFC-143a geändert. Die Dampfzusammensetzung an HFC-143a betrug anfänglich 39,1% und nahm auf 44,3% zu. Der Dampfdruck nahm auf 172,5 psia (1189 KPa) ab. Die Schlussfolgerung dieses Versuchs bestand darin, dass die HFC-143a-Zusammensetzung während des übrigen Dampfverlustes weiter zunehmen würde und dass diese Mischung entflammbar werden würde; deshalb ist beim Mischen von HFC-125 und HFC-143a eine dritte Komponente notwendig, um zu verhindern, dass die Mischung flammbar wird.

## BEISPIEL 6

[0043] Eine käufliche Eismaschine wurde verwendet, um die Leistung der nahezu azeotropen Mischungen gegenüber dem Kühlmittel 502 zu bewerten. Der Druck auf der Hochdruck- und Niederdruckseite wurde ebenso wie die Einlaß- und Ausgangstemperatur um den Kühler, Verdampfer und Verdichter gemessen. Energieverbrauch und Qualität und Quantität des erzeugten Eises wurden gemessen. Für vergleichbare Betriebsbedingungen leistete eine Mischung aus HFC-125/HFC-143a/HFC-134a im wesentlichen dasselbe wie das Kühlmittel 502.

**Patentansprüche**

1. Nahezu azeotrope flüssige Masse, die eine Mischung von Pentafluorethan (HFC-125) und 1,1,1-Trifluorethan (HFC-143a) mit 1,2,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134a) oder 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134) in den Anteilen von 35 bis 65 Gew.-% HFC-125, 30 bis 60 Gew.-% HFC-143a und 3 bis 15 Gew.-% HFC-134 oder 134a darstellt.

2. Masse nach Anspruch 1, die eine ternäre Mischung von HFC-125, HFC-143a und HFC-134 oder HFC-134a ist.

3. Masse nach Anspruch 1 oder 2, die 50 bis 60 Gew.-% HFC-125, 35 bis 45 Gew.-% HFC-143a und 3 bis 10 Gew.-% 134a umfaßt.

4. Masse nach Anspruch 3, die etwa 55 Gew.-% HFC-125, etwa 40 Gew.-% HFC-143a und etwa 5 Gew.-% HFC-134a umfaßt.

5. Masse nach Anspruch 1 oder 2, die 50 bis 60 Gew.-% HFC-125, 35 bis 45 Gew.-% HFC-143a und 3 bis 10 Gew.-% 134 umfaßt.

6. Masse nach Anspruch 5, die etwa 55 Gew.-% HFC-125, etwa 40 Gew.-% HFC-143a und etwa 5 Gew.-% HFC-134 umfaßt.

7. Verfahren zur Erzeugung von Kühlung, welches das Verdampfen einer Masse nach einem der vorgenannten Ansprüche in der Nähe eines zu kühlenden Körpers umfaßt.

8. Verwendung einer Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Ersatz für das Kühlmittel 502.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen