



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0315633-8 B1**



\* B R P I 0 3 1 5 6 3 3 B 1 \*

**(22) Data do Depósito: 27/10/2003**

**(45) Data de Concessão: 10/11/2020**

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MÉTODO DE TRANSFERIR CALOR PARA OU A PARTIR DE UM FLUIDO OU CORPO

**(51) Int.Cl.:** C09K 5/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 25/10/2002 US 60/421.263; 25/10/2002 US 60/421.435.

**(73) Titular(es):** HONEYWELL INTERNATIONAL INC..

**(72) Inventor(es):** RAJIV R. SINGH; HANG T. PHAM; DAVID P. WILSON; RAYMOND H. THOMAS.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2003033874 de 27/10/2003

**(87) Publicação PCT:** WO 2004/037913 de 06/05/2004

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 25/04/2005

**(57) Resumo:** "COMPOSIÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR, MÉTODO DE TRANSFERIR CALOR PARA OU A PARTIR DE UM FLUIDO OU CORPO, COMPOSIÇÃO ESPUMÁVEL, ESPUMA DE CÉLULA FECHADA, COMPOSIÇÃO PRÉ-MISTURA, MÉTODO DE FORMAR UMA ESPUMA, COMPOSIÇÃO LIMPANTE, MÉTODO DE LIMPAR UM CONTAMINANTE DE UM ARTIGO, COMPOSIÇÃO DE SUPRESSÃO DE CHAMAS, MÉTODO DE SUPRIMIR UMA CHAMA, COMPOSIÇÃO COMPATIBILIZANTE, MÉTODO DE ESTERILIZAR UM ARTIGO, MÉTODO DE REDUZIR A INFLAMABILIDADE DE UMA COMPOSIÇÃO INFLAMÁVEL, AGENTE DE SOPRO, E COMPOSIÇÃO ESTERILIZANTE". O uso do pentafluorpropeno (HFO-1225) e tetrafluorpropeno (HFO-1234) em equipamento de refrigeração é revelado. Esses materiais são geralmente úteis como refrigerantes para aquecimento e resfriamento, como agentes de sopro, como propelentes para aerossóis, como composição solvante, e como agentes de supressão e extinção de chamas.

COMPOSIÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MÉTODO DE TRANSFERIR CALOR PARA OU A PARTIR DE UM FLUIDO OU CORPO

Campo da Invenção

[0001] A invenção se refere a composições que possuem utilidade em numerosas aplicações, incluindo particularmente sistemas de refrigeração, e a métodos e sistemas que utilizam tais composições. Em aspectos preferidos, a presente invenção está direcionada para composições refrigerantes que compreendem pelo menos uma olefina multi-fluorada da presente invenção.

Fundamentos da Invenção

[0002] Fluidos baseados em fluorcarbonetos têm encontrado ampla utilização em muitas aplicações industriais. Por exemplo, fluidos à base de fluorcarbonetos são freqüentemente usados como um fluido de trabalho em sistemas tais como de ar condicionado, bombas térmicas e aplicações em refrigeração. O ciclo de compressão de vapor é um dos tipos métodos mais comumente utilizados para conseguir o resfriamento ou o aquecimento em um sistema de refrigeração. O ciclo de compressão de vapor usualmente envolve a mudança de fase do refrigerante da fase líquida para a fase vapor através da absorção de calor a uma pressão relativamente baixa e em seguida da fase vapor para a fase líquida através da remoção do calor a uma pressão e temperatura relativamente baixas, comprimir o vapor até uma pressão relativamente elevada, condensar o vapor até a fase líquida através da remoção de calor nessa pressão e temperatura relativamente elevadas, e em seguida reduzir a pressão para iniciar o ciclo novamente.

[0003] Embora o propósito primário da refrigeração seja o de

remover calor de um objeto ou de outro fluido a uma temperatura relativamente baixa, o propósito primário de uma bomba térmica é acrescentar calor a uma temperatura maior relativamente ao ambiente.

[0004] Certos fluorcarbonetos têm sido um componente preferido em muitos fluidos de troca térmica, tais como refrigerantes, por muitos anos em muitas aplicações. Por exemplo, fluoralcanos, tais como derivados clorofluormetano e clorofluoretano têm conseguido uma ampla utilização como refrigerantes em aplicações que incluem o condicionamento de ar e aplicações em bomba térmica devido às suas combinações única de propriedades químicas e físicas. Muitos dos refrigerantes comumente usados em sistemas de compressão de vapor são ou compostos fluidos únicos ou misturas azeotrópicas.

[0005] Recentemente tem aumentado as preocupações acerca dos danos potenciais à atmosfera e ao clima da terra, e certos compostos à base de cloro foram identificados como particularmente problemáticos a esse respeito. O uso de composições contendo cloro (tais como clorofluorcarbonos (CFC's), hidroclorofluorcarbonos (HFC's) e similares) como refrigerantes em sistemas de condicionamento de ar e de refrigeração tem se tornado desfavorável devido às propriedades de depleção de ozônio associadas com muitos de tais compostos. Tem havido desse modo uma crescente necessidade quanto a novos compostos e composições de fluorcarbono e de hidrofluorcarbonos que ofereçam alternativas para as aplicações em refrigeração e em bombas térmicas. Por exemplo, tem se tornado desejável remodelar os sistemas de refrigeração contendo cloro mediante substituir os

refrigerantes contendo cloro por compostos refrigerantes que não contenham cloro que não irão esvaziar a camada de ozônio, tais como os hidrofluorcarbonos (HFC's).

[0006] É de modo geral considerado importante, todavia, que qualquer refrigerante substituto em potencial precisa também possuir aquelas propriedades presentes na maioria dos fluidos mais amplamente utilizados, tais como excelentes propriedades de transferência de calor, estabilidade química, baixa ou nenhuma toxicidade, não inflamabilidade e compatibilidade lubrificante, entre outras.

[0007] Os requerentes perceberam que a compatibilidade lubrificante é de particular importância em muitas aplicações. Mais particularmente, é altamente desejável aos fluidos de refrigeração serem compatíveis com o lubrificante utilizado na unidade compressor, usada na maioria dos sistemas de refrigeração. Infelizmente, muitos dos fluidos de refrigeração que não contêm cloro, incluindo os HFC's, são relativamente insolúveis e/ou imiscíveis nos tipos de lubrificantes usados tradicionalmente com os CFC's e HFC's, incluindo, por exemplo, óleos minerais, alquilbenzenos ou poli(alfa-olefinas). A fim de que uma combinação de fluido lubrificante de refrigeração funcione a um nível desejável de eficiência dentro de um sistema de compressão de refrigeração, condicionamento de ar e/ou bomba térmica, o lubrificante deverá ser suficientemente solúvel no líquido de referência ao longo de uma ampla faixa de temperaturas operacionais. Tal solubilidade rebaixa a viscosidade do lubrificante e permite a ele fluir mais facilmente em todas as partes do sistema. Na ausência de tal solubilidade, os lubrificantes tendem a se tornar depositados nas serpentinas do evaporador do sistema de refrigeração,

condicionamento de ar ou de bomba térmica, bem como em outras partes do sistema, reduzindo desse modo a eficiência do sistema.

[0008] Com respeito à eficiência em uso, é importante notar que uma perda na performance termodinâmica do refrigerante ou na eficiência energética pode ter impactos ambientais secundários através do aumento da utilização de combustível fóssil que surge a partir de uma aumentada demanda para energia elétrica.

[0009] Além disso, é de modo geral considerado desejavelmente para os substitutos refrigerantes do CFC serem eficazes sem alterações importantes à tecnologia convencional de compressão de vapor atualmente usada com os refrigerantes CFC.

[00010] A inflamabilidade é uma outra propriedade importante para muitas aplicações. Isto é, é considerado bastante importante ou essencial em muitas aplicações, incluindo particularmente nas aplicações de transferência de calor, utilizar composições que sejam não-inflamáveis. Desse modo, é freqüentemente proveitoso usar em tais composições compostos que sejam não inflamáveis. Como usado aqui, o termo "não-inflamável" se refere a compostos ou composições que são determinadas serem não inflamáveis como determinado de acordo com o padrão ASTM E-681, datado de 2002, o qual é aqui incorporado por referência. Infelizmente, muitos HFC's que poderiam ser de outro modo desejáveis para serem usados nas composições refrigerantes não são não-inflamáveis. Por exemplo, o fluoralcano difluoretano (HFC-152a) e o fluoralqueno 1,1,1-trifluorpropeno (HFO-1234zf) são cada um inflamável e, portanto, não viáveis para uso em muitas aplicações.

[00011] Fluoralquenos superiores, isto é, alquenos

substituídos com flúor que possuem pelo menos cinco átomos de carbono, têm sido sugeridos para uso como refrigerantes. A Patente norte americana 4.788.352 - Smutny está direcionada para a produção de compostos C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub> fluorados que possuem pelo menos algum grau de insaturação. A Patente norte americana De Smutny identifica tais olefinas superiores como sendo conhecidas terem utilidade como refrigerante, pesticidas, fluidos dielétricos, fluidos de transferência de calor, solventes, e intermediários em várias reações químicas. (Ver coluna 1, linhas 11-22).

[00012] Embora as olefinas fluoradas descritas em Smutny possam ter algum nível de eficácia em aplicações de transferência de calor, é considerado que tais compostos podem ter também certas desvantagens. Por exemplo, alguns desses compostos podem tender a atacar os substratos, particularmente plásticos de uso geral tais como resinas acrílicas e resinas ABS. Além disso, os compostos olefínicos superiores descritos em Smutny podem ser também indesejáveis em certas aplicações devido ao nível potencial de toxicidade de tais compostos que pode surgir como um resultado da atividade pesticida apontada em Smutny. Também, tais compostos podem ter um ponto de ebulição que seja muito elevado para torná-los úteis como refrigerantes em certas aplicações.

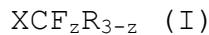
[00013] Derivados bromofluormetano e bromoclorofluormetano, particularmente bromotrifluormetano (Halon 1301) e bromoclorodifluormetano (Halon 121) têm conseguido ampla utilização como agentes de extinção de chamas em áreas confinadas tais como cabines de aeronaves e salas de computadores. Todavia, a utilização de vários halons está sendo comentada devido à sua alta depleção de ozônio. Além do

mais, como os halons são freqüentemente usados em áreas onde humanos estão presentes, as substituições adequadas precisam ser também seguras ao humanos nas concentrações necessárias para suprimir ou extinguir chamas.

[00014] Os requerentes desse modo notaram a necessidade quanto a composições, e particularmente composições de transferência de calor, composições de extinção/supressão de chamas, agentes de sopro, composições solventes, e agentes compatibilizantes, que sejam potencialmente úteis em numerosas aplicações, incluindo sistemas e métodos de aquecimento e resfriamento de compressão de vapor, ao mesmo tempo em que evitando uma ou mais das desvantagens indicadas acima.

#### Sumário da Invenção

[00015] Foi descoberto que as necessidades acima apontadas, e outras necessidades, podem ser satisfeitas através das composições compreendendo um ou mais fluoralquenos C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>, preferivelmente compostos possuindo a Fórmula I como a seguir:



onde X é um radical alquila C<sub>2</sub> ou um C<sub>3</sub> insaturado, substituído ou não substituído, cada R é independentemente Cl, F, Br, I ou H, e z é de 1 a 3.

[00016] A presente invenção proporciona também métodos e sistemas que utilizam as composições da presente invenção, incluindo métodos e sistemas para transferência de calor, sopro em espuma, solvatação, e geração de aerossol.

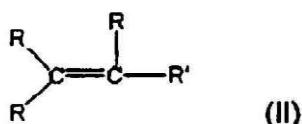
#### Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

##### As Composições

[00017] A presente invenção está direcionada às composições que compreendem pelo menos um fluoralqueno contendo de a

partir de 3 a 4 átomos de carbono e pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. Os compostos fluoralqueno da presente invenção são freqüentemente referidos aqui para o propósito de conveniência como hidrofluor-olefinas ou "HFOs" se eles contêm pelo menos um hidrogênio. Embora seja contemplado que os HFOs do anteriormente mencionado possam conter duas duplas ligações carbono-carbono, tais compostos no presente momento não são considerados serem preferidos.

[00018] Como mencionado acima, as presentes composições compreendem um ou mais compostos de acordo com a Fórmula I. Em modalidades preferidas, as composições incluem compostos de Fórmula II abaixo:



onde cada R é independentemente Cl, F, Br, I ou H

R' é  $(CR_2)_nY$ ,

Y é CRF<sub>2</sub>

e n é 0 ou 1.

Em modalidades altamente preferidas, Y é CF<sub>3</sub>, n é 0 e pelo menos um dos Rs restantes é F.

[00019] Os requerentes acreditam que, no geral, os compostos das Fórmulas I e II acima identificadas são de modo geral eficazes e apresentam utilidade em composições refrigerantes, composições de agente de sopro, compatibilizantes, e composições solventes da presente invenção. Todavia, foi descoberto de modo surpreendente e inesperado que alguns dos compostos possuindo uma estrutura de acordo com as fórmulas descritas acima apresentam um altamente desejável baixo nível de toxicidade comparados a outros de tais compostos. Como pode

ser facilmente notado, essa descoberta é de vantagens e benefícios potencialmente muito grandes para a formulação de não apenas composições refrigerantes, mas também qualquer e todas as composições que poderiam de outro modo conter compostos relativamente tóxicos satisfazendo as fórmulas descritas acima. Mais particularmente, os requerentes consideram que um nível relativamente baixo de toxicidade está associado com os compostos de Fórmula II, preferivelmente onde Y é CF<sub>3</sub>, onde pelo menos um R no carbono terminal insaturado é H, e pelo menos um dos Rs restantes é F. Os requerentes consideram também que todos os estereoisômeros estruturais e geométricos de tais compostos são eficazes e de maneira produtiva de baixa toxicidade.

[00020] Em modalidades altamente preferidas, especialmente modalidades que compreendem os compostos de baixa toxicidade descritos acima, n é zero. Desse modo, em certas modalidades preferidas as composições da presente invenção compreendem um ou mais compostos selecionados a partir do grupo que consiste de tetrafluorpropenos (HFO-1234), pentafluorpropenos (HFO-1225) e combinações desses.

[00021] É ainda mais preferido que os compostos da presente invenção sejam os compostos tetrafluorpropeno e pentafluorpropeno nos quais o carbono terminal insaturado hão tenha mais que um substituinte F, especificamente: 1,3,3,3-tetrafluorpropeno (HFO-1234ze); 2,3,3,3-tetrafluorpropeno (HFO-1234yf); e 1,2,3,3,3-pentafluorpropeno (HFO-1224ye), e qualquer e todos os estereoisômeros de cada um desses. Os requerentes descobriram que tais compostos possuem um nível de toxicidade aguda muito baixo, como medido através da exposição de inalação em ratos e camundongos. Por outro lado, os

requerentes descobriram que um nível relativamente alto de toxicidade pode estar associado com certos compostos adaptável para uso com as presentes composições, ou seja, aqueles compostos que possuam mais que um F no carbono insaturado terminal, ou que não possuam pelo menos um H no carbono insaturado terminal. Por exemplo, os requerentes descobriram que o 1,1,3,3,3-pentafluorpropeno (HFO-1225zc) apresenta um grau de toxicidade inaceitavelmente alto, como medido pela exposição de inalação em ratos e camundongos.

[00022] Os compostos preferidos da presente invenção, ou seja, HFO-1225 e HFO-1234 são materiais conhecidos e estão listados nas bases de dados do Chemical Abstracts. O HFO-1225 é comercialmente disponível a partir de, por exemplo, Syntex Chemical Co. Além do mais, os métodos estão descritos de modo geral na literatura de patente para produzir fluoralquenos. Por exemplo, a produção de fluorpropenos tais como  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  através da fluoração catalítica da fase vapor de diversos compostos C<sub>3</sub> saturados e insaturados contendo halogênio é descrita nas Patentes norte americanas 2.889.379; 4.798.818 e 4.465.786, cada uma das quais é aqui incorporada por referência. A Patente norte americana 5.532.419, que é também aqui incorporada por referência, revela um processo catalítico de fase vapor para a preparação de fluoralqueno usando um cloro- ou bromo-halofluorcarbono e HF. EP 974.571, também incorporado aqui por referência, revela a preparação de 1,1,1,3-tetrafluorpropeno através do contato de 1,1,1,3,3-pentafluorpropano (HFC-245fa) na fase vapor com um catalisador à base de cromo a elevada temperatura, ou na fase líquida com uma solução alcoólica de KOH, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> ou Mg(OH)<sub>2</sub>. Adicionalmente, métodos para produzir compostos de acordo com

a presente invenção estão de modo geral descritos no Pedido de Patente Estados Unidos intitulado "Process for Producing Fluorpropenes" certificado de procuração (H0003789(26267)), o qual é também aqui incorporado por referência.

[00023] As presentes composições são consideradas terem propriedades que são proveitosas por uma quantidade de motivos importantes. Por exemplo, os requerentes consideram, com base pelo menos em parte na modelagem matemática, que as fluorolefinas da presente invenção não irão ter um efeito substancialmente negativo na química atmosférica, sendo contribuintes não significativos para a depleção do ozônio em comparação a alguma outra espécie halogenada. As composições preferidas da presente invenção desse modo têm a vantagem de não contribuírem substancialmente para a depleção do ozônio. As composições preferidas também não contribuem para o aquecimento global comparado a muitos dos hidrofluoralcanos atualmente em uso.

[00024] Preferivelmente, as composições da presente invenção têm um Potencial de Aquecimento Global (GWP) não maior do que 150, mais preferivelmente não maior do que 100 e ainda mais preferivelmente de não mais que 75. Como usado aqui, o "GWP" é medido relativamente àquele do dióxido de carbono e sobre um horizonte de tempo de 100 anos, como definido em "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project" que é aqui incorporado por referência.

[00025] As presentes composições também têm um Potencial de Depleção de Ozônio (ODP) não maior que 0,05, mais preferivelmente não maior que 0,02 e ainda mais preferivelmente em torno de zero. Como usado aqui, "ODP" é co-

definido em "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project" que é aqui incorporado por referência.

#### Composições de Transferência de Calor

[00026] Embora seja contemplado que as composições da presente invenção podem incluir os compostos da presente invenção em quantidades com amplas variações, é de modo geral preferido que as composições refrigerantes da presente invenção compreendam composto(s) de acordo com a Fórmula I, e ainda mais preferivelmente, Fórmula II, em uma quantidade que é de pelo menos 50% em peso, e ainda mais preferivelmente de pelo menos 70% em peso, da composição.

[00027] As composições da presente invenção podem incluir outros componentes para o propósito de melhorar ou prover certa funcionalidade à composição, ou em alguns casos reduzir o custo da composição. Por exemplo, as composições refrigerantes de acordo com a presente invenção, especialmente aquelas usadas em sistemas de compressão de vapor, incluem um lubrificante, geralmente em quantidades de a partir de cerca de 30 até cerca de 50 por cento da composição. Além disso, as presentes composições podem também incluir um compatibilizante, tal como propano, para o propósito de ajudar na compatibilidade e/ou solubilidade do lubrificante. Tais compatibilizantes, incluindo propano, butanos e pentanos, estão preferivelmente presentes em quantidades de a partir de cerca de 0,5 até cerca de 5 por cento em peso da composição. Combinações de agentes tensoativos e de solubilização podem ser também acrescentadas às presentes composições para ajudar na solubilidade do óleo, como revelado na Patente norte

americana 6.516.837, a revelação da qual é aqui incorporada por referência. Lubrificantes comumente usados em refrigeração tais como Ésteres de Poliol (POEs) e Poli Alquíleno Glicóis (PAGs) que são usados em maquinário de refrigeração com refrigerantes hidrofluorcarbono (HFC) podem ser usados com as composições refrigerantes da presente invenção.

Agentes de Sopro, Espumas e Composições Espumáveis [00028] Agentes de sopro podem também compreender ou constituir uma ou mais das presentes composições. Como mencionado acima, as composições da presente invenção podem incluir os compostos da presente invenção em quantidades que variam amplamente. De modo geral é preferido, todavia, que para as composições preferidas para uso em agentes de sopro de acordo com a presente invenção, o(s) composto(s) de acordo com a Fórmula I, e ainda mais preferivelmente de Fórmula II, estejam presentes em uma quantidade que seja pelo menos de cerca de 5% em peso, e ainda mais preferivelmente de pelo menos cerca de 15% em peso, da composição.

[00029] Em outras modalidades, a invenção proporciona composições espumáveis, e preferivelmente composições de poliuretano, poliisocianurato e termoplástico extrudado, preparadas usando as composições da presente invenção. Em tais modalidades de espuma, uma ou mais das composições presentes estão incluídas como tal ou parte de um agente de sopro em uma composição espumável, composição essa que preferivelmente inclui um ou mais componentes adicionais capazes de reagir e/ou espumar sob as condições apropriadas para formar uma espuma ou estrutura celular, como é bem conhecido na arte. A invenção também está relacionada a espuma, e preferivelmente espuma de célula fechada, preparada a partir de uma formulação

de espuma polimérica contendo um agente de sopro compreendendo as composições da invenção. Em ainda outras modalidades, a invenção proporciona uma composição espumável compreendendo espumas termoplásticas, tais como poliestireno e polietileno (PE), preferivelmente PE de baixa densidade.

[00030] Em certas modalidades preferidas, agentes dispersantes, estabilizantes de célula, tensoativos e outros aditivos podem estar também incorporados dentro das composições do agente de sopro da presente invenção. Os tensoativos são opcionalmente, mas preferivelmente, acrescentados para servirem como estabilizadores de célula. Alguns materiais representativos são vendidos sob os nomes de DC-193, B-8404, e L-5340, os quais são, de modo geral, copolímeros de bloco polisiloxano polioxialquíleno tais como aqueles revelados nas Patentes norte americanas 2.834.748, 2.917.480, e 2.846.458, cada uma das quais aqui incorporadas por referência. Outros aditivos opcionais para a mistura de agente de sopro podem incluir retardadores de chamas tais como tri(2-cloroetil)fosfato, tri(2-cloropropil)fosfato, tri(2,3-dibromopropil)fosfato, tri(1,3-dicloropropil)fosfato, fosfato de diamônio, diversos compostos halogenados, óxido de antimônio, triidrato de alumínio, cloreto de polivinila, e similar.

#### Composições Propelentes

[00031] Em um outro aspecto, a presente invenção proporciona composições propelentes compreendendo ou consistindo essencialmente de uma composição da presente invenção, tal composição propelente sendo preferivelmente uma composição atomizável. As composições propelentes da presente invenção preferivelmente compreendem um material a ser atomizado e um

propelente compreendendo, consistindo essencialmente de, ou consistindo de uma composição de acordo com a presente invenção. Ingredientes inertes, solventes, e outros materiais podem estar também presentes na mistura atomizável. Preferivelmente, a composições atomizável é um aerossol. Materiais adequados para serem atomizados incluem, sem limitação, materiais cosméticos tais como desodorantes, perfumes, sprays para cabelos, agentes limpantes e polidores bem como materiais medicinais tais como medicações antiasma e anti-halitose.

#### Métodos e Sistemas

[00032] As composições da presente invenção são úteis em conjunto com numerosos métodos e sistemas, incluindo como fluidos de transferência de calor em métodos e sistemas para transferir calor, tais como refrigerantes usados em sistemas de refrigeração, condicionamento de ar e sistemas de bomba térmica. As presentes composições são também proveitosa para uso em sistemas e métodos de geração de aerossóis, preferivelmente compreendendo ou consistindo do propelente do aerossol em tais sistemas e métodos. Os métodos de formar espumas e métodos de supressão e extinção de chamas estão também inclusos em certos aspectos da presente invenção. A presente invenção também proporciona em certos aspectos métodos de remover resíduo de artigos nos quais as presentes composições são usadas como composições solventes em tais métodos e sistemas.

#### Métodos de Transferência de Calor

[00033] Os métodos preferidos de transferência de calor compreendem de modo geral proporcionar uma composição da

presente invenção e induzir o calor a ser transferido para ou a partir da composição mudando a fase da composição. Por exemplo, os presentes métodos proporcionam resfriamento mediante absorver o calor proveniente de um fluido ou artigo, preferivelmente pela evaporação da presente composição refrigerante na vizinhança do corpo ou fluido a ser resfriado para produzir vapor compreendendo a presente composição. Preferivelmente, os métodos incluem a etapa adicional de comprimir o vapor refrigerante, usualmente com um compressor ou equipamento similar para produzir vapor da presente composição a uma pressão relativamente elevada. De modo geral, a etapa de comprimir o vapor resulta na adição de calor ao vapor, induzindo desse modo um aumento na temperatura do vapor de pressão relativamente alta. Preferivelmente, os presentes métodos incluem remover a partir desse vapor a alta pressão, e temperatura relativamente alta, pelo menos uma parcela do calor acrescentado pelas etapas de evaporação e compressão. A etapa de remoção do calor inclui preferivelmente condensar o vapor a alta pressão, com alta temperatura enquanto o vapor está numa condição de pressão relativamente alta para produzir um líquido de pressão relativamente alta compreendendo uma composição da presente invenção. Esse líquido de pressão relativamente alta preferivelmente em seguida experimenta uma redução nominalmente isoentálpica na pressão para produzir um líquido de baixa pressão, de temperatura relativamente baixa. Em tais modalidades, é esse líquido refrigerante de temperatura reduzida que é em seguida vaporizado por meio do calor transferido a partir do corpo ou do fluido a ser resfriado.

[00034] Em uma outra modalidade do processo da invenção, as

composições da invenção podem ser usadas em um método para produzir aquecimento que compreende condensar um refrigerante compreendendo as composições na vizinhança de um líquido ou corpo a ser aquecido. Tais métodos, como mencionado anteriormente, freqüentemente são ciclos reversos ao ciclo de refrigeração descrito acima.

#### Métodos de Soprar Espumas

[00035] Uma modalidade da presente invenção se refere a métodos de formação de espumas, e preferivelmente espumas de poliuretano e poliisocianurato. Os métodos geralmente compreendem prover uma composição do agente de sopro das presentes invés acrescentando (diretamente ou indiretamente) a composição do agente de sopro a uma composição espumável, e reagir a composição espumável sob as condições eficazes para formar uma espuma ou uma estrutura celular, como é bem conhecido na arte. Qualquer dos métodos bem conhecidos na arte, tais como aqueles descritos em "Polyurethanes Chemistry and Technology", Volumes I e II, Saunders e Frish, 1962, Joyn Wiley and Sons, New York, a qual é aqui incorporada por referência, pode ser usado ou adaptado para uso de acordo com as modalidades de espuma da presente invenção. No geral, tais métodos preferidos compreendem preparar espumas de poliuretano ou poliisocianurato mediante combinar um isocianato, um poliol ou mistura de polióis, um agente de sopro ou uma mistura de agentes de sopro compreendendo uma ou mais das presentes composições, e outros materiais tais como catalisadores, tensoativos, e opcionalmente, retardadores de chamas, corantes, ou outros aditivos.

[00036] É conveniente em muitas aplicações prover os compostos para as espumas de poliuretano ou poliisocianurato

em formulações pré-misturadas. Muito tipicamente, a formulação de espuma é pré-misturada na forma de dois componentes. O isocianato e opcionalmente certos tensoativos e agentes de sopro compreendem o primeiro componente, comumente referido

catalisador, agentes de sopro, retardador de chamas, e outros componentes reativos isocianato compreendem o segundo componente, comumente referido como o conseqüentemente, as espumas de poliuretana ou poliisocianurato são facilmente preparadas colocando juntos os compostos A e B ou através de mistura manual para preparações pequenas e, preferivelmente, por técnicas de mistura em máquina para formar blocos, placas, laminados, painéis para instalação e outros itens, espumas aplicadas por atomização, espumas, e similar. Opcionalmente, outros ingredientes tais como retardadores de chamas, corantes, agentes auxiliares de sopro, e ainda outros polióis podem ser acrescentados à cabeça de mistura ou local de reação. Muito preferivelmente, todavia, eles são todos incorporados em um componente-B como descrito acima.

[00037] É também possível produzir espumas termoplásticas usando as composições da invenção. Por exemplo, formulações convencionais de poliestireno e polietileno podem ser combinadas com as composições em um modo convencional para produzir espumas rígidas.

#### Métodos de Limpeza

[00038] A presente invenção também proporciona métodos para remover conteúdos de um produto, parte, componente, substrato, ou qualquer outro artigo ou sua parcela. Para os propósitos de

todos os tais produtos, partes, componentes, substratos, e similar e é também pretendido referir a qualquer superfície ou parte dela. Além disso, o termo "contaminante" é pretendido referir a qualquer material indesejado ou substância presente no artigo, ainda que se tal substância seja colocada no artigo intencionalmente. Por exemplo, na fabricação de dispositivos semicondutores é comum depositar um material foto-resistente por sobre um substrato para formar uma máscara para a operação de gravação por ataque químico e em seguida remover o material foto-resistente do substrato. O termo "contaminante" como usado aqui é pretendido cobrir e abranger um tal material foto-resistente.

[00039] Métodos preferidos da presente invenção compreendem aplicar a presente composição ao artigo, com métodos de desengraxamento por vapor e limpeza por solventes sendo particularmente preferidos para certas aplicações, especialmente aquelas partes intrincadas e difíceis de remover sujeiras. Os métodos de desengraxamento por vapor e limpeza por solventes preferidos consistem em expor um artigo, preferivelmente na temperatura ambiente, aos vapores de um solvente em ebulição. Os vapores que se condensam sobre o objeto têm a vantagem de proporcionarem um solvente destilado, relativamente limpo para retirar por lavagem graxas ou outras contaminações. Desse modo tais processos possuem uma vantagem adicional pelo fato de que a evaporação final da presente composição solvente do objeto deixa para trás resíduo relativamente pequeno se comparado ao caso onde os objetos são simplesmente lavados em solvente líquido.

[00040] Para aplicações nas quais o artigo inclui contaminantes que sejam difíceis de remover, é preferido que

os presentes métodos envolvam a elevação da temperatura da composição solvente da presente invenção acima da temperatura ambiente ou até qualquer outra temperatura que seja eficaz em tal aplicação para substancialmente melhorar a ação de limpeza do solvente. Tais processos são também de modo geral preferidos para operações de linhas de montagem onde a limpeza do artigo, particularmente partes e montagens metálicas, precisam ser feitas de modo eficiente e rápido.

[00041] Em modalidades preferidas, os métodos de limpeza da presente invenção compreendem imergir o artigo a ser limpo em um solvente líquido a uma temperatura elevada, e ainda mais preferivelmente em torno do ponto de ebulação do solvente. Em tais operações, essa etapa preferivelmente remove uma quantidade substancial, e ainda mais preferivelmente uma parcela principal, do contaminante alvo do artigo. Essa etapa é então preferivelmente seguida pela imersão do artigo em solvente, preferivelmente solvente recém destilado, o qual está em uma temperatura abaixo da temperatura do solvente líquido na etapa de imersão precedente, preferencialmente em torno da temperatura ambiente. Os métodos preferidos também incluem a etapa de em seguida contatar o artigo com vapor relativamente quente da presente composição solvente, preferivelmente mediante expor o artigo aos vapores que emanam do aquecimento/ebulação do solvente associados com a primeira etapa de imersão mencionada. Isso resulta preferivelmente na condensação de vapor do solvente sobre o artigo. Em certas modalidades preferidas, o artigo pode ser atomizado com solvente destilado antes da lavagem final.

[00042] É contemplado que numerosas variedades e tipos de equipamento de desengraxamento por vapor sejam adaptáveis para

uso em conjunto com os presentes métodos. Um exemplo de tal equipamento e sua operação é revelado por Sherliker e outros na Patente norte americana 3.085.918, a qual é aqui incorporada por referência. O equipamento revelado em Sherliker e outros inclui um reservatório de fervura para conter uma composição solvente, um reservatório limpo para conter o solvente destilado, um separador de água, e outros equipamentos auxiliares.

[00043] Os presentes métodos de limpeza podem também compreender limpeza a frio na qual o artigo contaminado é ou imerso na composição fluida da presente invenção sob as condições do ambiente ou na temperatura ambiente ou limpo por esfregadura sob tais condições com estopa ou objetos similares embebidos em solventes.

#### Métodos de Redução da Inflamabilidade

[00044] De acordo com certas modalidades preferidas outras, a presente invenção proporciona métodos para reduzir a inflamabilidade de fluidos, os referidos métodos compreendendo acrescentar um composto ou composição da presente invenção ao referido fluido. A inflamabilidade associada com qualquer de uma ampla faixa de fluidos de outro modo inflamáveis pode ser reduzida de acordo com a presente invenção, por exemplo, a inflamabilidade associada com fluidos tais como o óxido de etileno, hidrofluorcarbonos inflamáveis e hidrocarbonetos, incluindo: HFC-152a, 1,1,1-trifluoretano (HFC-143a), difluormetano (HFC-32), propano, hexano, octano, e similar podem ser reduzida de acordo com a presente invenção. Para os propósitos da presente invenção, um fluido inflamável pode ser qualquer fluido que apresenta faixas de inflamabilidade em ar como medido através de qualquer método padrão convencional,

tal como ASTM E-681, e similar.

[00045] Quaisquer quantidades adequadas dos presentes compostos ou composições podem ser acrescentadas para reduzir a inflamabilidade de um fluido de acordo com a presente invenção. Como será identificado por aqueles versados na técnica, a quantidade acrescentada irá depender, pelo menos em parte, do grau ao qual o fluido em questão é inflamável e do grau ao qual é desejado reduzir a sua inflamabilidade. Em certas modalidades preferidas, a quantidade do composto ou da composição acrescentada ao fluido inflamável é eficaz para tornar o fluido resultante substancialmente não-inflamável.

#### Métodos de Supressão de Chamas

[00046] A presente invenção adicionalmente proporciona métodos de suprimir uma chama, os referidos métodos compreendendo contatar uma chama com um fluido compreendendo um composto ou composição da presente invenção. Quaisquer métodos adequados para contatar a chama com a presente composição pode ser usado. Por exemplo, uma composição da presente invenção pode ser atomizada, derramada, e similar por sobre a chama, ou pelo menos uma parte da chama pode ser imersa na composição. À luz das orientações aqui apresentadas, aqueles versados na técnica serão facilmente capazes de adaptar uma variedade de equipamentos e métodos convencionais de supressão de chamas para uso na presente invenção.

#### Métodos de Esterilização

[00047] Muitos artigos, dispositivos e materiais, particularmente para uso na área médica, precisam ser esterilizados antes do uso por questões de saúde e de segurança, tais como da saúde e da segurança dos pacientes e

do pessoal que trabalha no hospital. A presente invenção proporciona métodos de esterilização que compreendem contatar os artigos, dispositivos ou materiais a serem esterilizados com um composto ou composição da presente invenção. Tais métodos podem ser ou métodos de esterilização a alta temperatura ou métodos de esterilização a baixa temperatura. Em certas modalidades, a esterilização a alta temperatura compreende expor os artigos, dispositivos ou materiais a serem esterilizados a um fluido aquecido compreendendo um composto ou composição da presente invenção a uma temperatura de a partir de cerca de 121,1 °C até cerca de 132,2 °C (250 °F até cerca de 270 °F), preferivelmente em uma câmara substancialmente vedada. O processo pode ser completado usualmente em menos que 2 horas. Entretanto, alguns artigos, tais como artigos plásticos e componentes elétricos, ao podem suportar tais temperaturas altas e requerem uma esterilização a baixa temperatura.

[00048] A esterilização a baixa temperatura da presente invenção envolve o uso de um composto ou composição da presente invenção a uma temperatura de a partir de cerca de 37,8 °C até cerca de 93,3 °C (100 °F até cerca de 200 °F). Os compostos da presente invenção podem ser combinados com outros esterilizantes químicos usuais, incluindo, por exemplo, óxido de etileno (EO), formaldeído, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, e ozônio para formar uma composição esterilizante da presente invenção.

[00049] A esterilização a baixa temperatura da presente invenção é preferivelmente pelo menos um processo em duas etapas realizado em uma câmara substancialmente vedada, preferivelmente isolado do ar. Na primeira etapa (etapa de

esterilização), os artigos tendo sido limpos e embrulhados em sacos permeável a gás são colocados na câmara. O ar é em seguida evacuado da câmara mediante puxar um vácuo e talvez pelo deslocamento do ar com vapor. Em certas modalidades, é preferível injetar vapor para o interior da câmara para conseguir uma umidade relativa que varie na faixa de a partir de cerca de 30% até cerca de 70%. Tais umidades podem maximizar a eficácia de esterilização do esterilizante que é introduzido para dentro da câmara após o desejado nível de umidade ser conseguido. Após um período de tempo suficiente para o esterilizante pernecer o embrulho e atingir os interstícios do artigo, o esterilizante e o vapor são evacuados da câmara.

[00050] Na segunda etapa preferida do processo (etapa de aeração), os artigos são aerados para remover resíduos do esterilizante. A remoção de tais resíduos é particularmente importante no caso de esterilizantes tóxicos, embora seja opcionais naqueles casos nos quais os compostos substancialmente não-tóxicos da presente invenção sejam utilizados. Típicos processos de aeração incluem lavagens pneumáticas, aeração contínua, e uma combinação dos dois. Uma lavagem pneumática é um processo em batelada e usualmente compreende evacuar a câmara por um período relativamente curto, por exemplo, 12 minutos, e em seguida introduzir ar na pressão atmosférica ou maior para o interior da câmara. Esse ciclo é repetido qualquer número de vezes até que a desejada remoção do esterilizante seja conseguida. A aeração contínua envolve tipicamente introduzir ar através da entrada em um local da câmara e em seguida drena-lo através de uma saída no outro lado da câmara mediante aplicar um ligeiro vácuo à

saída. Freqüentemente, as duas abordagens são combinadas. Por exemplo, uma abordagem comum envolve realizar lavagens pneumáticas e em seguida um ciclo de aeração.

#### Exemplos

[00051] Os exemplos a seguir são providos para o propósito de ilustrar a presente invenção, mas sem limitar o seu escopo.

##### Exemplo 1

[00052] O coeficiente de performance (COP) é uma medição universalmente aceita da performance refrigerante, especialmente útil na representação da eficiência termodinâmica relativa de um refrigerante em um ciclo de aquecimento ou de resfriamento específico envolvendo a evaporação ou a condensação do refrigerante. Na engenharia de refrigeração, esse termo expressa a relação de refrigeração útil para energia aplicada pelo compressor na compressão do vapor. A capacidade de um refrigerante representa a quantidade de resfriamento ou de aquecimento que ele proporciona e fornece alguma medição da capacidade de um compressor de bombear quantidades de calor para uma dada taxa volumétrica de fluxo de refrigerante. Em outras palavras, dado um compressor específico, um refrigerante com uma capacidade maior irá transferir mais energia de resfriamento ou de aquecimento. Um meio de avaliar o COP de um refrigerante em condições operacionais específicas é a partir das propriedades termodinâmicas do refrigerante usando técnicas padrões de análise do ciclo de refrigeração (ver, por exemplo, R.C. Downing, FLUORCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).

[00053] Um sistema de ciclo de refrigeração/condicionamento

de ar é provido onde a temperatura do condensador é de cerca de 65,5 °C (150 °F) e a temperatura do evaporador é de cerca de -37,2 °C (-35 °F) sob compressão nominalmente isentrópica com uma temperatura de entrada no compressor de cerca de 10 °C (50 °F). O COP é determinado para diversas composições da presente invenção sobre uma faixa de variação de temperaturas do condensador e do evaporador e reportadas na Tabela I abaixo, tendo por base que HFC-134a possui um valor de COP de 1,00, um valor de capacidade de 1,00 e uma temperatura de descarga de 79,4 °C (175 °F).

Tabela I

Composição refrigerante	COP relativo	Capacidade relativa	Temperatura de descarga (°C/°F)
HFO 1225ye	1,02	0,76	70 / 158
HFO trans-1234ZE	1,04	0,70	73,9 / 165
HFO cis-1234ze	1,13	0,36	68,3 / 155
HFO 1234YF	0,98	1,10	75,5 / 168

[00054] Esse exemplo mostra que alguns dos compostos preferidos para uso com as presentes composições têm cada um uma melhor eficiência energética que HFC-134a (1,02, 1,04 e 1,3 comparada a 1,00) e o compressor que utiliza as presentes composições refrigerantes irá produzir temperaturas de descarga (70 °C, 73,9 °C e 68,3 °C comparada a 79,4 °C), o que é proveitoso uma vez que tal resultado irá igualmente conduzir a reduzidos problemas de manutenção.

#### Exemplo 2

[00055] A miscibilidade de HFO-1225ye e HFO-1234ze com diversos lubrificantes testados é testada. Os lubrificantes

testados são óleo mineral (C3), alquil benzeno (Zerol 150), óleo éster (Móbil EAL 22cc e Solest 120), óleo de polialquíleno glicol (PAG) (Goodwrench Refrigeration Oil for 134a systems), e um óleo poli(alfa-olefina) (CP-6005-100). Para cada combinação refrigerante/óleo, três composições são testadas, ou seja, 5, 20 e 50 pro cento em peso de lubrificante, com o balanço de cada um sendo o composto da presente invenção que está sendo testado.

[00056] As composições lubrificantes são colocadas em tubos de vidro de paredes grossas. Os tubos são evacuados, o composto refrigerante de acordo com a presente invenção é acrescentado e os tubos são então vedados. Os tubos são em seguida colocados em uma câmara com ambiente de banho de ar, a temperatura da qual é variada de a partir de cerca de -50 °C até cerca de 70 °C. Em intervalos de 10 °C, são feitas observações visuais dos conteúdos dos tubos quando da existência de uma ou mais fases líquidas. Em um caso onde mais que uma fase líquida é observada, a mistura é reportada ser imiscível. Em um caso onde existe apenas uma fase líquida observada, mas com uma das fases líquidas ocupando apenas um volume muito pequeno, a mistura é reportada ser parcialmente solúvel.

[00057] O polialquíleno glicol e lubrificantes óleo éster foram julgados serem miscíveis em todas as proporções testadas ao longo de faixa total de temperatura, exceto que para as misturas de HFO-1225ye com polialquíleno glicol, a mistura refrigerante foi descoberta ser imiscível ao longo da faixa de temperatura de -50 °C a -30 °C e ser parcialmente miscível ao longo de -20 °C a 50 °C. Numa concentração de 50% em peso do PAG no refrigerante a 60 °C, a mistura refrigerante/PAG foi

miscível. A 70 °C, ela foi miscível de a partir de 5 por cento em peso do lubrificante no refrigerante até 50 por cento em peso do lubrificante no refrigerante.

### Exemplo 3

[00058] A compatibilidade dos compostos e composições refrigerantes da presente invenção com óleos lubrificantes PAG enquanto em contato com os metais usados nos sistemas de refrigeração e de condicionamento de ar é testada a 350 °C, representando condições muito mais severas que as que são encontradas em muitas aplicações de refrigeração e de condicionamento de ar.

[00059] Cupões de alumínio, cobre e aço são acrescentados aos tubos de vidro de paredes grossas. Dois gramas do óleo são acrescentados aos tubos. Os tubos são em seguida evacuados e um grama do refrigerante é acrescentado. Os tubos são colocados dentro de um forno a 176,7 °C (350 °F) por uma semana e são feitas observações visuais. Ao final do período de exposição, os tubos são removidos.

[00060] Esse procedimento foi feito para as combinações seguintes de óleo e do composto da presente invenção:

- a) HFC-1234ze e óleo PAG GM Goodwrench
- b) HFC-1243zf e óleo PAG GM Goodwrench
- c) HFC-1234ze e óleo PAG MOPAR-56
- d) HFC-1243zf e óleo PAG MOPAR-56
- e) HFC-1225ye e óleo PAG MOPAR-56.

[00061] Em todos os casos, existe uma mínima alteração na aparência dos conteúdos do tubo. Isso indica que os compostos e composições refrigerantes da presente invenção são estáveis em contato com alumínio, aço e cobre encontrados em sistemas de refrigeração e de condicionamento de ar, e os tipos de

óleos lubrificantes que são prováveis de estarem incluídos em tais composições ou usados com tais composições nesses tipos de sistemas.

#### Exemplo Comparativo

[00062] Cupões de alumínio, cobre e aço são acrescentados a um tubo de vidro de paredes grossas e óleo mineral e CFC-12 e aquecidos por uma semana a 350 °C, como no Exemplo 3. Ao final do período de exposição, o tubo é removido e as observações visuais são feitas. Os conteúdos líquidos são observados se tornarem escuros, indicando que existe severa decomposição dos conteúdos do tubo.

[00063] CFC-12 e óleo mineral tem sido até o momento a combinação de escolha em muitos métodos e sistemas refrigerantes. Desse modo, os compostos e composições refrigerantes da presente invenção possuem estabilidade significativamente melhores com muitos óleos lubrificantes comumente utilizados que a combinação refrigerante-óleo lubrificante amplamente utilizada pela arte já existente.

- REIVINDICAÇÕES -

1. Composição de Transferência de Calor, caracterizada por ser de uma composição compreendendo pelo menos um tetrafluoropropeno (HFO-1234) e um lubrificante selecionado a partir de ésteres de polióis e polialquíleno glicóis.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a composição ter um Potencial de Aquecimento Global (GWP) de não mais do que 150.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por o referido Potencial de Aquecimento Global (GWP) não ser maior do que 100.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a composição ter um Potencial de Depleção de Ozônio (ODP) não superior a 0,05.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada por o referido pelo menos um tetrafluoropropeno (HFO-1234) compreender pelo menos um composto no qual o carbono terminal insaturado tem não mais que um substituinte F.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por o referido pelo menos um tetrafluoropropeno (HFO-1234) consistir essencialmente de compostos nos quais o carbono terminal insaturado tem não mais que um substituinte F.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada por o pelo menos um tetrafluoropropeno estar presente numa quantidade de pelo menos

50% em peso da composição de transferência de calor.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada por o pelo menos um tetrafluoropropeno estar presente numa quantidade de pelo menos 70% em peso da composição de transferência de calor.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada por o lubrificante estar presente numa quantidade de 30% a 50% em peso da composição de transferência de calor.

10. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada por o pelo menos um tetrafluoropropeno compreender 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze).

11. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada por o pelo menos um tetrafluoropropeno compreender 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

12. MÉTODO DE TRANSFERIR CALOR PARA OU A PARTIR DE UM FLUIDO OU CORPO, caracterizado por compreender induzir uma mudança de fase em uma composição compreendendo pelo menos um tetrafluoropropeno (HFO-1234) e um lubrificante selecionado a partir de ésteres de polióis e polialquíleno glicóis.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por a composição de transferência de calor ter um Potencial de Aquecimento Global (GWP) de não mais do que 150.

14. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por a composição de transferência de calor ter

um Potencial de Aquecimento Global (GWP) de não mais do que 100.

15. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por a composição de transferência de calor ter um Potencial de Depuração de Ozônio (ODP) não superior a 0,05.