

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 886 654**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2016 PCT/GB2016/050225**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16120645**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2016 E 16706397 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.06.2021 EP 3250656**

54 Título: **Composiciones que comprenden 1,1-difluoroetano, trifluorometano y un tercer componente**

30 Prioridad:

30.01.2015 GB 201501598

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2021

73 Titular/es:

MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.0%)
Eje 106, Zona Industrial
C.P. 78395, San Luis Potosi, S.L.P., MX

72 Inventor/es:

LOW, ROBERT E y
SHARRATT, ANDREW

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 886 654 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

Composiciones que comprenden 1,1-difluoroetano, trifluorometano y un tercer componente

- 5 La invención se refiere a composiciones, preferentemente a composiciones de transferencia de calor y, en particular, a composiciones de transferencia de calor de temperatura ultrabaja que pueden ser adecuadas como reemplazos de refrigerantes existentes tales como R-508A, R-508B, R-23 o R-13B1.
- 10 La enumeración o la descripción de un documento publicado previamente o cualquier antecedente en la presente memoria descriptiva no debe considerarse necesariamente una aceptación de que el documento o el antecedente forme parte del estado de la técnica o de que sean el conocimiento común general.
- 15 Los sistemas de refrigeración mecánicos y los dispositivos de transferencia de calor relacionados, tales como bombas de calor y sistemas de aire acondicionado, son bien conocidos. En tales sistemas, un líquido refrigerante se evapora a baja presión tomando calor de la zona circundante. A continuación, el vapor resultante se comprime y pasa a un condensador donde se condensa y emite calor a una segunda zona, el condensado se devuelve a través de una válvula de expansión al evaporador, completando así el ciclo. La energía mecánica requerida para comprimir el vapor y bombear el líquido es proporcionada por, por ejemplo, un motor eléctrico o un motor de combustión interna.
- 20 Ciertas aplicaciones de refrigerante, especialmente refrigeración biomédica, utilizan gases refrigerantes de bajo punto de ebullición para lograr el enfriamiento de los materiales, normalmente a temperaturas de aproximadamente -85 °C o inferiores. Estos fluidos a veces se denominan refrigerantes de temperatura ultrabaja (ULT) o criogénicos.
- 25 Los refrigerantes ULT no inflamables más utilizados actualmente son R-508A y el R-508B. El término R-508 se usa en el presente documento para referirse a R-508A y R-508B, que son mezclas de trifluorometano (R-23) con hexafluoroetano (R-116) y están clasificados como A1 por la clasificación ASHRAE Standard 34.
- 30 Las aplicaciones típicas de baja temperatura de los fluidos R-508 son normalmente sistemas en cascada: un primer ciclo de refrigeración por compresión de vapor enfría el aire dentro de un compartimento refrigerado entre aproximadamente -80 y -95 °C por evaporación del líquido R-508. A continuación, el refrigerante gaseoso se comprime y se condensa en un intercambiador de calor, donde vaporiza un segundo refrigerante (por ejemplo, R-404A). Una temperatura de condensación típica para R-508 en este intercambiador está en el intervalo de -50 a -30 °C, normalmente aproximadamente 40 °C. El segundo vapor refrigerante es comprimido por un segundo compresor y después se condensa contra el aire ambiente.
- 35 El potencial de calentamiento de efecto invernadero (o global) (GWP) de los gases refrigerantes no inflamables de bajo punto de ebullición, tales como R-508 o R-23, es alto (por ejemplo, aproximadamente 13000), y se desea encontrar fluidos que se puedan utilizar en esta aplicación con menor GWP, para reducir el impacto medioambiental de las fugas de refrigerante.
- 40 Al buscar refrigerantes alternativos de baja temperatura, también deben tenerse en cuenta otros factores. En primer lugar, si el fluido se va a utilizar como un fluido de conversión o reacondicionamiento en un equipo existente, o como un "drop-in" para un equipo nuevo usando un diseño de sistema R-508 esencialmente sin cambios, es muy deseable la no inflamabilidad, ya que el diseño existente se habrá basado en el uso de fluido no inflamable.
- 45 Si se va a emplear un fluido alternativo en un diseño de sistema completamente nuevo, entonces puede ser tolerable cierto grado de inflamabilidad; pero el uso de fluidos altamente inflamables puede imponer penalizaciones en el coste y el desempeño para mitigar los peligros. El tamaño de carga aceptable (masa de refrigerante) en un sistema también se rige por la clasificación de inflamabilidad del fluido, con fluidos de clase 3, tal como etano, siendo el más estrictamente limitado. En este caso, es muy deseable una característica de inflamabilidad más débil, ya que puede permitir cargas del sistema mayores.
- 50 En tercer lugar, la aplicación típica de dichos fluidos es en equipos comerciales o de laboratorio, por lo que los sistemas se ubicarán en edificios. Por tanto, es deseable tener una toxicidad aceptablemente baja como característica del fluido.
- 55 Adicionalmente, la capacidad volumétrica (una medida de la potencia de enfriamiento que puede alcanzar un tamaño determinado de compresor) y la eficiencia energética son importantes. Esto es especialmente cierto en el funcionamiento en cascada, ya que la ineficacia en la etapa de baja temperatura también aumenta el consumo de energía del compresor en la etapa superior de la cascada.
- 60 El R-170 (etano) tiene un GWP muy bajo, rendimiento y toxicidad de refrigeración aceptables, pero su alta inflamabilidad limita su aplicación: por ejemplo, las normas de seguridad pueden restringir la cantidad máxima de carga de refrigerante en los electrodomésticos.
- 65 Zhang *et al.* (J Chem Eng Data 2005 50 2074-2076 y Fluid Phase Equilibria 2006 240 73-78) han descrito mezclas binarias de R-170 con R-116. Identificaron una composición binaria azeotrópica de estos dos componentes.

El R-744 (dióxido de carbono) no es inflamable, pero no se puede usar solo en la etapa inferior de los sistemas en cascada ULT porque las temperaturas de funcionamiento están por debajo del punto triple del R-744. Esto significa que podría formarse dióxido de carbono sólido (hielo seco) en las secciones de baja presión del sistema, lo que conduce a bloqueos, control deficiente y funcionamiento ineficiente.

Valtz et al (Fluid Phase Equilibria 258 (2007) 179-185) han descrito mezclas binarias de R-744 con R-116. Identificaron una composición binaria azeotrópica de estos dos componentes.

El documento WO2014/134821 se refiere a composiciones, métodos y sistemas que tienen utilidad particularmente en aplicaciones de refrigeración. El documento WO2014/156190 se refiere a un aparato de refrigeración binario que utiliza un refrigerante mixto. El documento CN101434831 se refiere al campo del enfriamiento mediante el uso de un sistema en cascada, en particular a un medio de trabajo de mezcla a baja temperatura de un sistema de refrigeración en cascada que contiene N₂O (R744A).

El documento WO2015/147338 se refiere a un aparato de refrigeración binario que utiliza un refrigerante mixto.

El documento WO2015/015188 se refiere a composiciones, preferentemente a composiciones de transferencia de calor y, en particular, a composiciones de transferencia de calor a temperatura ultrabaja.

R-1132a (1,1-difluoroetano, también conocido como fluoruro de vinilideno) también tiene un GWP bajo y una toxicidad aceptable. La inflamabilidad de R-1132a es reducida en comparación con el etano, pero todavía se encuentra en la clase de inflamabilidad 2. El documento US6054064 describe el uso de R-1132a en ciertas composiciones refrigerantes que incluyen mezclas con R-23, R-32, R-125, R-134a y R-143a. La eficiencia energética termodinámica de R-1132a puro es cercana a la de R-508 pero su capacidad de refrigeración es reducida.

Por tanto, existe la necesidad de proporcionar refrigerantes alternativos que tengan propiedades mejoradas tales como GWP bajo, sin embargo, posee un rendimiento de refrigeración, características de inflamabilidad y toxicología aceptables. También existe la necesidad de proporcionar refrigerantes alternativos que puedan usarse en dispositivos existentes tales como dispositivos de refrigeración con poca o ninguna modificación.

La presente invención aborda las deficiencias anteriores y otras mediante la provisión de una composición que comprende 1,1-difluoroetano (fluoruro de vinilideno, R-1132a), trifluorometano y 1 % en peso a 45 % en peso de dióxido de carbono (R-744, CO₂).

También se proporciona el uso de las composiciones de la invención como refrigerantes, preferentemente refrigerantes de temperatura ultrabaja. Las temperaturas ultrabajas alcanzadas por las composiciones de la invención pueden ser de -70 °C o menos, tales como -80 °C o menos, preferentemente -85 °C o menos o incluso -90 °C o menos.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones de la invención exhiben capacidades de refrigeración mejoradas aún más en comparación con R-23 y una inflamabilidad reducida en comparación con R-1132a.

La invención es tal como se define en las reivindicaciones.

Las composiciones de la invención pueden contener aproximadamente un 15 % en peso o menos de dióxido de carbono, tal como aproximadamente un 10 % en peso o menos de dióxido de carbono.

Ventajosamente, las composiciones de la invención pueden comprender de aproximadamente 1 a aproximadamente 98 % en peso de R-1132a y/o de aproximadamente 1 a aproximadamente 98 % en peso de R-23.

Preferentemente, las composiciones pueden contener de aproximadamente 35 a aproximadamente 95 % en peso de R-1132a, tal como de aproximadamente 35 a aproximadamente 90 % en peso, de aproximadamente 35 a aproximadamente 85 % en peso de R-1132a o de aproximadamente 37 a aproximadamente 80 % en peso de R-1132. Incluso más preferentemente, las composiciones pueden comprender de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 % en peso de R-1132a. Ventajosamente, las composiciones pueden contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 % en peso de R-23, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 % en peso de R-23, por ejemplo, de aproximadamente 60 a aproximadamente 70 % en peso de R-23 o de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de R-23. La composición de la invención puede contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de R-23, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso de R-23 o de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 % en peso de R-23, de aproximadamente 7 a aproximadamente 22 % en peso de R-23 o de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 % en peso de R-23. La invención, la composición contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 45 % en peso de dióxido de carbono, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 35 % en peso de dióxido de carbono, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de dióxido de carbono, incluso más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 % en peso de dióxido de carbono o incluso de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso de dióxido de carbono.

Preferentemente, las composiciones comprenden de aproximadamente 35 a aproximadamente 95 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 % en peso de R-23, de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 % en peso de R-116 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 35 % en peso de dióxido de carbono.

Ventajosamente, las composiciones comprenden de aproximadamente 30 a aproximadamente 85 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de R-23 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 % en peso de dióxido de carbono.

5 Preferentemente, las composiciones comprenden de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de R-23 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso de dióxido de carbono; tal como de aproximadamente 45 a aproximadamente 70 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso de R-23 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 % en peso de dióxido de carbono, o incluso de aproximadamente 45 a aproximadamente 70 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso de R-23 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 % en peso de dióxido de carbono.

15 En una realización, la composición de la invención comprende tanto R-116 como R-170. Preferentemente, la composición comprende R-116 y R-170 en las cantidades especificadas anteriormente. En una realización, las composiciones pueden contener de aproximadamente 35 a aproximadamente 95 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 % en peso de R-23, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso de R-116 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de R-170.

20 Preferentemente, las composiciones comprenden de aproximadamente 35 a aproximadamente 70 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de R-23, de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de R-116 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de R-170; tal como de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de R-23, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de R-116 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 % en peso de R-170.

En una realización, las composiciones comprenden de aproximadamente 35 a aproximadamente 95 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 % en peso de R-23, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso de R-116 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de dióxido de carbono.

30 Preferentemente, las composiciones comprenden de aproximadamente 35 a aproximadamente 70 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de R-23, de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de R-116 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 % en peso de dióxido de carbono; tal como de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de R-23, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de R-116 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso de R-170.

En una realización, las composiciones comprenden de aproximadamente 35 a aproximadamente 95 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 % en peso de R-23, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de R-170 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de dióxido de carbono.

45 Preferentemente, las composiciones comprenden de aproximadamente 35 a aproximadamente 70 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso de R-23, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 % en peso de R-170 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 % en peso de dióxido de carbono.

Preferentemente, las composiciones comprenden de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de R-23, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso de R-170 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso de R-170.

50 En una realización, la composición comprende R-1132a, R-23, R-116, R-170 y dióxido de carbono.

En algunos casos, en los que la composición no comprende adicionalmente hexafluoroetano (R-116), la composición comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 98 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 98 % en peso de R-23 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso de dióxido de carbono. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición puede comprender de aproximadamente 35 a 98 % en peso de R-1132a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 % en peso de R-23 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 % en peso de dióxido de carbono. En algunas de estas realizaciones, la composición puede comprender de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 % en peso de R-23, por ejemplo, de aproximadamente 45 a aproximadamente 55 % en peso de R23. Se prefiere que cualquiera de tales composiciones comprenda de aproximadamente 4 a aproximadamente 16 % en peso de dióxido de carbono.

65 Cualquiera de las composiciones descritas anteriormente puede contener además un hidrocarburo, en las que el hidrocarburo es adicional a cualquier etano presente en la composición. Ventajosamente, el inmunomodulador es uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en propano, propeno, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el hidrocarburo comprende n-pentano.

5 Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que, cuando está presente, la inclusión de etano y/o un compuesto de hidrocarburo adicional puede mejorar la miscibilidad en aceite, la solubilidad y/o las características de retorno. Preferentemente, las composiciones de la invención contienen preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso del componente de hidrocarburo, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 %.

En una realización, las composiciones pueden consistir esencialmente en los componentes indicados.

10 Por la expresión "consiste esencialmente en", se quiere decir que las composiciones de la invención no contienen sustancialmente otros componentes, en particular, no se conocen otros compuestos (hidro)(fluoro) (por ejemplo, (hidro)(fluoro)alcanos o (hidro)(fluoro)alquenos) en las composiciones de transferencia de calor. La expresión "consiste en" se incluye en el significado de "consiste esencialmente en".

15 En una realización, las composiciones de la invención están sustancialmente exentas de cualquier componente que tenga propiedades de transferencia de calor (distintos de los componentes especificados). Por ejemplo, las composiciones de la invención pueden estar sustancialmente exentas de cualquier otro compuesto hidrofluorocarbono.

20 Por "sustancialmente no" y "sustancialmente exento/a de", se incluye el significado de que las composiciones de la invención contienen 0,5 % en peso o menos del componente indicado, preferentemente un 0,1 % o menos, tomando como base el peso total de la composición.

Las composiciones de la invención pueden ser azeotrópicas.

25 Por composición azeotrópica, se incluye el significado de una composición que en equilibrio vapor-líquido tiene la misma composición en ambas fases, y cuyo punto de ebullición es menor que el de los componentes puros. Se ha descubierto que todas las composiciones azeotrópicas de la invención exhiben una desviación positiva de la idealidad. Por composición casi azeotrópica se incluye el significado de composiciones líquidas cuya presión de vapor está por encima de la del componente puro con el punto de ebullición más bajo cuando se mide a temperatura equivalente, pero cuya composición de vapor en equilibrio puede diferir de la composición líquida.

30 Todos los productos químicos descritos en el presente documento están disponibles comercialmente. Por ejemplo, los fluorocarbonos pueden obtenerse de Apollo Scientific (Reino Unido) y el dióxido de carbono puede obtenerse de proveedores de gas licuado tal como Linde AG.

35 Como se usa en el presente documento, todos los % de las cantidades mencionadas en las composiciones del presente documento, incluidos en las reivindicaciones, se expresan en peso basándose en el peso total de las composiciones, a menos que se indique otra cosa.

40 Con el término "aproximadamente", tal como se utiliza en relación con valores numéricos de cantidades de componentes en % en peso, se incluye el significado de $\pm 0,5$ % en peso, por ejemplo $\pm 0,2$ % en peso o $\pm 0,1$ % en peso.

45 Para disipar cualquier duda, debe entenderse que los valores superior e inferior indicados para intervalos de cantidades de componentes en las composiciones de la invención descritas en el presente documento pueden intercambiarse de cualquier manera, siempre que los intervalos resultantes caigan dentro del alcance más amplio de la invención.

Las composiciones de la invención tienen un potencial cero de agotamiento del ozono

50 Normalmente, las composiciones de la invención tienen un GWP de menos de aproximadamente 12000, tal como inferior a aproximadamente 11000.

55 En una realización, las composiciones de la invención tienen un GWP de menos de aproximadamente 11000, preferentemente menos de aproximadamente 10500 o aproximadamente 10000 o aproximadamente 9000 o aproximadamente 8000.

60 En un aspecto, las composiciones de la invención que comprenden R-1132a, R-116 y R-23 tienen un GWP de menos de aproximadamente 11000, por ejemplo menos de aproximadamente 10000, por ejemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 10000 o de aproximadamente 100 a aproximadamente 7000

65 En una realización, las composiciones de la invención que comprenden R-1132a, R-23, R-116 y el CO₂ tienen un GWP de menos de aproximadamente 10000, por ejemplo menos de aproximadamente 9000, por ejemplo, de aproximadamente 1000 a aproximadamente 8000 o de aproximadamente 2000 a aproximadamente 7000.

Normalmente, las composiciones de la invención objeto presentan un riesgo de inflamabilidad reducido en comparación con R-1132a.

La inflamabilidad se puede determinar de acuerdo con la norma 34 de ASHRAE que incorpora la norma E-681 de ASTM con la metodología de prueba según el Anexo 34p de 2004, cuyo contenido íntegro se incorpora al presente documento por referencia.

5 En algunas realizaciones, las composiciones tienen uno o más de (a) un límite inflamable inferior más alto; (b) una mayor energía de ignición (a veces denominada energía de autoignición o pirólisis); o (c) una menor velocidad de llama en comparación con R-1132a solo. Preferentemente, las composiciones de la invención son menos inflamables en comparación con R-1132a en uno o más de los siguientes aspectos: límite inferior de inflamabilidad a 23 °C; límite inferior de inflamabilidad a 60 °C; amplitud del intervalo de inflamabilidad a 23 °C o 60 °C; temperatura de autoignición (temperatura de descomposición térmica); energía mínima de ignición en aire seco o velocidad de llama. Los límites de inflamabilidad se determinan de acuerdo con los métodos especificados en ASHRAE-34 y la temperatura de autoignición se determina en un matraz de vidrio de 500 ml por el método de ASTM E659-78.

15 En una realización preferida, las composiciones de la invención son no inflamables. Por ejemplo, las composiciones de la invención no son inflamables a una temperatura de prueba de 60 °C usando la metodología ASHRAE-34. Ventajosamente, las mezclas de vapor que existen en equilibrio con las composiciones de la invención a cualquier temperatura entre aproximadamente -20 °C y 60 °C tampoco son inflamables.

20 En algunas aplicaciones, puede que no sea necesario que la formulación se clasifique como no inflamable según la metodología ASHRAE-34; es posible desarrollar fluidos cuyos límites de inflamabilidad se reduzcan lo suficiente en el aire para hacerlos seguros para su uso en la aplicación, por ejemplo, si físicamente no es posible hacer una mezcla inflamable filtrando la carga del equipo de refrigeración hacia los alrededores.

25 En una realización, las composiciones de la invención tienen una inflamabilidad clasificable como 1 o 2L según el método de clasificación ASHRAE norma 34, indicando no inflamabilidad (clase 1) o un fluido débilmente inflamable con una velocidad de llama inferior a 10 cm/s (clase 2L).

30 Una composición de la invención preferentemente tiene un deslizamiento de temperatura en un evaporador o condensador de menos de aproximadamente 10 K, incluso más preferentemente, menos de aproximadamente 5 K, tal como menos de aproximadamente 1 K.

35 La temperatura crítica de una composición de transferencia de calor debería ser más alta que la temperatura máxima esperada del condensador. Esto se debe a que la eficiencia del ciclo disminuye a medida que se acerca la temperatura crítica. A medida que esto sucede, el calor latente del refrigerante se reduce y, por lo tanto, una mayor parte del rechazo de calor en el condensador tiene lugar al enfriar el refrigerante gaseoso; esto requiere más área por unidad de calor transferida. La temperatura crítica de R-508B es de aproximadamente 11 °C (datos estimados por REFPROP).

40 En un aspecto, las composiciones de la invención tienen una temperatura crítica superior a aproximadamente 0 °C, preferentemente, superior a aproximadamente 10 °C

45 Se cree que las composiciones de la invención exhiben una combinación completamente inesperada de baja/no inflamabilidad, niveles bajos de GWP, miscibilidad mejorada del lubricante y propiedades mejoradas de rendimiento de refrigeración. Algunas de estas propiedades de rendimiento de refrigeración se explican con más detalle a continuación.

50 Las composiciones de la invención tienen normalmente una capacidad de refrigeración volumétrica que es al menos el 85 % de la de R-508 en condiciones de ciclo comparables. Preferentemente, las composiciones de la invención tienen una capacidad de refrigeración volumétrica que es al menos el 90 % de la de R-508, por ejemplo, de aproximadamente un 95 % a aproximadamente un 120 % de la de R-508.

55 Las composiciones de la invención normalmente son capaces de alcanzar temperaturas de -70 °C o menos, preferentemente -80 °C o menos, por ejemplo -85 °C o menos mientras se mantiene la presión de evaporación por encima de la presión atmosférica.

60 En una realización, la eficiencia del ciclo (coeficiente de rendimiento, COP) de las composiciones de la invención está dentro de aproximadamente el 5 % o incluso mejor que el fluido refrigerante existente que está reemplazando. Convenientemente, la temperatura de descarga del compresor de las composiciones de la invención está dentro de aproximadamente 15 K del fluido refrigerante existente que está reemplazando, preferentemente de aproximadamente 10 K o incluso aproximadamente 5 K.

65 Las composiciones de la invención normalmente son adecuadas para su uso en diseños existentes de equipos, por ejemplo, equipos de refrigeración ULT, y son compatibles con todas las clases de lubricantes que se utilizan actualmente con refrigerantes HFC establecidos. Opcionalmente, pueden estabilizarse o compatibilizarse con aceites minerales mediante el uso de aditivos apropiados.

Preferentemente, cuando se utiliza en equipos de transferencia de calor, la composición de la invención se combina con un lubricante.

5 Convenientemente, el lubricante se selecciona del grupo que consiste en aceites minerales, aceite de silicona, polialquilbencenos (PAB), ésteres de poliol (POE), polialquilenglicoles (PAG), ésteres de polialquilenglicol (ésteres de PAG), éteres de polivinilo (PVE), poli (alfa-olefinas) y combinaciones de las mismas. Los PAG y los POE son actualmente los lubricantes preferidos para las composiciones de la invención.

10 Ventajosamente, el lubricante comprende además un estabilizante.

Preferentemente, el estabilizante se selecciona del grupo que consiste en compuestos a base de dieno, fosfatos, compuestos fenólicos y epóxidos y mezclas de los mismos.

15 Convenientemente, la composición de la invención se puede combinar con un retardante de llama.

20 Ventajosamente, el retardante de llama se selecciona del grupo que consiste en tri-(2-cloroetil)-fosfato, (cloropropil)fosfato, fosfato de tri-(2,3-dibromopropilo), tris-(1,3-dicloropropil)-fosfato, fosfato de diamonio, varios compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, cloruro de polivinilo, un yodocarbono fluorado, un bromocarbono fluorado, trifluoro yodometano, perfluoroalquilaminas, bromo-fluoroalquilaminas y mezclas de las mismas.

25 En una realización, la invención proporciona un dispositivo de transferencia de calor que comprende una composición de la invención.

Preferentemente, el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración.

Convenientemente, el dispositivo de transferencia de calor es un sistema de refrigeración de temperatura ultrabaja.

30 Ventajosamente, el dispositivo de transferencia de calor contiene un sistema en cascada.

La invención también proporciona el uso de una composición de la invención en un dispositivo de transferencia de calor como se describe en el presente documento.

35 Según otro aspecto de la invención, se proporciona una composición pulverizable que comprende un material a pulverizar y un propelente que comprende una composición de la invención.

40 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para enfriar un artículo que comprende condensar una composición de la invención y luego evaporar dicha composición en las proximidades del artículo a enfriar.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para calentar un artículo que comprende condensar una composición de la invención en las proximidades del artículo a calentar y luego evaporar dicha composición.

45 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para extraer una sustancia de la biomasa que comprende poner en contacto la biomasa con un disolvente que comprende una composición de la invención y separar la sustancia del disolvente.

50 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para limpiar un artículo que comprende poner en contacto el artículo con un disolvente que comprende una composición de la invención.

55 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para extraer un material de una solución acuosa que comprende poner en contacto la solución acuosa con un disolvente que comprende una composición de la invención y separar el material del disolvente.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para extraer un material de una matriz sólida en partículas que comprende poner en contacto la matriz sólida en partículas con un disolvente que comprende una composición de la invención y separar el material del disolvente.

60 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un dispositivo mecánico de generación de energía que contiene una composición de la invención.

Preferentemente, el dispositivo mecánico de generación de energía está adaptado para usar un ciclo Rankine o una modificación del mismo para generar trabajo a partir del calor.

65 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método de reacondicionamiento de un dispositivo de

- transferencia de calor que comprende la etapa de eliminar un fluido de transferencia de calor existente e introducir una composición de la invención. Preferentemente, el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración, aún más preferentemente, el dispositivo es un sistema de refrigeración de temperatura ultrabaja. Preferentemente, el sistema de refrigeración enfría un compartimento a menos de aproximadamente $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente menos de aproximadamente $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, a menos de $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ o incluso a menos de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Ventajosamente, el método comprende además la etapa de obtener una asignación de crédito por emisión de gases de efecto invernadero (por ejemplo, dióxido de carbono).
- De acuerdo con el método de reacondicionamiento descrito anteriormente, un fluido de transferencia de calor existente puede eliminarse completamente del dispositivo de transferencia de calor antes de introducir una composición de la invención. Un fluido de transferencia de calor existente también se puede eliminar parcialmente de un dispositivo de transferencia de calor, seguido de la introducción de una composición de la invención.
- Las composiciones de la invención también se pueden preparar simplemente mezclando R-1132a, R-23 (y otros componentes tales como R-116, R-170, R-744, hidrocarburos, un lubricante, un estabilizante o un retardante de llama adicional) en las proporciones deseadas. A continuación, las composiciones pueden añadirse a un dispositivo de transferencia de calor (o usarse de cualquier otra forma como se define en el presente documento).
- En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para reducir el impacto ambiental que surge de la operación de un producto que comprende un compuesto o composición existente, comprendiendo el método reemplazar al menos parcialmente el compuesto o composición existente con una composición de la invención. Preferentemente, este método comprende la etapa de obtener una asignación de crédito por emisión de gases de efecto invernadero.
- Por impacto ambiental se incluye la generación y emisión de gases de efecto invernadero a través del funcionamiento del producto.
- Como se ha mencionado anteriormente, se puede considerar que este impacto ambiental incluye no solo las emisiones de compuestos o composiciones que tienen un impacto ambiental significativo por fugas u otras pérdidas, pero también incluye la emisión de dióxido de carbono derivada de la energía consumida por el dispositivo a lo largo de su vida útil. Dicho impacto ambiental puede cuantificarse mediante la medida conocida como Impacto de Calentamiento Equivalente Total (TEWI). Esta medida se ha utilizado para cuantificar el impacto medioambiental de determinados equipos fijos de refrigeración y aire acondicionado, incluyendo, por ejemplo, sistemas de refrigeración de supermercados (véase, por ejemplo, [http://en.wikipedia.org/wiki/Total equivalent warming impact](http://en.wikipedia.org/wiki/Total_equivalent_warming_impact)).
- Se puede considerar además que el impacto medioambiental incluye las emisiones de gases de efecto invernadero que surgen de la síntesis y fabricación de los compuestos o composiciones. En este caso, las emisiones de fabricación se suman al consumo de energía y a los efectos de pérdida directa para obtener la medida conocida como Producción de carbono durante el ciclo de vida (LCCP, véase por ejemplo <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007papasawa.pdf>). El uso de LCCP es común para evaluar el impacto ambiental de los sistemas de aire acondicionado de automóviles.
- Los créditos de emisión se otorgan por reducir las emisiones contaminantes que contribuyen al calentamiento global y pueden, por ejemplo, estar en bancos, negociarse o venderse. Se expresan convencionalmente en la cantidad equivalente de dióxido de carbono. Por tanto, si se evita la emisión de 1 kg de R-134a, se podrá conceder un crédito de emisión de $1 \times 1300 = 1300$ kg de CO_2 equivalente.
- En otra realización de la invención, se proporciona un método para generar crédito(s) de emisión de gases de efecto invernadero que comprende (i) reemplazar un compuesto o composición existente con una composición de la invención, en la que la composición de la invención tiene un GWP más bajo que el compuesto o composición existente; y (ii) obtener crédito por emisión de gases de efecto invernadero por dicha etapa de reemplazo.
- En una realización preferida, el uso de la composición de la invención da como resultado que el equipo tenga un Impacto de Calentamiento Equivalente Total menor y/o una producción de carbono en el ciclo de vida menor que la que se obtendría mediante el uso del compuesto o composición existente.
- Estos métodos pueden llevarse a cabo en cualquier producto adecuado, por ejemplo en los campos del aire acondicionado, refrigeración (por ejemplo, refrigeración de temperatura baja y media), transferencia de calor, aerosoles o propulsores pulverizables, dieléctricos gaseosos, supresión de llamas, disolventes (por ejemplo, vehículos para aromatizantes y fragancias), limpiadores, anestésicos tópicos y aplicaciones de expansión. Preferentemente, el campo es la refrigeración de temperatura ultrabaja.
- Los ejemplos de productos adecuados incluyen dispositivos de transferencia de calor, composiciones pulverizables, disolventes y dispositivos mecánicos de generación de energía. En una realización preferida, el producto es un dispositivo de transferencia de calor, tal como un dispositivo de refrigeración o un sistema de refrigeración de

temperatura ultrabaja.

El compuesto o composición existente tiene un impacto ambiental medido por GWP y/o TEWI y/o LCCP que es mayor que la composición de la invención que lo reemplaza. El compuesto o composición existente puede comprender un compuesto fluorocarbonado, tal como un compuesto perfluoro-, hidrofluoro-, clorofluoro o hidroclofluorocarbono o puede comprender una olefina fluorada.

Preferentemente, el compuesto o composición existente es un compuesto o composición de transferencia de calor tal como un refrigerante. Los ejemplos de refrigerantes que pueden reemplazarse incluyen refrigerantes ULT tal como R-508A, R-508B, R-23 y R-13B1.

Se puede reemplazar cualquier cantidad del compuesto o composición existente para reducir el impacto ambiental. Esto puede depender del impacto ambiental del compuesto o composición existente que se reemplaza y del impacto ambiental de la composición de reemplazo de la invención. Preferentemente, el compuesto o composición existente en el producto se reemplaza completamente por la composición de la invención.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes, haciendo referencia a los siguientes dibujos:

La figura 1 muestra un gráfico de la concentración de R-23 frente a la capacidad relativa al R-508A para las composiciones de R-1132a, R-23 y dióxido de carbono; la figura 2 muestra un gráfico de la concentración de R-23 contra el coeficiente de rendimiento relativo al R-508A para las composiciones de R-1132a, R-23 y dióxido de carbono.

Ejemplos

Tabla 1: Condiciones de ciclo para modelar composiciones ternarias

Condiciones de ciclo para el modelado		
Temperatura de condensación	°C	-40
Temperatura de evaporación	°C	-85
Temperatura de succión	°C	igual que la salida del evaporador
Eficiencia isentrópica		65 %
Subenfriamiento	K	5
Recalentamiento del evaporador	K	5
Relación de holgura del compresor		3 %

Composiciones de R-1132a, R23 y dióxido de carbono

El rendimiento de las composiciones ternarias de la invención se proporciona en las siguientes Tablas 15 a 18, que enumeran las características de rendimiento para varias composiciones ternarias. Los gráficos de la capacidad y el coeficiente de rendimiento de las composiciones en relación con la concentración de R-508A frente a la concentración de R-23 se muestran en las figuras 1 y 2.

Las condiciones de ciclo utilizadas en el modelado se muestran en la Tabla 1.

Tabla 14 - Rendimiento calculado de referencia (r508b) y componentes puros

		R508A	R1132a	R23
Capacidad relativa a la referencia		100,0 %	83,4 %	79,3 %
COP relativo a la temperatura de descarga de referencia		100,0 %	94,2 %	91,3 %
diferencia (K)		0,0	-3,8	46,1
Proporción de presión	-	7,71	6,74	8,35
Deslizamiento del condensador	K	0,2	0,0	0,0
Deslizamiento del evaporador	K	0,4	0,0	0,0
Presión de condensación	bar	8,53	7,01	7,06
Presión de evaporación	bar	1,11	1,04	0,85
COP	-	2,41	2,27	2,20
Temperatura de descarga	°C	11,4	7,6	57,5
Capacidad volumétrica	kJ/m ³	935	780	742

Tabla 15

Cantidad	Unidades											
	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %
CO ₂	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %
R23	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	96 %	96 %
R1132a	96 %	86 %	76 %	66 %	56 %	46 %	36 %	26 %	16 %	6 %		
Capacidad relativa a la referencia	86,2 %	88,2 %	89,8 %	90,8 %	91,3 %	91,2 %	90,4 %	88,9 %	86,8 %	84,1 %		
COP relativo a la descarga de referencia	94,1 %	94,0 %	93,8 %	93,5 %	93,3 %	92,9 %	92,5 %	92,2 %	91,8 %	91,4 %		
temperatura												
diferencia (K)	-1,5	1,3	4,4	7,9	11,9	16,4	21,7	27,8	34,7	42,5		
Proporción de presión	6,8	6,8	6,9	7,0	7,1	7,3	7,4	7,6	7,9	8,1		
Deslizamiento del condensador	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4		
Deslizamiento del evaporador	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,6	0,6	0,5		
Presión de condensación	7,23	7,41	7,56	7,68	7,75	7,79	7,78	7,71	7,60	7,42		
Presión de evaporación	1,07	1,08	1,09	1,10	1,09	1,07	1,04	1,01	0,96	0,91		
COP	2,27	2,26	2,26	2,25	2,25	2,24	2,23	2,22	2,21	2,20		
Temperatura de descarga	9,9	12,7	15,8	19,3	23,3	27,8	33,1	39,2	46,1	53,9		
Capacidad volumétrica	806	824	839	849	854	853	845	831	812	786		

Tabla 17

	R744	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %	12 %
	R23	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	80 %	80 %	80 %	80 %	80 %	80 %	80 %	80 %
	R1132a	88 %	78 %	68 %	58 %	48 %	38 %	28 %	18 %	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %
Cantidad																		
Unidades																		
Capacidad relativa a la referencia		91,4 %	93,3 %	94,6 %	95,5 %	95,7 %	95,2 %	94,0 %	92,2 %	89,8 %								
COP relativo a la referencia		94,0 %	93,8 %	93,6 %	93,3 %	92,9 %	92,5 %	92,1 %	91,7 %	91,3 %								
Diferencia de temperatura de descarga (K)		3,2	6,2	9,6	13,5	18,0	23,2	29,2	36,0	43,9								
Proporción de presión	-	6,8	6,9	7,0	7,1	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0								
Deslizamiento del condensador	K	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,7								
Deslizamiento del evaporador	K	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,7								
Presión de condensación	bar	7,65	7,82	7,95	8,05	8,12	8,13	8,10	8,01	7,87								
Presión de evaporación	bar	1,12	1,13	1,14	1,14	1,13	1,10	1,07	1,03	0,98								
COP	-	2,27	2,26	2,26	2,25	2,24	2,23	2,22	2,21	2,20								
Temperatura de descarga	°C	14,6	17,6	21,0	24,9	29,4	34,6	40,6	47,4	55,3								
Capacidad volumétrica	kJ/m ³	855	872	885	893	894	890	879	862	839								

Tabla 18

Cantidad	Unidades											
	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %
Capacidad relativa a la referencia	R744	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %	16 %
COP relativo a la referencia	R23	0 %	10 %	20 %	20 %	30 %	30 %	40 %	40 %	50 %	60 %	70 %
Diferencia de temperatura de descarga (K)	R1132a	84 %	74 %	64 %	64 %	54 %	54 %	44 %	44 %	34 %	24 %	14 %
Proporción de presión		93,9 %	95,6 %	96,9 %	96,9 %	97,6 %	97,6 %	97,6 %	97,6 %	96,9 %	95,6 %	93,6 %
Deslizamiento del condensador		94,0 %	93,7 %	93,5 %	93,5 %	93,1 %	93,1 %	92,8 %	92,8 %	92,3 %	91,9 %	91,4 %
Deslizamiento del evaporador		5,5	8,7	12,3	12,3	16,5	16,5	21,2	21,2	26,8	33,1	40,4
Presión de condensación		6,9	6,9	7,0	7,0	7,1	7,1	7,3	7,3	7,4	7,6	7,8
Presión de evaporación		1,0	0,9	0,8	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,7
COP		0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,7	0,8
Temperatura de descarga		7,85	8,01	8,14	8,14	8,23	8,23	8,28	8,28	8,29	8,24	8,14
Capacidad volumétrica		1,15	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,14	1,14	1,12	1,08	1,04
		2,26	2,26	2,25	2,25	2,24	2,24	2,24	2,24	2,22	2,21	2,20
		16,9	20,1	23,7	23,7	27,9	27,9	32,6	32,6	38,2	44,5	51,8
		878	894	906	906	912	912	913	913	906	894	876

5 Estos datos muestran que las composiciones ternarias de R-1132a, R23 y dióxido de carbono son adecuados como sustitutos directos de las composiciones de R-508. En particular, se observa que las composiciones que incluyen aproximadamente un 20 a aproximadamente un 60 % en peso de R-23 proporcionan una capacidad optimizada, que cuando se combina con las características reductoras de la inflamabilidad de R-23, puede ser particularmente deseable.

10 Las preferencias y opciones para un aspecto determinado, característica o parámetro de la invención deben, a menos que el contexto indique otra cosa, considerarse como divulgadas en combinación con todas y cada una de las preferencias y opciones para todos los demás aspectos, características y parámetros de la invención.

La invención se define según las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
- 5 i) 1,1-difluoroetano (fluoruro de vinilideno, R-1132a);
 ii) trifluorometano (R-23); y
 iii) del 1 % en peso al 45 % en peso de dióxido de carbono (R-744, CO₂).
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además uno o más compuestos seleccionados entre hexafluoroetano (R-116) y/o etano (R-170).
- 15 3. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 98 % en peso de R-1132a y/o de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 98 % en peso de R-23, en donde el término aproximadamente significa $\pm 0,5$ % en peso.
- 20 4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende del 35 al 95 % en peso de R-1132a.
- 25 5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende hasta aproximadamente un 80 % en peso de R-116, preferentemente de aproximadamente el 1 al 60 % en peso de R-116, en donde el término aproximadamente significa $\pm 0,5$ % en peso.
- 30 6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende hasta un 40 % en peso de R-170, preferentemente del 1 al 30 % en peso de R-170.
- 35 7. Una composición de acuerdo con cualquiera de los anteriores que comprende de aproximadamente el 1 al 30 % en peso de dióxido de carbono, preferentemente del 1 al 15 % en peso de dióxido de carbono.
- 40 8. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende del 35 al 98 % en peso de R-1132a, del 1 al 60 % en peso de R-23 y del 1 al 20 % en peso de dióxido de carbono, más preferentemente que comprende del 40 al 60 % en peso de R-23; en donde la composición no comprende adicionalmente hexafluoroetano (R-116).
- 45 9. Una composición de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8 que comprende del 4 al 16 % en peso de dióxido de carbono.
- 50 10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición es menos inflamable que R-1132a solo, en donde la composición tiene:
- 55 a. un límite inflamable más alto cuando se mide de acuerdo con los métodos especificados por ASHRAE-34;
 b. una mayor energía de ignición cuando se determina en un matraz de vidrio de 500 ml por el método de ASTM E659-78; y/o
 c. una velocidad 20 de llama más baja en comparación con R-1132a solo.
- 60 11. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que no es inflamable, preferentemente en donde la composición no es inflamable a temperatura ambiente, preferentemente en donde la composición no es inflamable a 60 °C.
- 65 12. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un deslizamiento de temperatura en un evaporador o condensador de menos de aproximadamente 10 K, preferentemente de menos de aproximadamente 5 K; y/o que tiene una temperatura crítica superior a aproximadamente 0 °C, preferentemente, superior a aproximadamente 10 °C; y/o cuya capacidad de refrigeración volumétrica sea al menos el 90% de la del R-508 en condiciones de ciclo comparables; y/o cuya temperatura de descarga del compresor está dentro de los 15 K de la de R-508 en condiciones de ciclo comparables.
- 70 13. Una composición que comprende un lubricante y/o un estabilizante y/o un retardante de llama, y una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 75 14. Un dispositivo de transferencia de calor que contiene una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración, más preferentemente en donde el dispositivo de transferencia de calor comprende un sistema de refrigeración de temperatura ultrabaja.

