

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 967 871**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04** (2006.01)

**F25B 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2016 PCT/JP2016/083873**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2017 WO17086328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2016 E 16866329 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023 EP 3378918**

54 Título: **Uso de una composición que contiene una mezcla de hidrocarburos fluorados**

30 Prioridad:

**20.11.2015 JP 2015227938**

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

**06.05.2024**

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)  
Osaka Umeda Twin Towers South, 1-13-1, Umeda,  
Kita-ku  
Osaka-shi, Osaka 530-0001, JP**

72 Inventor/es:

**ITANO, MITSUSHI;  
YAMADA, YASUFU;  
TSUCHIYA, TATSUMI y  
KUROKI, HITOMI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 967 871 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Uso de una composición que contiene una mezcla de hidrocarburos fluorados

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere al uso de una composición que comprende una mezcla de hidrocarburos fluorados como refrigerante en dispositivos de refrigeración específicos. La presente invención también incluye un caso en donde la composición consta de los cuatro componentes básicos contenidos en la mezcla, es decir, difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a).

**Antecedentes de la técnica**

10 Los refrigerantes utilizados recientemente, por ejemplo, para aparatos de aire acondicionado, dispositivos de refrigeración y refrigeradores, son mezclas de hidrocarburos fluorados que no contienen cloro en sus estructuras moleculares, como difluorometano ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ , R32, punto de ebullición:  $-52\text{ }^\circ\text{C}$ ), pentafluoroetano ( $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ , R125, punto de ebullición:  $-48\text{ }^\circ\text{C}$ ), 1,1,1-trifluoroetano ( $\text{CF}_3\text{CH}_3$ , R143a, punto de ebullición:  $-47\text{ }^\circ\text{C}$ ), 1,1,1,2-tetrafluoroetano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , R134a, punto de ebullición:  $-26\text{ }^\circ\text{C}$ ), 1,1-difluoroetano ( $\text{CHF}_2\text{CH}_3$ , R152a, punto de ebullición:  $-24\text{ }^\circ\text{C}$ ) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ , 1234yf, punto de ebullición:  $-29\text{ }^\circ\text{C}$ ).

15 Entre los hidrocarburos fluorados anteriores, un refrigerante mixto ternario de R32/R125/R134a en donde sus proporciones son 23/25/52%p (R407C), y un refrigerante mixto ternario de R125/143a/R134a en donde sus proporciones son 44/52/4%p (R404A), y actualmente el R404A se usa ampliamente como refrigerante para la congelación y el almacenamiento refrigerado (por ejemplo, documentos JP-B-2869038 y US 8.168.077).

20 Sin embargo, el potencial de calentamiento global (PCG) del R404A llega a 3922, que es igual al del  $\text{CHClF}_2$  (R22), que es un hidrocarburo fluorado que contiene cloro. Por lo tanto, existe el deseo de desarrollar, como refrigerantes alternativos al R404A, refrigerantes que tengan una capacidad de refrigeración igual a la del R404A, un PCG más bajo y un comportamiento de refrigerantes no inflamables (no inflamabilidad según la ASHRAE (refrigerantes de clase 1 definidos en la norma ANSI/ASHRAE 34-2013)), como con R404A.

25 Todavía hay muchos dispositivos de refrigeración que utilizan  $\text{CHClF}_2$  (R22) como hidrocarburos fluorados que contienen cloro (HCFC), que se utilizaban como refrigerantes para la congelación y el almacenamiento refrigerado antes del uso de R404A; sin embargo, según el Protocolo de Montreal, los HCFC deben abolirse para 2020 en los países desarrollados y eliminarse gradualmente (primero: 10%, segundo: 35%) en los países en desarrollo. Para estos dispositivos de refrigeración, también existe el deseo de desarrollar, como refrigerantes alternativos al R22, refrigerantes que tengan una presión de salida del compresor igual a la de R22 utilizado en un ciclo de refrigeración ("refrigerantes de adaptación de R22"), un PCG más bajo y un comportamiento de refrigerantes no inflamables (no inflamabilidad según la ASHRAE (refrigerantes de clase 1 definidos en la norma ANSI/ASHRAE 34-2013)), como con R22.

Existen, por ejemplo, los documentos JP-B-5689068 y JP-A-2013-529703 como otra técnica anterior relacionada con la presente invención.

35 El documento US-A-2013/096218 describe una composición de transferencia de calor que comprende un 5-40% de difluorometano (R-32), 5-40% de pentafluoroetano (R-125), 5-60% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) y 5-85% de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), y más específicamente describe composiciones de R-32/R-125/R-134a/1234yf al 15/15/25/45% o 15/15/35/35%.

40 El documento US-A-2014/331697 describe composiciones refrigerantes que comprenden un 23,3-24,5% de R-32, 24,5-25,7% de R-125, 25,5-26,7% de R-134a y 24,3-25,5% de 1234yf, y específicamente una composición de R-32/R-125/R-134a/1234yf del 15/20/35/30%.

**Sumario de la invención****Problema técnico**

45 Los documentos JP-B-5689068 y JP-A-2013-529703 informan, como refrigerantes alternativos para R404A, composiciones refrigerantes que comprenden difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a). Sin embargo, nadie ha logrado desarrollar una composición refrigerante que tenga una capacidad de refrigeración igual a la del R404A, un PCG más bajo y un comportamiento de no inflamabilidad según la ASHRAE.

50 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición refrigerante que tenga un PCG bajo y un comportamiento de no inflamabilidad según la ASHRAE. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar, como realizaciones preferibles, una composición refrigerante que tenga una capacidad de refrigeración igual a la del R404A ampliamente utilizado en la actualidad, un PCG más bajo y un comportamiento de no inflamabilidad según la ASHRAE, una composición refrigerante que tenga una presión de salida del compresor igual a la de R22, un PCG más bajo y un

comportamiento de no inflamabilidad según la ASHRAE.

Solución al problema

5 Los presentes inventores llevaron a cabo una extensa investigación para lograr el objetivo anterior y, en consecuencia, descubrieron que el objetivo anterior se puede lograr mediante una composición que comprende una mezcla de hidrocarburos fluorados, y la mezcla comprende difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) en concentraciones específicas. De este modo, se ha logrado la presente invención.

Específicamente, la presente invención proporciona el uso de una composición que comprende una mezcla o mezclas de hidrocarburos fluorados;

10 y la composición comprende la siguiente mezcla que consiste en R32, R125, 1234yf, R134a y opcionalmente  $\leq 0,5\%p$  de otros componentes, en donde la relación de la composición de los hidrocarburos fluorados contenidos en la mezcla se indica en un diagrama de composición ternaria en donde la suma de las concentraciones de R125, 1234yf y R134a están representadas por  $(100-x)\%p$ , cuando la suma de las concentraciones de R32, R125, 1234yf y R134a es del  $100\%p$  y la concentración de R32 es del  $x\%p$ ,

15 y la mezcla tiene una relación de composición en donde

(1)  $20,0 > x \geq 18,1\%p$ , y

(2) las concentraciones de R125, 1234yf y 134a (concentración de R125 (%p)/concentración de 1234yf (%p)/concentración de 134a (%p)) se hallan dentro de un cuadrilátero que tiene los siguientes puntos B', C', F' y E' como vértices:

20 B'  $(-1,0442x+33,87/0,2539x^2-14,531x+212,38/100-R32-R125-1234yf)$ ,

C'  $(-1,3145x+43,588/-2,4717x+59,031/100-R32-R125-1234yf)$ ,

F'  $(-1,258x+39,651/0,0607x^2-4,7348x+75,905/100-R32-R125-1234yf)$ , y

E'  $(-0,8869x+28,126/0,1994x^2-11,991x+177,97/100-R32-R125-1234yf)$ ,

25 como refrigerante en cualquiera de los dispositivos frigoríficos para la congelación y refrigeración de almacenes, refrigeradores turbo y refrigeradores de tornillo.

Las realizaciones preferidas de la invención son las definidas en las reivindicaciones dependientes adjuntas y/o en la siguiente descripción detallada.

Efectos ventajosos de la invención

30 La composición utilizada en la presente invención es una composición que comprende una mezcla de hidrocarburos fluorados, y la mezcla comprende difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) en concentraciones específicas, por lo que la composición tiene un PCG de 1500 o menos y un comportamiento de no inflamabilidad según la ASHRAE.

### Breve descripción de los dibujos

35 La Fig. 1 muestra las composiciones límite de no inflamabilidad según la ASHRAE (seis círculos claros) de una mezcla de los cuatro componentes básicos: difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) y las líneas de regresión que conectan estos puntos (una línea recta que conecta los puntos G y H; y una línea recta que conecta los puntos H e I), en un diagrama de composición ternaria de R125, 1234yf y R134a cuando la concentración de R32 es del  $22,6\%p$  (no cubierto por la invención reivindicada), determinado a partir del Ejemplo Experimental 1.

40 Las Figs. 6 y 7 muestran las composiciones de la mezcla anterior (un pentágono rodeado por los puntos G, H, I, N y D; y un pentágono rodeado por los puntos G', H', I', N y D) en un diagrama de composición ternaria de R125, 1234yf y R134a, cuando la concentración de R32 es del  $18,1\%p$  y  $19,0\%p$ , respectivamente. El lado de 1234yf del segmento de línea AD muestra una región con un PCG de 1500 o menos, y el lado de R125 de los segmentos de línea GHI (que significa el segmento de línea GH y el segmento de línea HI, que en lo sucesivo se denominan en conjunto "segmentos de línea GHI") muestra una región que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE. El pentágono rodeado por los puntos G, H, I, N y D representa una región con un PCG de 1500 o menos y que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE. El pentágono rodeado por los puntos G', H', I', N y D representa una región con un PCG de 1500 o menos y que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE, en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad, que se describen más adelante, para los refrigerantes no inflamables R134a y R125.

50

Las Figs. 21-23 muestran las composiciones de la mezcla anterior (un cuadrilátero rodeado por los puntos B, C, F y E; y un cuadrilátero rodeado por los puntos B', C', F' y E') en un diagrama de composición ternaria de R125, 1234yf y R134a, cuando la concentración de R32 es del 18,1%p, 18,7%p y 20,0%p (valor límite superior no cubierto por las reivindicaciones). El cuadrilátero rodeado por los puntos B, C, F y E representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una presión de salida del compresor dentro del  $\pm 2,5\%$  de la presión de R22. El cuadrilátero rodeado por los puntos B', C', F' y E' representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una presión de salida del compresor dentro del  $\pm 1,25\%$  de la presión de R22.

La Fig. 25 muestra las composiciones de la mezcla anterior (un pentágono rodeado por los puntos B, C, D, F y E; y un cuadrilátero rodeado por los puntos B', C', F' (= D) y E') en un diagrama de composición ternaria de R125, 1234yf y R134a, cuando la concentración de R32 es del 22,6%p (referencia, no según la invención reivindicada). El pentágono rodeado por los puntos B, C, D, F y E representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una presión de salida del compresor dentro del  $\pm 2,5\%$  de la presión de R22. El cuadrilátero rodeado por los puntos B', C', F' y E' representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una presión de salida del compresor dentro del  $\pm 1,25\%$  de la presión de R22.

La Fig. 36 muestra las composiciones de la mezcla anterior (un cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', J y K; un hexágono rodeado por los puntos S, T, R, X, J y H'; un triángulo rodeado por puntos G', L (L = S) y M; un triángulo rodeado por los puntos T, M y V (V = L = S); y un triángulo rodeado por los puntos G', O y P) en un diagrama de composición ternaria de R125, 1234yf y R134a, cuando la concentración de R32 es del 18,0%p (referencia, no según la invención reivindicada). El cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', J y K representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos y una capacidad de refrigeración del 85% o más de la de R404A. El hexágono rodeado por los puntos S, T, R, X, J y H' representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos, un COP del 107,75% o más del de R404A, y una capacidad de refrigeración del 85% o más del de R404A. El triángulo rodeado por los puntos G', L y M representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos y una capacidad de refrigeración igual o superior al 90% de la de R404A. El triángulo rodeado por los puntos T, M y V representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad, y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos, un COP igual o superior al 107,75% del de R404A, y una capacidad de refrigeración igual o superior al 90% de la del R404A. El triángulo rodeado por los puntos G', O y P representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una capacidad de refrigeración del 95% o más de la de R404A.

La Fig. 37 muestra las composiciones de la mezcla anterior (un pentágono rodeado por los puntos G', H', J, X y R; un hexágono rodeado por los puntos S, T, R, X, J y H'; un triángulo rodeado por los puntos G', L (L = H') y M; un cuadrilátero rodeado por los puntos S, T, M y L (L = H'); y un triángulo rodeado por los puntos G', O y P) en un diagrama de composición ternaria de R125, 1234yf y R134a, cuando la concentración de R32 es del 18,7%p. El pentágono rodeado por los puntos G', H', J, X y R representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos y una capacidad de refrigeración del 85% o más de la de R404A. El hexágono rodeado por los puntos S, T, R, X, J y H' representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos, un COP del 107,75% o más del de R404A, y una capacidad de refrigeración del 85% o más del de R404A. El triángulo rodeado por los puntos G', L y M representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos y una capacidad de refrigeración igual o superior al 90% de la de R404A. El cuadrilátero rodeado por los puntos S, T, M y L representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos, un COP del 107,75% o más del de R404A, y una capacidad de refrigeración del 90% o más de la de R404A. El triángulo rodeado por los puntos G', O y P representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una capacidad de refrigeración del 95% o más de la de R404A.

La Fig. 38 muestra las composiciones de la mezcla anterior (un cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', Q (Q = J) y R; un pentágono rodeado por los puntos S, T, R, Q (Q = J), y H'; un cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', L y M; un pentágono rodeado por los puntos S, T, M, L y H'; y un triángulo rodeado por los puntos G', O y P) en un diagrama de composición ternaria de R125, 1234yf y R134a, cuando la concentración de R32 es del 19,0%p. El

cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', Q y R representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos y una capacidad de refrigeración del 85% o más de la de R404A. El pentágono rodeado por los puntos S, T, R, Q y H' representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115° C o menos, un COP del 107,75% o más del de R404A, y una capacidad de refrigeración del 85% o más de la de R404A. El cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', L y M representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos y una capacidad de refrigeración del 90% o más de la de R404A. El pentágono rodeado por los puntos S, T, M, L y H' representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115° C o menos, un COP del 107,75% o más del de R404A, y una capacidad de refrigeración del 90% o más de la de R404A. El triángulo rodeado por los puntos G', O y P representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una capacidad de refrigeración del 95% o más de la de R404A.

La Fig. 39 muestra las composiciones de la mezcla anterior (un cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', Q y R; un pentágono rodeado por los puntos S, T, R, Q y H'; un cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', L y M (M = R); un pentágono rodeado por los puntos S, T, M (M = R), L y H'; y un triángulo rodeado por los puntos G', O y P) en un diagrama de composición ternaria de R125, 1234yf y R134a, cuando la concentración de R32 es del 19,3%p. El cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', Q y R representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos y una capacidad de refrigeración del 85% o más de la de R404A. El pentágono rodeado por los puntos S, T, R, Q y H' representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115° C o menos, un COP del 107,75% o más del de R404A, y una capacidad de refrigeración del 85% o más de la de R404A. El cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', L y M representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos y una capacidad de refrigeración del 90% o más de la de R404A. El pentágono rodeado por los puntos S, T, M, L y H' representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115° C o menos, un COP del 107,75% o más del de R404A, y una capacidad de refrigeración del 90% o más de la de R404A. El triángulo rodeado por los puntos G', O y P representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una capacidad de refrigeración del 95% o más de la de R404A.

La Fig. 40 muestra las composiciones de la mezcla anterior (un cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', Q y R; un pentágono rodeado por los puntos S, T, R, Q y H'; un pentágono rodeado por los puntos G', H', L, Y y R; un hexágono rodeado por los puntos S, T, R, Y, L y H'; y un triángulo rodeado por los puntos G', O y P (P = T = W)) en un diagrama de composición ternaria de R125, 1234yf y R134a, cuando la concentración de R32 es del 20,0%p (valor límite superior no cubierto por las reivindicaciones). El cuadrilátero rodeado por los puntos G', H', Q y R representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos y una capacidad de refrigeración del 85% o más de la de R404A. El pentágono rodeado por los puntos S, T, R, Q y H' representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115° C o menos, un COP del 107,75% o más del de R404A, y una capacidad de refrigeración del 85% o más de la de R404A. El pentágono rodeado por los puntos G', H', L, Y y M representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos y una capacidad de refrigeración del 90% o más de la de R404A. El hexágono rodeado por los puntos S, T, R, Y, L y H' representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una temperatura de salida del compresor de 115 °C o menos, un COP del 107,75% o más del de R404A, y una capacidad de refrigeración del 90% o más de la de R404A. El triángulo rodeado por los puntos G', O y P representa una región con un PCG de 1500 o menos, que muestra la no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad y que tiene una capacidad de refrigeración del 95% o más de la de R404A.

**Descripción de las realizaciones**

La presente invención se describe con detalle a continuación. En adelante en la presente memoria, "x2" en la explicación de cada punto y en la explicación de expresiones aproximadas representa "x<sup>2</sup>."

Composición

5 La composición utilizada en la presente invención (en lo sucesivo también denominada "la presente composición") es una composición que comprende una mezcla de hidrocarburos fluorados, y la mezcla comprende difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) en concentraciones específicas.

La presente composición tiene un PCG de 1500 o menos y un comportamiento de no inflamabilidad según la ASHRAE.

10 Dado que el PCG es de 1500 o menos, la composición actual puede reducir notablemente la carga sobre el medio ambiente desde la perspectiva del calentamiento global, en comparación con otros refrigerantes de uso general. Además, dado que la composición de la presente invención no es inflamable según la ASHRAE, es más segura que los refrigerantes inflamables y puede usarse en una amplia gama de aplicaciones.

15 La presente composición tiene preferiblemente una capacidad de refrigeración igual a la de R404A. Específicamente, la capacidad de refrigeración con respecto a la de R404A es preferiblemente del 85% o más, más preferiblemente del 90% o más, incluso más preferiblemente del 95% o más, y particularmente preferiblemente del 100% o más. El R404A es un refrigerante muy utilizado actualmente como refrigerante para la congelación y el almacenamiento refrigerado. La presente composición puede ser un refrigerante alternativo al R404A.

20 La temperatura de salida del compresor de la presente composición en un ciclo de refrigeración es preferiblemente 130 °C o menos, más preferiblemente 120 °C o menos, y particularmente preferiblemente 115 °C o menos, para evitar el deterioro del aceite refrigerante.

En la presente composición, la relación entre la capacidad de refrigeración y la energía consumida en un ciclo de refrigeración (coeficiente de rendimiento (COP)) es preferiblemente alta. Específicamente, el COP es preferiblemente 95 o más, más preferiblemente 100 o más y particularmente preferiblemente 107,75 o más.

25 En la presente composición, la presión de salida del compresor en un ciclo de refrigeración es preferiblemente igual a la de R22 (adaptación de R22). El R22 se utilizaba ampliamente como refrigerante para la congelación y el almacenamiento refrigerado antes de la difusión del R404A. Aún existen muchos dispositivos de refrigeración que utilizan R22 como refrigerante. Sin embargo, el R22 se suprimirá en los países desarrollados en 2020 debido a la regulación de los HCFC, por lo que existe una fuerte demanda de refrigerantes alternativos. Es esencial en los refrigerantes alternativos para dispositivos de refrigeración que utilizan R22 que la presión de salida del compresor, que es la presión máxima en un ciclo de refrigeración, sea igual a la de R22. La presión de salida del compresor está dentro del ±1,25% de la de R22.

35 En la presente composición, la mezcla puede consistir en cuatro componentes básicos, es decir, difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), o puede comprender, además de los cuatro componentes básicos, componentes diferentes de los cuatro componentes básicos (en lo sucesivo denominados "otros componentes"). Estos se denominan en adelante los "cuatro componentes básicos" y los "otros componentes". Los detalles de los demás componentes se describen más adelante. La presente composición puede consistir en la mezcla anterior, o puede comprender cualquier aditivo, tal como un aceite refrigerante, que se describe más adelante, además de la mezcla.

40 Cuando la mezcla comprende otros componentes, los otros componentes están contenidos preferiblemente en cantidades que no inhiban la función de los cuatro componentes básicos. Desde este punto de vista, el contenido de otros componentes en la mezcla es del 0,5%p o menos, preferiblemente del 0,3%p o menos, y particularmente preferiblemente del 0,1%p o menos.

Mezcla de hidrocarburos fluorados

45 La mezcla de hidrocarburos fluorados utilizada en la presente invención comprende difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf).

Más precisamente, la presente composición comprende la siguiente mezcla que tiene una relación de composición indicada en un diagrama de composición ternaria en donde la suma de las concentraciones de R125, 1234yf y R134a está representada por (100-x) %p, cuando la suma de las concentraciones de R32, R125, 1234yf y R134a son del 100%p, y la concentración de R32 es x %p:

50 y la mezcla tiene una relación de composición en donde

(1)  $20,0\%p > x \geq 18,1\%p$ , y

(2) las concentraciones de R125, 1234yf y 134a (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) se hallan dentro de un cuadrilátero que tiene los siguientes puntos como vértices:

punto B'  $(-1,0442x+33,87/0,2539x^2-14,531x+212,38/100-R32-1234yf-R134a)$ ,

punto C'  $(-1,3145x+43,588/-2,4717x+59,031/100-R32-1234yf-R134a)$ ,

5 punto F'  $(-1,258x+39,651/0,0607x^2-4,7348x+75,905/100-R32-1234yf-R134a)$ , y

punto E'  $(-0,8869x+28,126/0,1994x^2-11,991x+177,97/100-R32-1234yf-R134a)$ .

Una mezcla de este tipo es preferible para reducir el PCG, garantizar el comportamiento de no inflamabilidad según la ASHRAE (en donde se tienen en cuenta además los factores de seguridad) y obtener una presión de salida del compresor igual a la de R22 (adaptación de R22).

10 A continuación se describe la clasificación de inflamabilidad de refrigerantes según la ASHRAE.

La clasificación de inflamabilidad de refrigerantes según la ASHRAE se realiza según la norma ANSI/ASHRAE 34-2013. Los refrigerantes clasificados como Clase 1 son refrigerantes no inflamables. Es decir, que la presente composición no sea inflamable según la ASHRAE significa que la mezcla de hidrocarburos fluorados usada en la presente invención (en particular, los cuatro componentes básicos) está clasificada como Clase 1 en la clasificación de inflamabilidad.

15 Más específicamente, se realiza una prueba de fugas durante el almacenamiento, envío y uso según la norma ANSI/ASHRAE 34-2013 para especificar el peor caso de fraccionamiento para la inflamabilidad (WCFF). Cuando la composición de WCFF puede identificarse como no inflamable en una prueba basada en la norma ASTM E681-2009 (un método de prueba estándar para los límites de concentración de inflamabilidad de productos químicos (vapores y gases)), se clasifica como Clase 1.

A continuación se muestra un caso (no cubierto por la invención reivindicada) en donde la suma de las concentraciones de R32, R125, 1234yf y R134a es del 100%p, y la concentración de R32 es del 22,6%p, y explica un método para especificar los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE en un diagrama de composición ternaria en donde la suma de las concentraciones de R125, 1234yf y R134a es del 77,4%p.

25 Para especificar los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE en el diagrama de composición ternaria, primero es necesario determinar los límites de no inflamabilidad de un refrigerante mixto binario de un refrigerante inflamable (R32 o 1234yf) y un refrigerante no inflamable (R134a o R125). Los límites de no inflamabilidad del refrigerante mixto binario se determinaron en el Ejemplo Experimental 1.

30 Ejemplo Experimental 1 (Límites de no inflamabilidad de un refrigerante mixto binario de refrigerante inflamable (R32 o 1234yf) y refrigerante no inflamable (R134a o R125))

Los límites de no inflamabilidad del refrigerante mixto binario se determinaron basándose en el aparato de medición y el método de medición de una prueba de inflamabilidad según la norma ASTM E681-2009.

35 Específicamente, se utilizó un matraz de vidrio esférico de 12 L para poder observar visualmente y registrar fotográficamente el estado de combustión. Cuando se generó una presión excesiva por la combustión en el matraz de vidrio, se permitió que el gas escapara por la tapa superior. La ignición se lograba mediante una descarga eléctrica de electrodos colocados a un tercio de la distancia desde el fondo. Las condiciones de prueba son las siguientes.

Condiciones de prueba

Recipiente de prueba: 280 mm  $\phi$  esférico (volumen interno: 12 litros)

Temperatura de la prueba: 60 °C  $\pm$ 3 °C

40 Presión: 101,3 kPa  $\pm$ 0,7 kPa

Agua: 0,0088 g  $\pm$ 0,0005 g por gramo de aire seco

Relación de mezcla de composición binaria de refrigerante/aire: incrementos del 1% en volumen  $\pm$ 0,2% en volumen

Mezcla de composición refrigerante binaria:  $\pm$ 0,1%p

Método de encendido: descarga de CA, tensión: 15 kV, corriente eléctrica: 30 mA, transformador de neón.

45 Distancia entre electrodos: 6,4 mm (1/4 pulgada)

Chispa: 0,4 segundos  $\pm$ 0,05 segundos

Criterios de evaluación:

- Cuando la propagación de la llama se extendió en un ángulo de 90° o más desde el punto de ignición, se evaluó como inflamable (propagación).
- Cuando la propagación de la llama se extendió en un ángulo inferior a 90° desde el punto de ignición, se evaluó como no inflamable (sin propagación de la llama).

Como resultado, en el refrigerante mixto de refrigerante inflamable R32 y refrigerante no inflamable R134a, no se observó propagación de la llama desde R32 = 43,0%p y R134a = 57,0%p. Estas composiciones se consideraron los límites de no inflamabilidad. Además, en el caso del refrigerante inflamable R32 y el refrigerante no inflamable R125, no se observó propagación de la llama desde R32 = 63,0%p y R125 = 37,0%p; en el caso del refrigerante inflamable 1234yf y el refrigerante no inflamable R134a, no se observó propagación de la llama desde 1234yf = 62,0%p y R134a = 38,0%p; y en el caso del refrigerante inflamable 1234yf y el refrigerante no inflamable R125, no se observó propagación de la llama desde 1234yf = 79,0%p y R125 = 21,0%p. Estas composiciones se consideraron los límites de no inflamabilidad. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Artículo	Refrigerantes inflamables	Refrigerante no inflamable
Combinación mixta binaria de refrigerantes	R32	R134a
Límite de no inflamabilidad (%p)	43,0	57,0
Combinación mixta binaria de refrigerantes	R32	R125
Límite de no inflamabilidad (%p)	63,0	37,0
Combinación mixta binaria de refrigerantes	1234yf	R134a
Límite de no inflamabilidad (%p)	62,0	38,0
Combinación mixta binaria de refrigerantes	1234yf	R125
Límite de no inflamabilidad (%p)	79,0	21,0

A continuación, basándose en los límites de no inflamabilidad de los refrigerantes mixtos binarios determinados en el Ejemplo Experimental 1, los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE cuando R32 = 22,6% se determinaron de la siguiente manera.

1) Caso en donde R32 = 22,6%p y 1234yf = 0%p

Cuando R125 + R134a = 77,4%p, se calcularon las composiciones de WCFF en las composiciones de mezcla cercanas a los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE mediante REFPROP 9.0. La Tabla 2-1 muestra los resultados. Además, se examinó de la siguiente manera si la composición de WCFF calculada era una composición límite de no inflamabilidad.

(1) Concentración de R134a del límite de no inflamabilidad (%p) respecto de la concentración de 1234yf de WCFF =  $1234yf \text{ de WCFF } (\%p) \times 38/62 = 0$

(2) Concentración de R134a en exceso (%p) = concentración de R134a de WCFF (%p) - (1)

(3) Concentración de R32 del límite de no inflamabilidad (%p) respecto de la concentración de R125 de WCFF =  $\text{concentración de R125 de la composición de WCFF } (\%p) \times 63/37$

(4) Concentración de R134a del límite de no inflamabilidad respecto de la concentración de R32 de (concentración de R32 de WCFF - (3)) =  $(\text{concentración de R32 de WCFF} - (3)) \times 57/43$

La composición que cumplió (2)-(4) > 0 se consideró un cálculo del límite de no inflamabilidad según la ASHRAE.

# ES 2 967 871 T3

Tabla 2-1

Artículo	R32 (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	(2)	(4)	(2)- (4)	Cálculo de WCFF
Composición	22,6	2,6	0	74,8				Almacenamiento(condiciones de almacenamiento)/ envío (condiciones de envío)  Punto de ebullición + 10 °C Fuga inicial en fase de vapor
WCFF	45,6	4,8	0	49,6	49,60	49,61	-0,01	
Composición	22,6	2,7	0	74,7				
WCFF	45,6	4,9	0	49,5	49,50	49,39	0,11	
Composición	22,6	2,8	0	74,6				
WCFF	45,6	5,1	0	49,3	49,30	48,94	0,36	

2) Caso en donde R32 = 22,6%p y R134a = 50,0%p ( $R32/R125 \leq 1,70$ )

5 Cuando R125 + 1234yf = 27,4%p, se calcularon las composiciones de WCFF en las composiciones de mezcla cercanas a los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE mediante REFPROP 9.0. La Tabla 2-2 muestra los resultados. Además, se examinó de la siguiente manera si la composición de WCFF calculada era una composición límite de no inflamabilidad.

(1) Concentración de R134a del límite de no inflamabilidad (%p) respecto de la concentración de 1234yf de WCFF =  $1234yf \text{ de WCFF } (\%p) \times 38/62$

10 (2) Concentración de R134a en exceso (%p) = concentración de R134a de WCFF (%p) - (1)

(3) Concentración de R32 del límite de no inflamabilidad (%p) respecto de la concentración de R125 de WCFF = concentración de R125 de la composición de WCFF (%p)  $\times 63/37$

(4) Concentración de R134a del límite de no inflamabilidad respecto de la concentración de R32 de (concentración de R32 de WCFF - (3)) = (concentración de R32 de WCFF - (3))  $\times 57/43$

15 La composición que cumplió (2)-(4) > 0 se consideró un cálculo del límite de no inflamabilidad según la ASHRAE.

Tabla 2-2

Artículo	R32 (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	(2)	(4)	(2)- (4)	Cálculo de WCFF
Composición	22,6	10,8	16,6	50,0				Almacenamiento (condiciones de almacenamiento)/ envío (condiciones de envío)  Punto de ebullición + 10 °C Fuga inicial en fase de vapor
WCFF	41,7	16,1	14,5	27,7	18,81	18,94	-0,12	
Composición	22,6	10,9	16,5	50,0				
WCFF	41,7	16,2	14,4	27,7	18,87	18,71	0,16	
Composición	22,6	11,0	16,4	50,0				
WCFF	41,6	16,4	14,3	27,7	18,94	18,13	0,81	

3) Caso en donde R32 = 22,6%p y R134a = 20,0%p ( $R32/R125 \leq 1,70$ )

20 Cuando R125 + 1234yf = 57,4%p, se calcularon las composiciones de WCFF en las composiciones de mezcla cercanas a los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE mediante REFPROP 9.0. La Tabla 2-3 muestra los resultados. Además, se examinó de la siguiente manera si la composición de WCFF calculada era una composición límite de no inflamabilidad.

(1) Concentración de R134a del límite de no inflamabilidad (%p) respecto de la concentración de 1234yf de WCFF =

## ES 2 967 871 T3

1234yf de WCFF (%p)  $\times$  38/62

(2) Concentración de R134a en exceso (%p) = concentración de R134a de WCFF (%p) - (1)

(3) Concentración de R32 del límite de no inflamabilidad (%p) respecto de la concentración de R125 de WCFF = concentración de R125 de la composición de WCFF (%p)  $\times$  63/37

5 (4) Concentración de R134a del límite de no inflamabilidad respecto de la concentración de R32 de (concentración de R32 de WCFF - (3)) = (concentración de R32 de WCFF - (3))  $\times$  57/43

La composición que cumplió (2)-(4) > 0 se consideró un cálculo del límite de no inflamabilidad según la ASHRAE.

Tabla 2-3

Artículo	R32 (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	(2)	(4)	(2)-(4)	Cálculo de WCFF
Composición	22,6	20,6	36,8	20,0				Almacenamiento (condiciones de almacenamiento)/ envío (condiciones de envío) Punto de ebullición + 10 °C Fuga inicial en fase de vapor
WCFF	39,8	25,7	24,9	9,6	2,325	2,455	-0,130	
Composición	22,6	20,7	36,7	20,0				
WCFF	39,7	25,8	24,9	9,6	2,484	2,455	0,029	
Composición	22,6	20,8	36,6	20,0				
WCFF	39,7	25,9	24,8	9,6	2,584	2,429	0,155	

10 4) R32 = 22,6%, R134a = 15,9% (Cálculo del punto de cambio de WCFF)

Quando R125 + R134a = 61,5%p, se calcularon las composiciones de WCFF en composiciones de mezcla cercanas a los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE mediante REFPROP 9.0. La Tabla 2-4 muestra los resultados. Además, se examinó de la siguiente manera si la composición de WCFF calculada era una composición límite de no inflamabilidad.

15 (1) Concentración del límite de no inflamabilidad de R125 (%p) respecto de la concentración de R32 de WCFF = R32 de WCFF (%p)  $\times$  37/63

(2) Concentración de R125 en exceso (%p) = concentración de R125 de WCFF (%p) - (1)

(3) Concentración de 1234yf del límite de no inflamabilidad (%p) respecto de R134a de WCFF = concentración de R134a de la composición de WCFF (%p)  $\times$  62/38

20 (4) Concentración del límite de no inflamabilidad de R125 respecto de la concentración de 1234yf de (concentración de 1234yf de WCFF - (3)) = (concentración de 1234yf de WCFF - (3))  $\times$  21/79

La composición que cumplió (2)-(4) > 0 se consideró un cálculo del límite de no inflamabilidad según la ASHRAE.

Tabla 2-4

Artículo	R32 (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	(2)	(4)	(2)-(4)	Cálculo de WCFF
Composición	22,6	22,0	39,5	15,9				Almacenamiento (condiciones de almacenamiento)/ envío (condiciones de envío) Punto de ebullición + 10 °C Fuga inicial en fase de vapor
WCFF	39,6	26,9	26,0	7,5	3,64	3,66	-0,02	
Composición	22,6	22,1	39,4	15,9				
WCFF	39,6	27,0	25,9	7,5	3,74	3,63	0,11	
Composición	22,6	22,2	39,3	15,9				
WCFF	39,6	27,1	25,8	7,5	3,84	3,61	0,24	

## ES 2 967 871 T3

El cálculo anterior de que WCFF es un punto de cambio se confirmó calculando la composición de WCFF desde el lado de la fase líquida mediante REFPROP 9.0 cuando R134a = 15,8, 15,9 y 16,0%p. La Tabla 2-5 muestra los resultados. Además, se examinó de la siguiente manera si la composición de WCFF determinada era una composición del límite de no inflamabilidad.

- 5 (1) Concentración del límite de no inflamabilidad de R125 (%p) respecto de la concentración de R32 de WCFF = R32 de WCFF (%p) × 37/63
- (2) Concentración de R125 en exceso (%p) = concentración de R125 de WCFF (%p) - (1)
- (3) Concentración de 1234yf del límite de no inflamabilidad (%p) respecto de R134a de WCFF = concentración de R134a de la composición de WCFF (%p) × 62/38
- 10 (4) Concentración del límite de no inflamabilidad de R125 respecto de la concentración de 1234yf de (concentración de 1234yf de WCFF - (3)) = (concentración de 1234yf de WCFF - (3)) × 21/79

La composición que cumplió (2)-(4) > 0 se consideró un cálculo del límite de no inflamabilidad según la ASHRAE.

Tabla 2-5

Artículo	R32 (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	(2)	(4)	(2)-(4)	Cálculo de WCFF
Composición	22,6	22,1	39,5	15,8				Almacenamiento (condiciones de almacenamiento)/ envío (condiciones de envío) 0 °C Fuga del 95% en fase líquida
WCFF	0,8	4,5	64,7	30,0	4,03	4,19	-0,16	
Composición	22,6	22,1	39,4	15,9				
WCFF	0,8	4,5	64,4	30,3	4,03	3,98	0,05	
Composición	22,6	22,1	39,3	16,0				
WCFF	0,8	4,5	64,2	30,5	4,03	3,84	0,19	

- 15 Los resultados anteriores muestran que WCFF fue una fuga inicial en fase de vapor cuando R134a ≥ 16,0%p, y una fuga del 95% en fase líquida cuando R134a ≤ 15,8%p. Por tanto, R134a = 15,9%p es un punto de cambio de la composición de WCFF.

5) Límite de no inflamabilidad según la ASHRAE cuando R32 = 22,6 y R125 = 25,0%

- 20 Cuando 1234yf + R134a = 52,4%p, se calcularon las composiciones de WCFF en las composiciones de mezcla cercanas al límite de no inflamabilidad según la ASHRAE mediante REFPROP 9.0. La Tabla 2-6 muestra los resultados. El WCFF era una fuga del 95% en fase líquida porque R134a ≤ 15,8%p. Además, se examinó de la siguiente manera si la composición de WCFF calculada era una composición límite de no inflamabilidad.

(1) Concentración del límite de no inflamabilidad de R125 (%p) respecto de la concentración de R32 de WCFF = R32 de WCFF (%p) × 37/63

- 25 (2) Concentración de R125 en exceso (%p) = concentración de R125 de WCFF (%p) - (1)

(3) Concentración de 1234yf del límite de no inflamabilidad (%p) respecto de R134a de WCFF = concentración de R134a de la composición de WCFF (%p) × 62/38

(4) Concentración del límite de no inflamabilidad de R125 respecto de la concentración de 1234yf de (concentración de 1234yf de WCFF - (3)) = (concentración de 1234yf de WCFF - (3)) × 21/79

- 30 La composición que cumplió (2)-(4) > 0 se consideró un cálculo del límite de no inflamabilidad según la ASHRAE.

ES 2 967 871 T3

Tabla 2-6

Artículo	R32 (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	(2)	(4)	(2)-(4)	Cálculo de WCFF
Composición	22,6	25,0	38,1	14,3				Almacenamiento (condiciones de almacenamiento)/ envío (condiciones de envío)
WCFF	0,5	4,5	65,2	29,8	4,21	4,41	-0,20	
Composición	22,6	25,0	38,0	14,4				-10 °C
WCFF	0,5	4,5	64,9	30,1	4,21	4,20	0,01	
Composición	22,6	25,0	37,9	14,5				Fuga del 95% en fase líquida
WCFF	0,5	4,5	64,7	30,3	4,21	4,06	0,15	
Composición	22,6	24,9	45,4	7,1				Almacenamiento (condiciones de almacenamiento)/ envío (condiciones de envío)
WCFF	39,4	29,1	28,2	3,3	5,96	6,06	-0,10	
Composición	22,6	25,0	45,3	7,1				Punto de ebullición + 10 °C
WCFF	39,4	29,2	28,1	3,3	6,06	6,04	0,02	
Composición	22,6	25,1	45,2	7,1				Fuga inicial en fase de vapor
WCFF	39,4	29,3	28,0	3,3	6,16	6,01	0,15	

6) Límite de no inflamabilidad según la ASHRAE cuando PCG = 1500

5 Se calculó la composición de WCFF de una composición en donde el PCG era 1500 (22,6/34,2/32,8/10,4) (concentración de R32 (%)/concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de R134a (%)), y las composiciones de WCFF en composiciones de mezcla cercanas a los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE mediante REFPROP 9.0. La Tabla 2-7 muestra los resultados. Además, se examinó de la siguiente manera si la composición de WCFF calculada era una composición límite de no inflamabilidad.

10 (1) Concentración del límite de no inflamabilidad de R125 (%p) respecto de la concentración de R32 de WCFF = R32 de WCFF (%p) × 37/63

(2) Concentración de R125 en exceso (%p) = concentración de R125 de WCFF (%p) - (1)

(3) Concentración de 1234yf del límite de no inflamabilidad (%p) respecto de R134a de WCFF = concentración de R134a de la composición de WCFF (%p) × 62/38

15 (4) Concentración del límite de no inflamabilidad de R125 respecto de la concentración de 1234yf de (concentración de 1234yf de WCFF - (3)) = (concentración de 1234yf de WCFF - (3)) × 21/79

La composición que cumplió (2)-(4) > 0 se consideró un cálculo del límite de no inflamabilidad según la ASHRAE.

Tabla 2-7

Artículo	R32 (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	(2)	(4)	(2)-(4)	Cálculo de WCFF
Composición	22,6	34,2	32,9	10,3				Almacenamiento (condiciones de almacenamiento)/ envío (condiciones de envío)
WCFF	0,2	5,4	66,2	28,2	5,28	5,37	-0,08	
Composición	22,6	34,2	32,8	10,4	5,28	5,09	0,20	-32 °C

Artículo	R32 (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	(2)	(4)	(2)-(4)	Cálculo de WCFF
WCFF	0,2	5,4	65,8	28,6				Fuga del 95% en fase líquida
Composición	22,6	34,2	32,7	10,5				
WCFF	0,2	5,4	65,5	28,9	5,28	4,88	0,41	

Los resultados del examen del cálculo anterior de las composiciones límite de no inflamabilidad según la ASHRAE se muestran en un diagrama de composición ternaria. Los resultados de la determinación de las líneas de regresión que conectan estos puntos son una línea recta que conecta los puntos G y H, y una línea recta que conecta los puntos H e I que se muestran en la Fig. 1.

5 Ejemplo Experimental 2 (Examen del cálculo de los límites de no inflamabilidad obtenidos en el Ejemplo Experimental 1 mediante una prueba de combustión)

10 Se llevó a cabo una prueba de combustión según la norma ASTM E681 que se muestra en el Ejemplo Experimental 1 mediante el uso, como ejemplos representativos, de la composición de WCFF (41,7/16,2/14,4/27,7) de la composición (R32/R125/1234yf/R134a) = (22,6/10,9 /16,5/50,0), y la composición de WCFF (0,2/5,4/65,8/28,6) de la composición (R32/R125/1234yf/R134a) = (22,6/34,2/32,8/10,4). Como resultado, no se observó propagación de llamas en estas composiciones de WCFF.

15 Por lo tanto, los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE determinados mediante el cálculo en el Ejemplo Experimental 1 basándose en los límites de no inflamabilidad de las composiciones binarias determinados en el Ejemplo Experimental 1 satisfacen los requisitos de no inflamabilidad según la ASHRAE basados en la norma ANSI/ASHRAE 34-2013.

20 Además, como se muestra en la Fig. 1 (un diagrama ternario cuando R32 = 22,6%), el límite de no inflamabilidad según la ASHRAE con un PCG de 1500 o menos está representado por una línea recta (línea HI) que conecta 1234yf = 0%p (el punto determinado mediante el método 1) anterior; punto I en la Fig. 1) y R32 = 30%, R134a = 10,3% (cálculo del punto de cambio de WCFF) (el punto determinado mediante el método 4) anterior; punto H en la Fig. 1), y una línea recta (línea GH) que conecta el punto H y PCG = 1500 (el punto determinado por el método 6) anterior; el punto G en la Fig. 1).

25 En adelante, los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE en la presente memoria descriptiva están representados por las líneas de regresión (línea HI y línea GH) determinadas mediante los métodos 1), 4) y 6) anteriores basándose en los límites de no inflamabilidad de las composiciones binarias determinadas en el Ejemplo Experimental 1. La Tabla 2-8 muestra la concentración de R32, la concentración de R125, la concentración de 1234yf y la concentración de R134a del punto G, del punto H y del punto I cuando la concentración de R32 es del 18,1%p, 19,0%p, 20,0%p (no reivindicado) y 22,6%p (no reivindicado).

Tabla 2-8

R32 (%p)	Punto G			Punto H			Punto I		
	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)
18,1	34,3	35,3	12,3	18,3	43,5	20,1	0,0	3,9	78,0
19,0	34,3	34,8	11,9	19,2	42,7	19,1	0,0	2,0	79,0
20,0	34,2	34,3	11,5	20,1	41,8	18,1	0,0	0,0	80,0
22,6	34,2	32,8	10,4	22,1	39,4	15,9	2,7	0,0	74,7

30

En los límites de no inflamabilidad según la ASHRAE determinados mediante el cálculo descrito anteriormente, preferiblemente se tienen en cuenta los factores de seguridad, en vista de la pureza de cada refrigerante durante la producción, el error durante la mezcla, etc. La línea GH del límite de no inflamabilidad según la ASHRAE se movió en paralelo de modo que la concentración del refrigerante no inflamable R134a fuera mayor en un 1%p (porque a menudo se espera que  $\pm 1\%$  sea la concentración permitida durante la producción), al reducir la concentración de 1234yf en un 1,63%p (63/37) basado en la proporción de la mezcla límite de no inflamabilidad de R134a y 1234yf. De esta forma se obtuvo el segmento de línea G'H' en donde se tuvieron en cuenta los factores de seguridad. Además, la línea HI del límite de no inflamabilidad según la ASHRAE se movió en paralelo para que la concentración del refrigerante no inflamable R125 fuera mayor en un 1%p (porque a menudo se espera que  $\pm 1\%$  sea la concentración permitida durante la producción), al reducir la concentración de 1234yf en 3,76%p (79/21) según la proporción de la mezcla límite de no inflamabilidad de R134a y 1234yf. De esta forma se obtuvo el segmento H'I' en donde se tuvieron en cuenta los factores de seguridad.

Respecto a las líneas G'H'I' de no inflamabilidad según la ASHRAE, en donde se tienen en cuenta los factores de seguridad, por ejemplo, en el caso de  $R32 = 22,6\%$ , cuando  $R125 = y \%$ ,  $1234yf = z \%$ , y  $R134a = w \%$ , el segmento de línea GH estaba representado por  $z = 1,2w + 42,92$  en un diagrama ternario en donde  $y + z + w = 100\%$ ; así, se restó 1,63 de 42,92, el segmento de línea G'H' se representó por  $z = 1,2w + 41,29$ , y la intersección del segmento de línea G'H' y el segmento de línea AD se consideró G'. El segmento de línea HI estuvo representado por  $z = 2,0309y + 17,116$ ; así, se restó 3,76 de 17,116, el segmento de línea H'I' se representó por  $z = 2,0309y + 13,356$ , y la intersección del segmento de línea H'I' y el segmento de línea DI se consideró I'. Además, H' se determinó como una intersección del segmento de línea G'H' representado por la fórmula  $z = 1,2w + 41,29$ , y el segmento de línea H'I' representado por la fórmula  $z = 2,0309y + 13,356$ .

La Tabla 2-9 muestra los puntos G', H' e I' de no inflamabilidad según la ASHRAE en donde se tuvieron en cuenta los factores de seguridad de la manera anterior.

Tabla 2-9

R32 (%p)	Punto G'			Punto H'			Punto I'		
	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)	R125 (%p)	1234yf (%p)	R134a (%p)
18,1	33,9	34,7	13,3	19,4	42,1	20,4	0,0	0,0	81,9
19,0	33,8	34,3	12,9	20,3	41,3	19,3	0,8	0,0	80,2
20,0	33,8	33,7	12,5	21,2	40,4	18,4	1,8	0,0	78,2
22,6	33,8	32,3	11,3	23,3	38,0	16,1	4,6	0,0	72,8

La relación de la composición de R32, R125, 1234yf y R134a contenidos en la mezcla se puede representar mediante puntos en un diagrama de composición ternaria de R125, 1234yf y R134a con la restricción por la condición de la concentración de R32.

Específicamente, cuando la concentración de R32 es  $x \%$ , la suma de las concentraciones de R125, 1234yf y R134a es  $(100-x) \%$ ; y la relación de la composición de R32, R125, 1234yf y R134a contenidos en la mezcla se puede representar mediante puntos de coordenadas en un diagrama de composición ternaria en donde la suma de las concentraciones de R125, 1234yf y R134a es  $(100-x)$ . A continuación se muestra un método específico para determinar los puntos de coordenadas.

En adelante, los casos se clasificaron según el rango de  $x$ . El significado de cada uno de los puntos A, B, C, D, E, F, B', C', E', F', G, H, I, G', H', I', J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, V y X, Y, es como se describe a continuación. La concentración de cada punto se determina en el Ejemplo 1, que se describe más adelante, y se muestran los valores determinados.

A: Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y la concentración (%p) de R134a es del 0%p.

D: Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y la concentración (%p) de 1234yf es del 0%p.

G: Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE (cuando el WCFF se convierte en una composición en fase líquida después de una fuga del 95% en las condiciones de almacenamiento/envío).

## ES 2 967 871 T3

- H: Relación de la composición que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE (cuando el WCFF se convierte en una composición en fase líquida después de una fuga del 95% en las condiciones de almacenamiento/envío, y se convierte en una composición en fase de vapor en el momento de una fuga del 0%).
- 5 I: Relación de la composición que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE, en donde la concentración (%p) de 1234yf es del 0%p (el WCFF es una composición en fase de vapor en el momento de una fuga del 0% en las condiciones de almacenamiento/envío).
- 10 G': Relación de la composición que muestra una intersección de un segmento de línea en donde  $PCG = 1500$  y un segmento de línea obtenido añadiendo un 1%p del refrigerante no inflamable R134a al segmento de línea GH, que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE, para tener en cuenta los factores de seguridad de no inflamabilidad.
- H': Relación de la composición que muestra una intersección de un segmento de línea obtenido añadiendo un 1%p del refrigerante no inflamable R134a al segmento de línea GH, que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE, y un segmento de línea obtenido añadiendo un 1%p del refrigerante no inflamable R125 al segmento de línea HI.
- 15 I': Relación de la composición en un segmento de línea obtenido añadiendo un 1%p del refrigerante no inflamable R125 al segmento de línea HI, que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE, para tener en cuenta los factores de seguridad de no inflamabilidad, en donde la concentración (%p) de 1234yf es del 0%p.
- B: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la presión de salida del compresor es el 102,5% de la presión de R22.
- 20 C: Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y la presión de salida del compresor es el 102,5% de la presión de R22.
- E: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la presión de salida del compresor es el 97,5% de la presión de R22.
- 25 F: Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y la presión de salida del compresor es el 97,5% de la presión de R22.
- B': Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la presión de salida del compresor es el 101,25% de la presión de R22.
- C': Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y la presión de salida del compresor es el 101,25% de la presión de R22.
- 30 E': Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la presión de salida del compresor es el 98,75% de la presión de R22.
- F': Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y la presión de salida del compresor es el 98,75% de la presión de R22.
- 35 J: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 85%.
- K: Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 85%.
- L: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 90%.
- 40 M: Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 90%.
- O: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 95%.
- 45 P: Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 95%.
- P: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la temperatura de salida del compresor es de 115 °C.
- R: Relación de la composición en donde  $PCG = 1500$  y la temperatura de salida del compresor es 115 °C.

## ES 2 967 871 T3

S: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde el COP es el 107,75% del de R404A.

T: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y el COP es el 107,75% del de R404A.

V: Intersección del segmento de línea ST y el segmento de línea LM.

5 X: Intersección del segmento de línea QR y el segmento de línea JK.

Y: Intersección del segmento de línea OR y el segmento de línea LM.

N: Punto en donde R125 = 0 y R134a = 0 (0/0/100-x).

(1) Método de determinación de los puntos A, D, G, H, I, G', H' e I'

(1-1) Punto A

10 14,8%p  $\geq x \geq$  10,8%p (referencia, no reivindicado)

Cuando la concentración de x = R32 es del 10,8%p, el punto A en el diagrama de composición ternaria en donde la suma de las concentraciones de R125, 1234yf y 134a es (100-x) %p es:

(concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) = (40,7/40,5/0);

15 cuando la concentración de R32 es del 12,4%p, el punto A en el diagrama de composición ternaria en donde la suma de las concentraciones de R125, 1234yf y 134a es (100-x) %p es:

(concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) = (40,4/47,2/0); y

cuando la concentración de R32 es del 14,8%p, el punto A en el diagrama de composición ternaria en donde la suma de las concentraciones de R125, 1234yf y 134a es (100-x) %p es:

(concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) = (40,0/45,2/0).

20 En consecuencia, en el caso en donde la concentración de R125 se considera el y %p cuando la suma de las concentraciones de R32, R125, 1234yf y 134a es del 100%p, se representa una línea de regresión determinada a partir de los tres puntos anteriores trazados en la coordenada x-y mediante la fórmula:

$$y = -1,743x + 42,575$$

25 Además, dado que la concentración de R134a del punto A es del 0%p, la concentración de 1234yf del punto A está representada por (100 - concentración de R32 (%p) - concentración de R125 (%p)).

En vista de lo anterior, el punto A en el diagrama de composición ternaria en donde la suma de las concentraciones de R125, 1234yf y R134a es (100-x) (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%p)) está representado por (42,575-1,743x/100-concentración de R32-concentración de R125/0).

30 Se realizaron los mismos cálculos para los rangos 20,0%p  $\geq x \geq$  18,1%p. La Tabla 3-1 muestra (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)), determinada mediante la expresión aproximada de x cuando R32 = x %p.

Tabla 3-1

Punto A			
Artículo	20,0 $\geq x \geq$ 18,1		
R32	18,1	19,0	20,0
R125	39,3	39,1	38,9
1234yf	42,6	41,9	41,1
R134a	0,0	0,0	0,0
R32	X		

## ES 2 967 871 T3

Punto A	
Artículo	$20,0 \geq x \geq 18,1$
R125, expresión aproximada	$-0,2103x+43,103$
1234yf, expresión aproximada	$100-R32-R125-R134a$
R134a, expresión aproximada	0

(1-2) Puntos D, G, H, I G', H', I', B, C, E, F, B', C', E' y F'

Para los puntos D, G, H, I G', H', I', B, C, E, F, B', C', E' y F', se realizaron los mismos cálculos que los del punto A para el rango  $20,0\%p \geq x \geq 18,1\%p$ . Las Tablas 3-2 a 3-16 muestran (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)), determinada mediante la expresión aproximada de x cuando  $R32 = x \%p$ .

5

Tabla 3-2

Artículo	Punto D			Punto G			Punto H		
	$20,0 \geq x \geq 18,1$			$20,0 \geq x \geq 18,1$			$20,0 \geq x \geq 18,1$		
R32	18,1	19,0	20,0	18,1	19,0	20,0	18,1	19,0	20,0
R125	0,0	0,8	1,8	34,3	34,3	34,2	18,3	19,2	20,1
1234yf	0,0	0,0	0,0	35,3	34,8	34,3	43,5	42,7	41,8
R134a	81,9	80,2	78,2	12,3	11,9	11,5	20,1	19,1	18,1
R32	X			X			X		
R125, expresión aproximada	$0,369x+3,31$			$100-R32-1234yf-R134a$			$100-R32-1234yf-R134a$		
1234yf, expresión aproximada	0			$-0,5258x+44,808$			$-0,8948x+59,698$		
R134a, expresión aproximada	$100-R32-R125-1234yf$			$-0,4207x+19,907$			$-1,0517x+39,117$		

Tabla 3-3

Artículo	Punto I			Punto G'			Punto H'		
	$20,0 \geq x \geq 18,1$			$20,0 \geq x \geq 18,1$			$20,0 \geq x \geq 18,1$		
R32	18,1	19,0	20,0	18,1	19,0	20,0	18,1	19,0	20,0
R125	0,0	0,0	0,0	33,9	33,8	33,8	19,4	20,3	21,2
1234yf	3,9	2,0	0,0	34,7	34,3	33,7	42,1	41,3	40,4
R134a	78,0	79,0	80,0	13,3	12,9	12,5	20,4	19,3	18,4
R32	X			X			X		
R125, expresión aproximada	0			$100-R32-1234yf-R134a$			$100-R32-1234yf-R134a$		

ES 2 967 871 T3

	Punto I	Punto G'	Punto H'
Artículo	$20,0 \geq x \geq 18,1$	$20,0 \geq x \geq 18,1$	$20,0 \geq x \geq 18,1$
1234yf, expresión aproximada	$100-R32-1234yf-R134a$	$-0,5277x+44,277$	$-0,8948x+58,298$
R134a, expresión aproximada	$1,0517x+58,983$	$-0,4207x+20,907$	$-1,0517x+39,417$

Tabla 3-4

	Punto I'			Punto B			Punto C		
Artículo	$20,0 \geq x \geq 18,1$			$20 \geq x \geq 18,1$			$20 \geq x \geq 18,1$		
R32	18,1	19,0	20,0	18,1	18,7	20,0	18,1	18,7	20,0
R125	0,0	0,8	1,8	16,4	15,7	14,4	21,3	20,5	18,8
1234yf	0,0	0,0	0,0	35,6	32,4	26,2	16,4	15,0	11,8
R134a	81,9	80,2	78,2	29,9	33,2	39,4	44,2	45,8	49,4
R32	X			X			X		
R125, expresión aproximada	$100-R32-1234yf-R134a$			$-1,0442x+35,27$			$-1,3145x+45,088$		
1234yf, expresión aproximada	0			$0,2703x^2-15,221x+222,52$			$-2,4404x+60,615$		
R134a, expresión aproximada	$1,9483x+117,18$			$100-R32-1234yf-R134a$			$100-R32-1234yf-R134a$		

Tabla 3-5

Artículo	Punto E			Punto F			Punto B'		
	20≥x≥18,1			20≥x≥18,1			20≥x≥18,1		
R32	18,1	18,7	20,0	18,1	18,7	20,0	18,1	18,7	20,0
R125	10,7	10,1	9,0	15,4	14,7	13,1	15,0	14,3	13,0
1234yf	23,2	20,5	15,0	7,9	6,6	3,5	32,6	29,4	23,3
R134a	48,0	50,7	56,0	58,6	60,0	63,4	34,3	37,6	43,7
R32	X			X			X		
R125, expresión aproximada	-0,8869x+26,726			-1,2138x+37,381			-1,0442x+33,87		
1234yf, expresión aproximada	-4,3267x+101,52			-0,1576x <sup>2</sup> +3,716x-7,7649			0,2539x <sup>2</sup> -14,531x+212,38		
R134a, expresión aproximada	100-R32-1234yf-R134a			100-R32-1234yf-R134a			100-R32-1234yf-R134a		

Tabla 3-6

Artículo	Punto C'			Punto E'			Punto F'		
	20≥x≥18,1			20≥x≥18,1			20≥x≥18,1		
R32	18,1	18,7	20,0	18,1	18,7	20,0	18,1	18,7	20,0
R125	19,8	19,0	17,3	12,1	11,5	10,4	16,9	16,1	14,5
1234yf	14,3	12,8	9,6	26,3	23,5	17,9	10,1	8,6	5,5
R134a	47,8	49,5	53,1	43,5	46,3	51,7	54,9	56,6	60,0
R32	X			X			X		
R125, expresión aproximada	-1,3145x+43,588			-0,8869x+28,126			-1,258x+39,651		
1234yf, expresión aproximada	-2,4717x+59,031			0,1994x <sup>2</sup> -11,991x+177,97			0,0607x <sup>2</sup> -4,7348x+75,905		
R134a, expresión aproximada	100-R32-1234yf-R134a			100-R32-1234yf-R134a			100-R32-1234yf-R134a		

5 (3) Método para la determinación de los puntos J, K, L, M, O, P, Q, R, S y T

(3-1) Puntos J y K

## ES 2 967 871 T3

Para los puntos J y K, se realizaron los mismos cálculos que los del punto A para el rango  $19,0\%p \geq x \geq 17,5\%p$ . Las tablas 3-17 y 3-18 muestran (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) para cada rango de concentración, determinado por la expresión aproximada de x cuando  $R32 = x \%p$ .

Tabla 3-17

Punto J				
Artículo	19,0 $\geq$ x $\geq$ 17,5			
R32	17,5	18,0	18,7	19,0
R125	15,6	14,8	13,8	13,4
1234yf	35,5	32,5	28,4	26,7
R134a	31,4	34,7	39,1	40,9
R32	X			
R125, expresión aproximada	$0,1273x^2-6,1109x+83,553$			
1234yf, expresión aproximada	$0,1532x^2-11,484x+189,57$			
R134a, expresión aproximada	$100-R32-R125-1234yf$			

5

Tabla 3-18

Punto K				
Artículo	19,0 $\geq$ x $\geq$ 17,5			
R32	17,5	18,0	18,7	19,0
R125	21,1	20,2	19,0	18,5
1234yf	16,5	14,9	12,8	11,9
R134a	44,8	46,9	49,5	50,5
R32	X			
R125, expresión aproximada	$0,0637x^2-4,0554x+72,576$			
1234yf, expresión aproximada	$0,2514x^2-12,247x+153,88$			
R134a, expresión aproximada	$100-R32-R125-1234yf$			

### (3-3) Punto L y M

Para los puntos L y M, se realizaron los mismos cálculos que los del punto A para los siguientes rangos:  $18,7\%p \geq x \geq 18,0\%p$ ,  $19,3\%p \geq x \geq 18,7\%p$  y  $20,8\%p \geq x \geq 19,3\%p$ . Las tablas 3-19 y 3-20 muestran (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) para cada rango de concentración, determinado por la expresión aproximada de x cuando  $R32 = x \%p$ .

10

Tabla 3-19

Punto L'								
Artículo	18,7≥x≥18,0		19,3≥x≥18,7			20,8≥x≥19,3		
R32	18,0	18,7	18,7	19,0	19,3	19,3	20,0	20,8
R125	22,2	20,0	20,0	19,5	19,0	19,0	18,0	16,9
1234yf	40,8	41,6	41,6	39,7	37,8	37,8	33,9	29,5
R134a	19,0	19,7	19,7	21,8	23,9	23,9	28,0	32,8
R32	X		X			X		
R125, expresión aproximada	$-3,1429x+78,771$		$-1,6667x+51,167$			$-1,3994x+46,001$		
1234yf, expresión aproximada	$1,1429x+20,229$		$-6,2835x+159,1$			$-5,5605x+145,15$		
R134a, expresión aproximada	100-R32-R125-1234yf		100-R32-R125-1234yf			100-R32-R125-1234yf		

Tabla 3-20

Punto M								
Artículo	18,7≥x≥18,0		19,3≥x≥18,7			20,8≥x≥19,3		
R32	18,0	18,7	18,7	19,0	19,3	19,3	20,0	20,8
R125	26,6	25,3	25,3	24,7	24,2	24,2	23,0	21,6
1234yf	24,1	21,9	21,9	21,0	20,0	20,0	17,9	15,5
R134a	31,3	34,1	34,1	35,3	36,5	36,5	39,1	42,1
R32	X		X			X		
R125, expresión aproximada	$-1,8571x+60,029$		$-1,8333x+59,567$			$-1,7337x+57,666$		
1234yf, expresión aproximada	$-3,1386x+80,613$		$-3,1952x+81,665$			$-3,0037x+77,984$		
R134a, expresión aproximada	100-R32-R125-1234yf		100-R32-R125-1234yf			100-R32-R125-1234yf		

5 (3-5) Punto O, P Q y R

Se realizaron los mismos cálculos que los del punto A para el rango  $20,0\%p \geq x \geq 17,5\%p$  para los puntos O y P, y para el rango  $20,8\%p \geq x \geq 17,5\%p$  para los puntos Q y R. Las tablas 3-21 a 3-24 muestran (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) para cada rango de concentración, determinado por la expresión aproximada de x cuando  $R32 = x \%p$ .

# ES 2 967 871 T3

Tabla 3-21

Punto O						
Artículo	20,0 ≥ x ≥ 17,5					
R32	17,5	18,0	18,7	19,0	19,3	20,0
R125	33,8	32,2	30,0	29,1	28,1	25,9
1234yf	35,1	35,7	36,4	36,8	37,1	37,9
R134a	13,6	14,1	14,9	15,1	15,5	16,2
R32	X					
R125, expresión aproximada	$-3,1554x + 89,013$					
1234yf, expresión aproximada	$1,1108x + 15,673$					
R134a, expresión aproximada	$100 - R32 - R125 - 1234yf$					

Tabla 3-22

Punto P						
Artículo	20,0 ≥ x ≥ 17,5					
R32	17,5	18,0	18,7	19,0	19,3	20,0
R125	33,9	32,8	31,4	30,8	30,2	28,9
1234yf	35,0	33,2	30,7	29,7	28,7	26,5
R134a	13,6	16,0	19,2	20,5	21,8	24,6
R32	X					
R125, expresión aproximada	$0,0698x^2 - 4,6141x + 93,254$					
1234yf, expresión aproximada	$0,1361x^2 - 8,5106x + 142,27$					
R134a, expresión aproximada	$100 - R32 - R125 - 1234yf$					

Tabla 3-23

Punto Q							
Artículo	20,8≥x≥17,5						
R32	17,5	18,0	18,7	19,0	19,3	20,0	20,8
R125	10,4	11,4	12,8	13,4	14,0	15,4	16,9
1234yf	24,2	25,1	26,2	26,7	27,2	28,3	29,5
R134a	47,9	45,5	42,3	40,9	39,5	36,3	32,8
R32	X						
R125, expresión aproximada	$-0,0198x^2+27,157x-31,225$						
1234yf, expresión aproximada	$-0,0377x^2+3,0486x-17,594$						
R134a, expresión aproximada	$100-R32-R125-1234yf$						

Tabla 3-24

Punto R							
Artículo	20,8≥x≥17,5						
R32	17,5	18,0	18,7	19,0	19,3	20,0	20,8
R125	21,4	22,2	23,3	23,7	24,2	25,2	26,3
1234yf	17,0	17,8	19,0	19,5	20,0	21,1	22,4
R134a	44,1	42,0	39,0	37,8	36,5	33,7	30,5
R32	X						
R125, expresión aproximada	$-0,0401x^2+3,0217x-19,198$						
1234yf, expresión aproximada	$-0,0297x^2+2,7774x-22,544$						
R134a, expresión aproximada	$100-R32-R125-1234yf$						

5 (3-9) Puntos S y T

Para los puntos S y T, se realizaron los mismos cálculos que los del punto A para los rangos  $19,0\%p \geq x \geq 17,0\%p$  y  $20,8\%p \geq x \geq 19,0\%p$ . La tabla 3-25 muestra (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) para cada rango de concentración, determinado por la expresión aproximada de x cuando  $R32 = x \%p$ .

Tabla 3-25

Artículo	Punto S					Punto T				
	19,0% $\geq$ x $\geq$ 17,0					19,0% $\geq$ x $\geq$ 17,0				
R32	17,0	17,5	18,0	18,7	19,0	17,0	17,5	18,0	18,7	19,0
R125	21,6	22,0	22,2	22,4	22,4	28,3	28,5	28,7	28,9	28,8
1234yf	41,5	41,1	40,8	40,4	40,3	27,2	27,2	27,1	26,9	26,9
R134a	19,9	19,4	19,0	18,5	18,3	27,5	26,8	26,2	25,5	25,3
R32	X					X				
R125, expresión aproximada	100-R32-1234yf-R134a					100-R32-1234yf-R134a				
1234yf, expresión aproximada	0,1108x <sup>2</sup> -4,5904x+87,503					-0,0766x <sup>2</sup> +2,5779x+5,5242				
R134a, expresión aproximada	0,0939x <sup>2</sup> -4,1798x+63,826					0,2286x <sup>2</sup> -9,3441x+120,28				

(4) Método para la determinación de las intersecciones V, X e Y

(4-2) Intersección V del segmento de línea LM y del segmento de línea ST

- 5 La intersección V cuando  $x = R32 = 17,5\%p$  se calculó a partir de las fórmulas de los segmentos de línea que se muestran en la Tabla 3-28 de la misma manera que para la intersección U. Además, la expresión aproximada de la intersección V en el rango de  $18,0\%p \geq x \geq 17,0\%p$  se calculó de la misma manera que para el punto A. La Tabla 3-28 muestra la intersección V (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) representada por la expresión aproximada de x cuando  $R32 = x \%p$ .

10

Tabla 3-28

R32=17,5%	Segmento de línea LM y segmento de línea ST			
Artículo	L	M	S	T
x=R32	17,5	17,5	17,5	17,5
y=R125	23,9	27,5	22,0	28,5
z=1234yf	40,1	25,8	41,1	27,2
R134a	18,5	29,2	19,4	26,8
Segmento de línea LM	z=	-3,9728	y +	135,08
Segmento de línea ST	z=	-2,1399	y +	88,187

Intersección V			
Artículo	18,0 ≥ x ≥ 17,0		
	V=M=T	Intersección V	V=L=S
x=R32	17,0	17,5	18,0
y=R125	28,3	25,6	22,2
z=1234yf	27,2	33,4	40,8
R134a	27,5	23,5	19,0
R32	X		
R125, expresión aproximada	-1,3362x <sup>2</sup> +40,667x-276,87		
1234yf, expresión aproximada	2,2412x <sup>2</sup> -64,842x+481,81		
R134a, expresión aproximada	100-R32-R125-1234yf		

(4-3) Intersección W del segmento de línea OP y del segmento de línea ST

La intersección W cuando  $x = R32 = 20,4\%p$  se calculó a partir de las fórmulas de los segmentos de línea que se muestran en la Tabla 3-29 de la misma manera que para la intersección U. Además, la expresión aproximada de la intersección W en el rango de  $20,8\%p \geq x \geq 20,0\%p$  se calculó de la misma manera que para el punto A. La Tabla 3-29 muestra la intersección W (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) representada por la expresión aproximada de x cuando  $R32 = x \%p$ .

5

Tabla 3-29

R32=20,4%	Segmento de línea OP y segmento de línea ST			
Artículo	O	P	S	T
x=R32	20,4	20,4	20,4	20,4
y=R125	24,5	28,2	23,0	29,0
z=1234yf	38,5	25,3	39,4	26,4
R134a	16,6	26,1	17,3	24,2
Segmento de línea OP	z=	-3,5676	y +	125,91
Segmento de línea ST	z=	-2,1667	y +	89,233

Intersección W			
Artículo	20,8% $\geq$ x $\geq$ 20,0		
	W=P=T	Intersección W	W=O=S
x=R32	20,0	20,4	20,8
y=R125	28,9	26,2	23,0
z=1234yf	26,5	32,5	39,2
R134a	24,6	20,9	17,0
R32	X		
R125, expresión aproximada	$-1,4439x^2+51,537x-424,27$		
1234yf, expresión aproximada	$2,1733x^2-72,785x+612,88$		
R134a, expresión aproximada	$100-R32-R125-1234yf$		

(4-5) Intersección Y del segmento de línea LM y del segmento de línea QR

La intersección Y cuando  $x = R32 = 20,0\%p$  se calculó a partir de las fórmulas de los segmentos de línea que se muestran en la Tabla 3-31 de la misma manera que para la intersección U. Además, la expresión aproximada de la intersección Y en el rango de  $20,8\%p \geq x \geq 19,3\%p$  se calculó de la misma manera que para el punto A. La Tabla 3-31 muestra la intersección Y (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) representada por la expresión aproximada de x cuando  $R32 = x \%p$ .

5

Tabla 3-31

R32=20,0%	Segmento de línea LM y segmento de línea QR			
Artículo	L	M	Q	R
x=R32	20,0	20,0	20,0	20,0
y=R125	18,0	23,0	15,4	25,2
z=1234yf	33,9	17,9	28,3	21,1
R134a	28,1	39,1	36,3	33,7
Segmento de línea LM	z=	-3,195	y +	91,409
Segmento de línea QR	z=	-0,7337	y +	39,621

Intersección Y			
Artículo	20,8 ≥ x ≥ 19,3		
	Y=M=R	Intersección Y	Y=L=Q
x=R32	19,3	20,0	20,8
y=R125	24,2	21,0	16,9
z=1234yf	20,0	24,2	29,5
R134a	36,5	34,8	32,8
R32	X		
R125, expresión aproximada	$-0,4421x^2 + 12,862x - 59,353$		
1234yf, expresión aproximada	$0,4405x^2 - 11,34x + 74,783$		
R134a, expresión aproximada	$100 - R32 - R125 - 1234yf$		

La mezcla (al menos una de las mezclas descritas anteriormente) contenida en la presente composición puede contener además agua como otro componente, además de los cuatro componentes básicos (R32, R125, R134a y 1234yf).

- 5 La concentración de agua contenida en la mezcla es preferiblemente 200 ppm en peso o menos basada en el contenido de 1234yf de la mezcla. El límite inferior de la concentración de agua basada en el contenido de 1234yf de la mezcla no está particularmente limitado, siempre que se presente el efecto de mejorar la estabilidad de la composición. Por ejemplo, el límite inferior de la concentración de agua puede ser 0,1 ppm en peso.
- 10 La presencia de agua en la mezcla da como resultado un efecto inesperado que aumenta la estabilidad química de la composición que comprende la mezcla. La razón de esto se considera la siguiente. Específicamente, debido a que la mezcla contiene agua, los dobles enlaces de las moléculas de los hidrocarburos fluorados insaturados contenidos en la composición pueden estar presentes de manera estable y es menos probable que se produzca la oxidación de los hidrocarburos fluorados insaturados, lo que en consecuencia mejora la estabilidad de la composición.
- 15 La mezcla contenida en la presente composición puede contener otro(s) componente(s) (hidrocarburo(s) fluorado(s) que es/son diferente(s) de los cuatro componentes básicos) además de los cuatro componentes básicos (R32, R125, R134a y 1234yf). El/los hidrocarburo(s) fluorado(s) como otro(s) componente(s) no está(n) particularmente limitado(s) y son, por ejemplo, al menos un hidrocarburo fluorado seleccionado del grupo que consiste en HCFC-1122, HCFC-124, CFC-1113 y 3,3,3-trifluoropropino.
- 20 La mezcla contenida en la presente composición puede contener, además de los cuatro componentes básicos (R32, R125, R134a y 1234yf), al menos un compuesto orgánico halogenado representado por la fórmula (1):  $C_mH_nX_p$ , en donde cada X es independientemente F, Cl o Br, m es 1 o 2,  $2m + 2 \geq n + p$ , y  $p \geq 1$ , como otro(s) componente(s). El al menos un compuesto orgánico halogenado como otro(s) componente(s) no está particularmente limitado. Los ejemplos preferibles incluyen difluoroclorometano, clorometano, 2-cloro-1,1,1,2,2-pentafluoroetano, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano, 2-cloro-1,1-difluoroetileno y trifluoroetileno.
- 25 La mezcla contenida en la presente composición puede contener, además de los cuatro componentes básicos (R32, R125, R134a y 1234yf), al menos un compuesto orgánico de fórmula (2):  $C_mH_nX_p$ , en donde cada X es independientemente un átomo que no es un átomo de halógeno, m es 1 o 2,  $2m + 2 \geq n + p$ , y  $p \geq 1$ , como otro(s) componente(s). El al menos un compuesto orgánico como otro(s) componente(s) no está particularmente limitado. Los ejemplos preferibles incluyen propano e isobutano.
- 30 Como se describió anteriormente, cuando la mezcla contiene otros componentes, el contenido de los otros componentes en la mezcla, ya sea que se usen los otros componentes solos o en una combinación de dos o más, es del 0,5%p o menos, preferiblemente del 0,3%p o menos, e incluso más preferiblemente del 0,1%p o menos, como cantidad de contenido total.

## Realizaciones específicas

5 En una realización, la presente composición es una composición que comprende una mezcla de hidrocarburos fluorados, en donde la mezcla comprende R32, R125, R134a, 1234yf y al menos un hidrocarburo fluorado seleccionado de HCFC-1122, HCFC-124, CFC-1113 y 3,3,3-trifluoropropino. Es decir, además de los cuatro componentes básicos (R32, R125, R134a y 1234yf), al menos uno de HCFC-1122, HCFC-124, CFC-1113 y 3,3,3-trifluoropropino está contenido como otro(s) componente(s) (hidrocarburo(s) fluorado(s) diferente(s) de los cuatro componentes básicos).

10 Otra realización de la presente composición es una composición que comprende una mezcla de hidrocarburos fluorados, en donde la mezcla comprende R32, R125, R134a, 1234yf y al menos un compuesto orgánico halogenado de fórmula (1):  $C_mH_nX_p$ , en donde cada X es independientemente F, Cl o Br, m es 1 o 2,  $2m + 2 \geq n + p$ , y  $p \geq 1$ . Es decir, además de los cuatro componentes básicos (R32, R125, R134a y 1234yf), al menos un compuesto orgánico halogenado de fórmula (1) está contenido como otro(s) componente(s).

15 En otra realización más, la presente composición es una composición que comprende una mezcla de hidrocarburos fluorados, en donde la mezcla comprende R32, R125, R134a, 1234yf y al menos un compuesto orgánico de fórmula (2):  $C_mH_nX_p$ , donde cada X es independientemente un átomo que no es un átomo de halógeno, m es 1 o 2,  $2m + 2 > n + p$ , y  $p \geq 1$ . Es decir, además de los cuatro componentes básicos (R32, R125, R134a, y 1234yf), al menos un compuesto orgánico de fórmula (2) está contenido como otro(s) componente(s).

20 En las composiciones de las realizaciones segunda a cuarta, el contenido de los otros componentes en la mezcla es del 0,5%p o menos, preferiblemente del 0,3%p o menos, y particularmente preferiblemente del 0,1%p o menos, como en la primera realización.

25 En otra realización adicional, la presente composición es una composición que comprende una mezcla de hidrocarburos fluorados, en donde la mezcla comprende difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y agua. Es decir, además de los cuatro componentes básicos (R32, R125, R134a y 1234yf), el agua está contenida como otro componente. En la composición de la quinta realización, el contenido de agua como otro componente de la mezcla es del 0,5%p o menos, preferiblemente del 0,3%p o menos, y particularmente preferiblemente del 0,1%p o menos.

30 La concentración de agua contenida en la mezcla es preferiblemente 200 ppm en peso o menos basado en el contenido de 1234yf de la mezcla. El límite inferior de la concentración de agua basado en el contenido de 1234yf de la mezcla no está particularmente limitado, siempre que se presente el efecto de mejorar la estabilidad de la composición. Por ejemplo, el límite inferior de la concentración de agua puede ser 0,1 ppm en peso.

35 La presencia de agua en la mezcla da como resultado un efecto inesperado que aumenta la estabilidad química de la composición que comprende la mezcla. La razón de esto se considera la siguiente. Es decir, debido a que la mezcla contiene agua, los dobles enlaces de las moléculas de los hidrocarburos fluorados insaturados contenidos en la composición pueden estar presentes de manera estable y es menos probable que se produzca la oxidación de los hidrocarburos fluorados insaturados, lo que mejora en consecuencia la estabilidad de la composición.

## Aditivos opcionales

La presente composición puede contener apropiadamente diversos aditivos además de la mezcla de hidrocarburos fluorados.

40 La presente composición puede contener además un aceite refrigerante. El aceite refrigerante no está particularmente limitado y puede seleccionarse adecuadamente de los aceites refrigerantes comúnmente usados. En este caso, si es necesario, se puede seleccionar apropiadamente un aceite refrigerante que sea más excelente desde el punto de vista, por ejemplo, del efecto de mejorar la miscibilidad con la mezcla y la estabilidad de la mezcla.

45 Aunque no existe ninguna limitación particular, la estabilidad de la mezcla se puede evaluar mediante un método comúnmente utilizado. Los ejemplos de tales métodos incluyen un método de evaluación que utiliza la cantidad de iones de flúor libres como índice según la norma ASHRAE 97-2007. Existe, por ejemplo, otro método de evaluación que utiliza como índice el índice de acidez total. Este método se puede realizar, por ejemplo, según la norma ASTM D 974-06.

Se prefiere como tipo de aceite refrigerante, específicamente, por ejemplo, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en polialquilenglicol (PAG), éster de poliol (POE) y poli(éter vinílico) (PVE).

50 El aceite refrigerante a utilizar puede tener, por ejemplo, una viscosidad cinemática a 40 °C de 5-400 cSt. Cuando el aceite refrigerante tiene una viscosidad cinemática dentro de este intervalo, es preferible desde el punto de vista de la lubricidad.

La concentración del aceite refrigerante no está particularmente limitada y generalmente puede ser del 10 al 50%p, con respecto a la composición total.

La presente composición puede contener además uno o más trazadores. Se añaden uno o más trazadores a las composiciones de la presente invención a una concentración detectable de modo que, cuando las presentes composiciones se diluyen, contaminan o experimentan cualquier otro cambio, se puede rastrear el cambio. No hay limitación para los trazadores. Los ejemplos preferibles incluyen hidrofluorocarbonos, hidrocarburos deuterados, hidrofluorocarbonos deuterados, perfluorocarbonos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos, cetonas y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). Se prefieren particularmente los hidrofluorocarbonos o fluoroéteres.

La presente composición puede contener además un compatibilizador. El tipo de compatibilizador no está particularmente limitado. Los ejemplos preferibles incluyen los éteres de polioxialquilenglicol, amidas, nitrilos, cetonas, clorocarbonos, ésteres, lactonas, éteres arílicos, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos. Se prefieren particularmente los éteres de polioxialquilenglicol.

La presente composición puede contener además uno o más tintes fluorescentes ultravioletas. No hay limitación sobre los tintes fluorescentes ultravioletas. Los ejemplos preferibles incluyen naftalimida, cumarina, antraceno, fenantreno, xanteno, tioxanteno, naftoxanteno, fluoresceína y los derivados de los mismos. Se prefieren particularmente la naftalimida o cumarina, o ambas.

La presente composición puede contener además, p. ej., un estabilizador, y/o un inhibidor de la polimerización, si es necesario.

Los ejemplos de estabilizadores incluyen, entre otros, (i) nitrocompuestos alifáticos, tales como nitrometano y nitroetano; y nitrocompuestos aromáticos, tales como nitrobenceno y nitroestireno; (ii) éteres, tales como 1,4-dioxano; aminas, tales como 2,2,3,3,3-pentafluoropropilamina y difenilamina; butilhidroxixileno y benzotriazol. Los estabilizadores se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

La concentración del estabilizador varía dependiendo del tipo de estabilizador, pero se puede determinar dentro de un rango en donde las propiedades de la composición no se vean perjudicadas. La concentración del estabilizador es generalmente preferiblemente de 0,01 a 5 partes en peso (pep), y más preferiblemente de 0,05 a 2 pep, por 100 pep de la mezcla.

Los ejemplos de inhibidores de la polimerización incluyen, entre otros, 4-metoxi-1-naftol, hidroquinona, hidroquinonametil éter, dimetil-t-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-p-cresol y benzotriazol.

La concentración del inhibidor de la polimerización es generalmente preferiblemente de 0,01 a 5 pep, y más preferiblemente de 0,05 a 2 pep, por 100 pep de la mezcla.

Un objeto puede refrigerarse mediante un método que comprende la etapa de hacer funcionar un ciclo de refrigeración usando la presente composición. Por ejemplo, la composición puede hacerse circular a través de un compresor para formar el ciclo de refrigeración.

También es posible obtener un dispositivo para formar un ciclo de refrigeración en donde cada una de las composiciones anteriores circula a través de un compresor. En un método de refrigeración que utiliza dicho dispositivo, debido a que la relación de la composición de R32, R125, R134a y 1234yf contenidos en la mezcla es la relación de la composición específica anterior, la temperatura de salida del compresor se puede establecer, por ejemplo, en 110 °C o menos. Debido a que la temperatura de salida del compresor se fija dentro de este rango, cuando la composición comprende un aceite refrigerante, se puede inhibir el deterioro del aceite refrigerante.

Los dispositivos de refrigeración que utilizan la presente composición de la presente invención son dispositivos de refrigeración utilizados para la congelación y refrigeración de almacenes, turbo-refrigeradores y refrigeradores de tornillo.

### Ejemplos

La presente invención se describe con detalle a continuación con referencia a los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los Ejemplos.

Ejemplos 1-33 a 1-54, 2-54 a 2-80 y 3-53 a 3-89 y Ejemplos Comparativos 1-5 a 1-7, 2-32 a 2-49 y 3-52 a 3-68

Se evaluó el PCG de R404A y de las composiciones que comprenden una mezcla de R32, R125, R134a y 1234yf basándose en los valores descritos en el Cuarto Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC). La capacidad de refrigeración de R404A y de las composiciones que comprenden una mezcla de R32, R125, R134a y 1234yf se determinó realizando cálculos teóricos del ciclo de refrigeración para los refrigerantes mixtos utilizando el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología (NIST) y Termodinámica de Fluidos de Referencia y Base de datos de propiedades de transporte (REFPROP 9,0) en las siguientes condiciones.

Temperatura de evaporación -40 °C

Temperatura de condensación 40 °C

## ES 2 967 871 T3

Temperatura de sobrecalentamiento	20 K
Temperatura de sobreenfriamiento	0 K
Eficiencia del compresor	70%

La inflamabilidad se determinó según la clasificación de inflamabilidad de la ASHRAE.

- 5 Además, las Tablas 4-5 a 6-12 muestran el PCG, el COP, la presión de salida del compresor, la temperatura de salida del compresor y la capacidad de refrigeración calculadas basándose en estos resultados. La Tabla 5 muestra el COP, la capacidad de refrigeración y la presión de salida del compresor, cada uno respecto de los de R22, y la Tabla 6 muestra el COP y la capacidad de refrigeración, cada uno respecto de los de R404A.

El coeficiente de rendimiento (COP) se calculó según la siguiente ecuación.

- 10 
$$\text{COP} = (\text{capacidad frigorífica o capacidad calorífica}) / \text{cantidad de energía eléctrica consumida}$$

En las Figs. 21-23, 25 y 36, los círculos claros (○) representan las composiciones de los Ejemplos distintos de los signos de referencia, y los triángulos claros (Δ) representan las composiciones de los Ejemplos Comparativos distintos de los signos de referencia.

[Tabla 4-5]

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo 1-5									
		Ejemplo 1-33	Ejemplo 1-34	Ejemplo 1-35	Ejemplo 1-36	Ejemplo 1-37	Ejemplo 1-38	Ejemplo 1-39			
		A	D	G	H	I	G'	H'	I=N		
R32	%p	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
R125	%p	39,3	10,0	34,3	18,3	0,0	33,9	19,4	0,0	0,0	0,0
1234yf	%p	42,6	0,0	35,3	43,5	3,9	34,7	42,1	0,0	0,0	0,0
R134a	%p	0,0	71,9	12,3	20,1	78,0	13,3	20,4	81,9	81,9	81,9
PCG	Año	1500	1500	1500	1052	1238	1500	1095	1293	1293	1293
No inflamabilidad según la ASHRAE		Inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

[Tabla 4-6]

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo 1-40	Ejemplo 1-41	Ejemplo 1-42	Ejemplo 1-43	Ejemplo 1-44	Ejemplo 1-45	Ejemplo 1-46	Ejemplo 1-47
		A	D	G	H	I	G'	H'	I'	N
Composición	R32	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0
	R125	39,1	10,3	34,3	19,2	0,0	33,8	20,3	0,8	0,0
	1234yf	41,9	0,0	34,8	42,7	2,0	34,3	41,3	0,0	0,0
	R134a	0,0	70,7	11,9	19,1	79,0	12,9	19,4	80,2	81,0
PCG	Año	1500	1500	1500	1075	1258	1500	1118	1303	1287
No inflamabilidad según la ASHRAE	-	Inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

[Tabla 4-7]

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo 1-7	Ejemplo 1-48	Ejemplo 1-49	Ejemplo 1-50	Ejemplo 1-51	Ejemplo 1-52	Ejemplo 1-53	Ejemplo 1-54
		A	D	G	H	I=N	G'	H'	I'
R32	%p	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
R125	%p	38,9	10,7	34,2	20,1	0,0	33,8	21,2	1,8
1234yf	%p	41,1	0,0	34,3	41,8	0,0	33,7	40,4	0,0
R134a	%p	0,0	69,3	11,5	18,1	80,0	12,5	18,4	78,2
PCG	Año	1500	1500	1500	1099	1279	1500	1142	1316
No inflamabilidad según la ASHRAE		Inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

[Tabla 5-7]

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo 2-32	Ejemplo comparativo 2-33	Ejemplo comparativo 2-34	Ejemplo comparativo 2-35	Ejemplo comparativo 2-36	Ejemplo 2-54	Ejemplo 2-55	Ejemplo 2-56
			A	D	G'	H'	I'	B	C	E
Composición	R32		18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
	R125	R22	39,3	100	33,9	19,4	0,0	16,4	21,3	10,7
	1234yf		42,6	0,0	34,7	42,1	0,0	35,6	16,4	23,2
	R134a		0,0	71,9	13,3	20,4	81,9	29,9	44,2	48,0
PCG	Año	1810	1500	1500	1095	1293	1125	1500	1184	
Rendimiento	Coefficiente de rendimiento	100	89,94	96,80	91,22	92,71	97,91	93,48	94,15	94,97
	Capacidad frigorífica	100	96	74	92	85	70	82	82	78
	Temperatura de salida	149	103	123	107	108	125	111	116	116
	Presión de salida	100	117,8	92,8	113,3	105,0	87,6	102,5	102,5	97,5

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo 2-						Ejemplo comparativo 2-37
			57	58	59	60	61	62	
Composición	%p	R22	F	B'	C'	E'	F'		
			18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1	18,1
			15,4	15,0	19,8	12,1	16,9	15,0	20,0
			7,9	32,6	14,3	26,3	10,1	45,0	30,0
R134a	%p		34,3	47,8	43,5	54,9	21,9	31,9	
PCG	Año	1810	1500	1500	1169	1500	1292	1252	
Rendimiento	(respecto de R22%)	100	95,52	93,84	94,49	94,60	95,17	94,55	93,26
			78	81	81	79	79	80	84
			120	112	117	115	119	115	111
			97,5	101,25	101,25	98,75	98,75	99,7	104,1

[Tabla 5-8]

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo 2-38	Ejemplo comparativo 2-39	Ejemplo comparativo 2-40	Ejemplo comparativo 2-41	Ejemplo comparativo 2-42	Ejemplo 2-63	Ejemplo 2-64	Ejemplo 2-65	
R32	%p		A	D	G'	H'	I'	B	C	E	
			18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	
			39,2	10,2	33,9	20,0	0,6	15,7	20,5	10,1	
Composición	%p	R22	42,1	0,0	34,4	41,6	0,0	32,4	15,0	20,6	
			0,0	71,1	13,0	19,6	80,7	33,2	45,8	50,6	
			0	1500	1500	1108	1301	1152	1500	1204	
PCG	Año	0	1500	1500	1500	1108	1301	1152	1500	1204	
Rendimiento	Coeficiente de rendimiento	100	9000	96,76	91,25	92,66	97,83	93,77	94,35	95,22	
			Capacidad frigorífica	100	75	93	86	71	83	82	78
			Temperatura de salida	149	124	107	109	125	112	117	117
Rendimiento	Presión de salida	100	118,6	93,6	114,1	106,2	88,5	102,5	102,6	97,5	
			°C								

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo 2-						Ejemplo comparativo 2-43
			66	67	68	69	70	71	
Composición	R32		F	B'	C'	E'	F'		
	R125	%p	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7
	1234yf	%p	14,7	14,3	19,0	11,5	16,1	15,0	25,0
	R134a	%p	6,6	29,4	12,8	23,5	8,6	16,3	6,3
PCG	Año			1500	1192	1500	1367	1301	
Rendimiento	Coefficiente de rendimiento	(respecto de R22%)	95,70	94,13	94,70	94,86	95,38	94,94	97,83
	Capacidad frigorífica	(respecto de R22%)	78	81	81	79	79	80	71
	Temperatura de salida	°C	121	114	118	116	120	118	125
	Presión de salida	(respecto de R22%)	97,5	101,25	101,25	98,75	98,75	99,5	88,5

[Tabla 5-9]

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo 2-44	Ejemplo comparativo 2-45	Ejemplo comparativo 2-46	Ejemplo comparativo 2-47	Ejemplo comparativo 2-48	Ejemplo 2-72	Ejemplo 2-73	Ejemplo 2-74
Composición	R32		A	D	G'	H'	I'	B	C	E
			20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
	R125	R22	38,9	10,7	33,8	21,2	1,8	14,4	18,8	9,0
			41,1	0,0	33,7	40,4	0,0	26,2	11,8	15,0
R134a	%p		0,0	69,3	12,5	18,4	78,2	39,4	49,4	56,0
PCG	Año	0	1500	1500	1500	1142	1316	1203	1500	1251
Rendimiento	Coefficiente de rendimiento	100	90,13	96,68	91,33	9260	97,67	94,33	94,80	95,73
	Capacidad frigorífica	100	99	76	95	88	73	83	83	78
	Temperatura de salida	149	105	125	109	110	127	116	120	121
	Presión de salida	100	120,3	95,4	115,9	108,6	90,6	102,5	102,5	97,5



[Tabla 6-9]

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo 3-52	Ejemplo comparativo 3-53	Ejemplo 3-53	Ejemplo 3-54	Ejemplo comparativo 3-54	Ejemplo 3-55	Ejemplo comparativo 3-55	Ejemplo 3-56	
Composición	%	R404A	A	D	G'	H=L	I'	J	K	M	
			18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	
			39,2	10,2	33,9	20,0	0,6	13,9	19,0	25,3	25,3
			42,1	0,0	34,4	41,6	0,0	28,6	12,8	21,9	
R134a	%		71,1	13,0	19,7	80,7	38,8	49,5	34,1		
PCG	Año	3922	1500	1500	1110	1301	1169	1500	1500		
Coefficiente de rendimiento	(respecto de R404A%)	100	104,90	112,79	106,37	108,02	114,04	109,87	110,39	108,69	
Capacidad frigorífica	(respecto de R404A%)	100	101	78	97	90	74	85	85	90	
Temperatura de salida	°C	93	104	124	107	109	125	114	118	114	
No inflamabilidad según la ASHRAE	-	No inflamable	Inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo 3-57	Ejemplo 3-58	Ejemplo comparativo 3-56	Ejemplo 3-59	Ejemplo 3-60	Ejemplo 3-61	Ejemplo 3-62
R32	%p		O 18,7	P 18,7	Q 18,7	R 18,7	S 18,7	T 18,7	X 18,7
R125	%p		30,0	31,4	12,8	23,3	22,4	28,9	15,0
Composición		R404A	36,4	30,7	26,2	19,0	40,4	26,9	24,7
1234yf	%p		14,9	19,2	42,3	39,0	18,5	25,5	41,6
R134a	%p		1391	1500	1180	1500	1176	1500	1247
PCG	Año	3922							
			106,85	107,05	110,17	109,23	107,75	107,75	109,98
Coefficiente de rendimiento	(respecto de R404A%)	100							
Rendimiento			95	95	84	88	91	93	85
Capacidad frigorífica	(respecto de R404A%)	100							
Temperatura de salida	°C	93	108	109	115	115	109	111	115
No inflamabilidad según la ASHRAE	-	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

[Tabla 6-10]

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo 3-57	Ejemplo comparativo 3-58	Ejemplo 3-63	Ejemplo 3-64	Ejemplo comparativo 3-59	Ejemplo 3-65	Ejemplo comparativo 3-60	Ejemplo 3-66
Composición	R32	%p	A	D	G'	H'	I'	J=Q	K	I
	R125	%p	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0
	1234yf	%p	39,1	10,3	33,8	20,3	0,8	13,4	18,5	19,5
	R134a	%p	41,9	0,0	34,3	41,3	0,0	26,7	11,9	39,7
PCG	Año	1500	1500	1500	1500	1118	1303	1183	1500	1124
Coefficiente de rendimiento	(respecto de R404A%)	100	112,77	106,40	108,00	114,00	110,05	110,05	110,54	108,23
Rendimiento frigorífica	(respecto de R404A%)	100	79	98	91	75	85	85	85	90
Temperatura de salida	°C	93	124	108	109	126	115	115	119	110
No inflamabilidad según la ASHRAE	-	No inflamable	Inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo 3-67	Ejemplo 3-68	Ejemplo comparativo 3-61	Ejemplo 3-69	Ejemplo 3-70	Ejemplo 3-71
Composición	R32	%p	M 19,0	O 19,0	P 19,0	R 19,0	S 19,0	T 19,0
	R125	%p	24,7	29,1	30,8	23,7	22,4	28,8
	1234yf	%p	21,0	36,8	29,7	19,5	40,3	26,9
	R134a	%p	35,3	15,1	20,5	37,8	18,3	25,3
	PCG	Año	1500	1364	1500	1500	1176	1500
Rendimiento	Coefficiente de rendimiento	(respecto de R404A%)	108,86	106,97	107,22	109,13	107,75	107,75
	Capacidad frigorífica	(respecto de R404A%)	90	95	95	89	92	93
	Temperatura de salida	°C	114	108	110	115	109	111
No inflamabilidad según la ASHRAE		No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

[Tabla 6-11]

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo 3-62	Ejemplo comparativo 3-63	Ejemplo 3-72	Ejemplo 3-73	Ejemplo comparativo 3-64	Ejemplo 3-74	Ejemplo 3-75	Ejemplo 3-76
Composición	R32		A	D	G'	H'	I'	I	M=R	O
	R125		19,3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3
	1234yf		39,0	10,4	33,9	20,6	1,1	19,0	24,2	28,1
	R134a		41,7	0,0	34,1	41,0	0,0	37,8	20,0	37,1
PCG	Año	3922	1500	1500	1500	1126	1307	1139	1500	1337
Rendimiento	Coefficiente de rendimiento	(respecto de R404A%)	104,98	112,75	106,40	107,98	113,96	108,44	109,01	107,11
	Capacidad frigorífica	(respecto de R404A%)	102	79	98	91	75	90	90	95
	Temperatura de salida	°C	104	124	108	109	126	111	115	109
No inflamabilidad según la ASHRAE		-	Inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo 3-77	Ejemplo 3-78	Ejemplo 3-79	Ejemplo 3-80
R32	%p		P 19,3	Q 19,3	S 19,3	T 19,3
R125	%p		30,2	14,0	22,5	28,8
Composición		R404A	28,7	27,2	40,1	26,8
1234yf	%p					
R134a	%p		21,8	39,5	18,1	25,1
PCG	Año	3922	1500	1186	1178	1500
			107,40	109,93	107,75	107,75
Rendimiento	Coefficiente de rendimiento (respecto de R404A%)	100	95	86	92	94
	Capacidad frigorífica (respecto de R404A%)	100	111	115	109	112
	Temperatura de salida °C	93				
	No inflamabilidad según la ASHRAE	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

[Tabla 6-12]

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo 3-65	Ejemplo comparativo 3-66	Ejemplo 3-81	Ejemplo 3-82	Ejemplo comparativo 3-67	Ejemplo 3-83	Ejemplo comparativo 3-68	Ejemplo 3-84
Composición	R32	%p	A	D	G'	H'	I'	L	M	O
	R125	%p	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
	1234yf	%p	38,9	10,7	33,8	21,2	1,8	18,0	23,0	25,9
	R134a	%p	41,1	0,0	33,7	40,4	0,0	33,9	17,9	37,9
PCG	Año	1500	1500	1500	1142	1316	1168	1500	1275	
Coefficiente de rendimiento	(respecto de R404A%)	100	112,70	106,46	107,94	113,85	108,87	109,37	107,41	
Rendimiento frigorífica	(respecto de R404A%)	100	103	80	99	93	76	90	90	95
Temperatura de salida	°C	93	105	125	109	110	127	113	117	110
No inflamabilidad según la ASHRAE	-	No inflamable	Inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

Artículo	Unidad	Ejemplo comparativo	Ejemplo 3-85	Ejemplo 3-86	Ejemplo 3-87	Ejemplo 3-88	Ejemplo 3-89
R32	%p		P=T 20,0	Q 20,0	R 20,0	S 20,0	Y 20,0
R125	%p		28,9	15,4	25,2	22,8	21,0
Composición 1234yf	%p	R404A	26,5	28,3	21,1	39,6	24,2
R134a	%p		24,6	36,3	33,7	17,6	34,8
PCG	Año	3922	1500	1194	1500	1186	1369
			107,75	109,65	108,78	107,75	109,16
Rendimiento			95	88	92	93	90
			112	115	115	110	115
No inflamabilidad según la ASHRAE	-	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

## ES 2 967 871 T3

### Lista de signos de referencia

- A: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y la concentración (%p) de R134a es del 0%p.
- D: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y la concentración (%p) de 1234yf es del 0%p.
- 5 G: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE (cuando el WCFF se convierte en una composición en fase líquida después de una fuga del 95% en las condiciones de almacenamiento/envío).
- H: Relación de la composición que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE (cuando el WCFF se convierte en una composición en fase líquida después de una fuga del 95% en las condiciones de almacenamiento/envío, y se convierte en una composición en fase de vapor en el momento de una fuga del 0%).
- 10 I: Relación de la composición que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE, en donde la concentración (%p) de 1234yf es del 0%p (el WCFF es una composición en fase de vapor en el momento de una fuga del 0% en las condiciones de almacenamiento/envío).
- G': Relación de la composición que muestra una intersección de un segmento de línea en donde PCG = 1500 y un segmento de línea obtenido añadiendo un 1%p del refrigerante no inflamable R134a al segmento de línea GH, que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE, para tener en cuenta los factores de seguridad de no inflamabilidad.
- 15 H': Relación de la composición que muestra una intersección de un segmento de línea obtenido añadiendo un 1%p del refrigerante no inflamable R134a al segmento de línea GH, que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE, y un segmento de línea obtenido añadiendo un 1%p del refrigerante no inflamable R125 al segmento de línea HI.
- 20 I': Relación de la composición en un segmento de línea obtenido añadiendo un 1%p del refrigerante no inflamable R125 al segmento de línea HI, que muestra un límite de no inflamabilidad según la ASHRAE, para tener en cuenta los factores de seguridad de no inflamabilidad, en el cual la concentración (%p) de 1234yf es del 0%p.
- B: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la presión de salida del compresor es el 102,5% de la presión de R22.
- 25 C: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y la presión de salida del compresor es el 102,5% de la presión de R22.
- E: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la presión de salida del compresor es el 97,5% de la presión de R22.
- 30 F: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y la presión de salida del compresor es el 97,5% de la presión de R22.
- B': Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la presión de salida del compresor es el 101,25% de la presión de R22.
- 35 C': Relación de la composición en donde PCG = 1500 y la presión de salida del compresor es el 101,25% de la presión de R22.
- E': Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la presión de salida del compresor es el 98,75% de la presión de R22.
- F': Relación de la composición en donde PCG = 1500 y la presión de salida del compresor es el 98,75% de la presión de R22.
- 40 J: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 85%.
- K: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 85%.
- 45 L: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 90%.
- M: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 90%.
- O: Relación de composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 95%.

## ES 2 967 871 T3

P: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y la capacidad de refrigeración respecto de la de R404 es del 95%.

P: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde la temperatura de salida del compresor es de 115 °C.

5 R: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y la temperatura de salida del compresor es 115 °C.

S: Relación de la composición presente en los segmentos de línea G'H'I', en donde el COP es el 107,75% del de R404A.

T: Relación de la composición en donde PCG = 1500 y el COP es el 107,75% del de R404A.

V: Intersección del segmento de línea ST y el segmento de línea LM.

10 X: Intersección del segmento de línea QR y el segmento de línea JK.

Y: Intersección del segmento de línea OR y el segmento de línea LM.

N: Punto en donde R125 = 0 y R134a = 0 (0/0/100-x).

**REIVINDICACIONES**

1. El uso de una composición que comprende una mezcla o mezclas de hidrocarburos fluorados;
- 5 y la composición comprende la siguiente mezcla que consiste en R32, R125, 1234yf, R134a y opcionalmente  $\leq 0,5\%p$  de otros componentes, en donde la relación de la composición de los hidrocarburos fluorados contenidos en la mezcla se indica en un diagrama de composición ternaria en donde la suma de las concentraciones de R125, 1234yf y R134a está representada por  $(100-x) \%p$ , cuando la suma de las concentraciones de R32, R125, 1234yf y R134a es del  $100\%p$  y la concentración de R32 es  $x \%p$ ,
- y la mezcla tiene una relación de composición en donde
- (1)  $20,0\%p > x \geq 18,1\%p$ , y
- 10 (2) las concentraciones de R125, 1234yf y 134a (concentración de R125 (%)/concentración de 1234yf (%)/concentración de 134a (%)) se hallan dentro de un cuadrilátero que tiene los siguientes puntos B', C', F' y E' como vértices:
- B'  $(-1,0442x+33,87/0,2539x^2-14,531x+212,38/100-R32-R125-1234yf)$ ,
- C'  $(-1,3145x+43,588/-2,4717x+59,031/100-R32-R125-1234yf)$ ,
- 15 F'  $(-1,258x+39,651/0,0607x^2-4,7348x+75,905/100-R32-R125-1234yf)$ , y
- E'  $(-0,8869x+28,126/0,1994x^2-11,991x+177,97/100-R32-R125-1234yf)$ ,
- como refrigerante en cualquiera de los dispositivos de refrigeración para la congelación y refrigeración de almacenes, turbo-refrigeradores y refrigeradores de tornillo.
2. El uso de la reivindicación 1, en donde la composición comprende un aceite refrigerante.
- 20 3. El uso de la reivindicación 2, en donde el aceite refrigerante comprende al menos un polímero seleccionado de polialquilenglicol (PAG), éster de poliol (POE) y poli(éter vinílico) (PVE).
4. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición es un refrigerante alternativo al R22.
- 25 5. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición comprende al menos una sustancia seleccionada de trazadores, compatibilizadores, colorantes fluorescentes ultravioletas, estabilizadores e inhibidores de la polimerización.
6. El uso de la reivindicación 1, en donde la composición consiste en la mezcla de hidrocarburos fluorados.

Fig.1

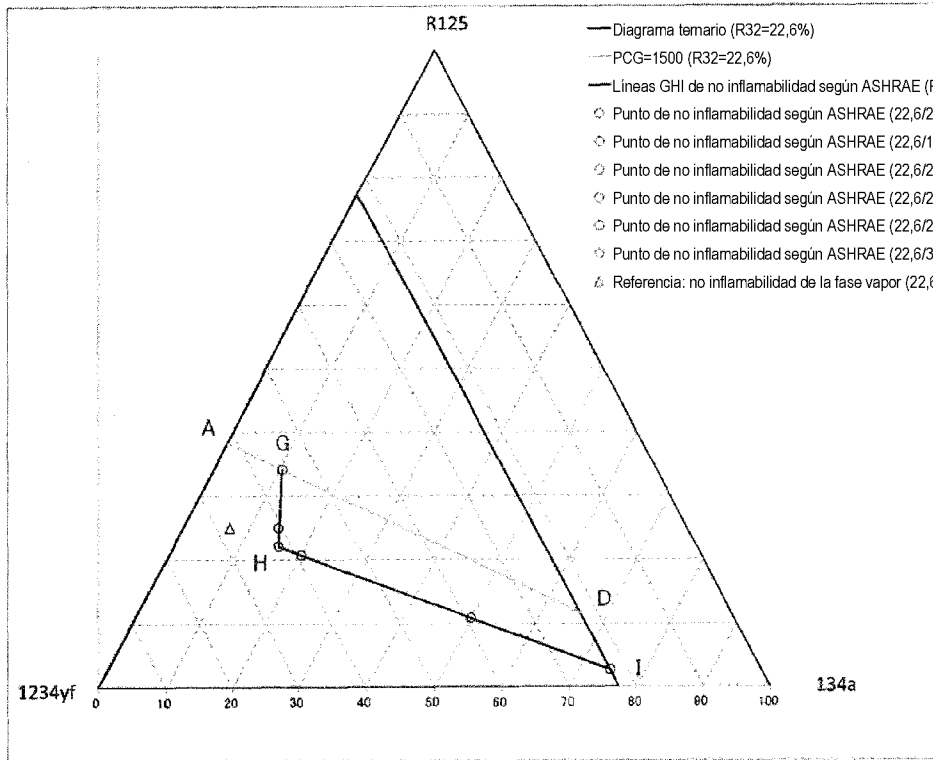


Fig.6

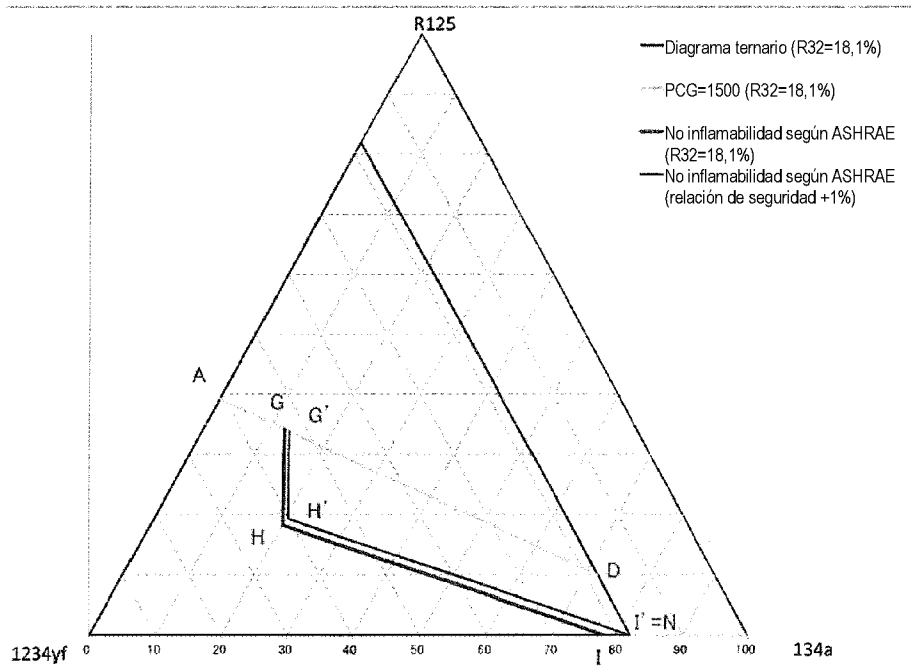


Fig.7

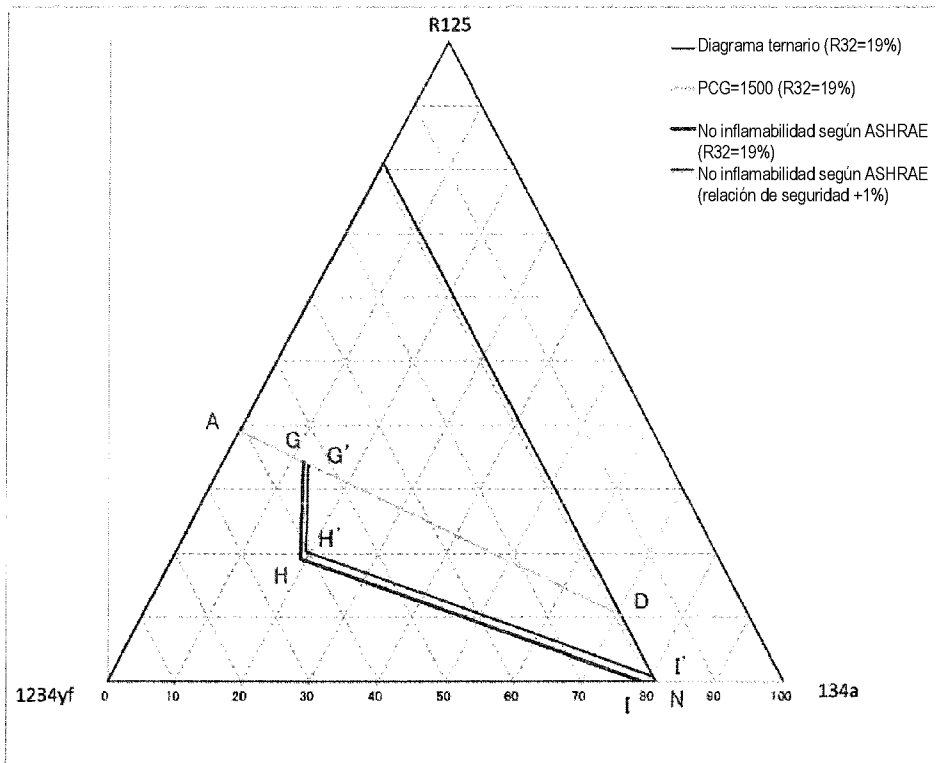


Fig.21

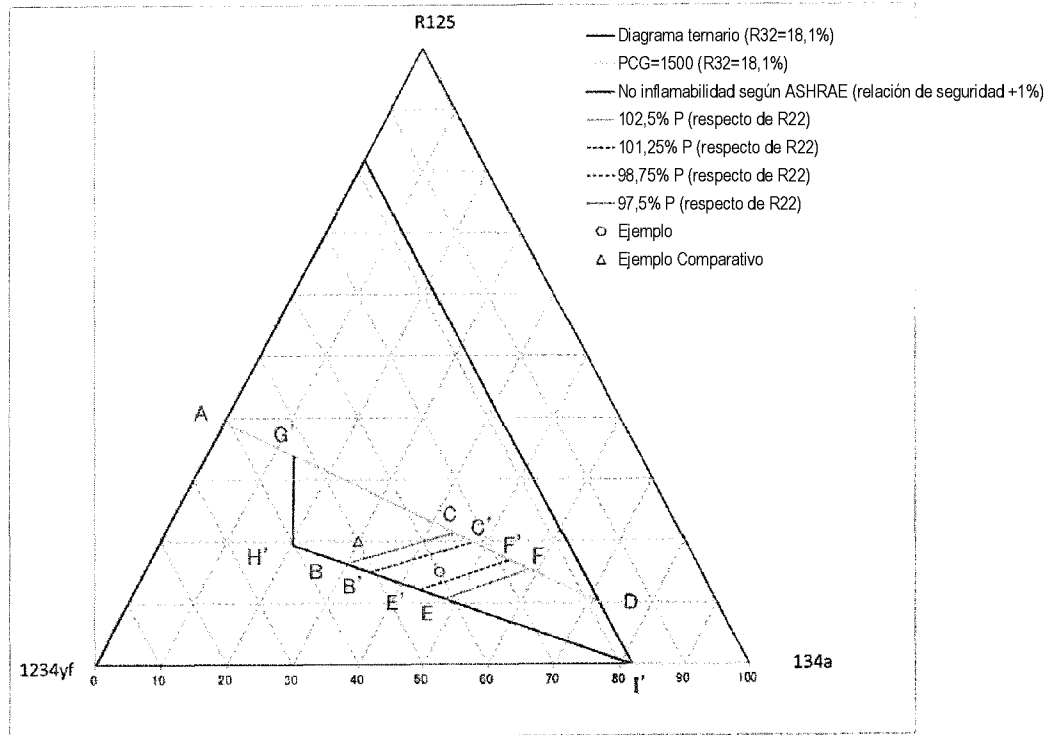




Fig.23

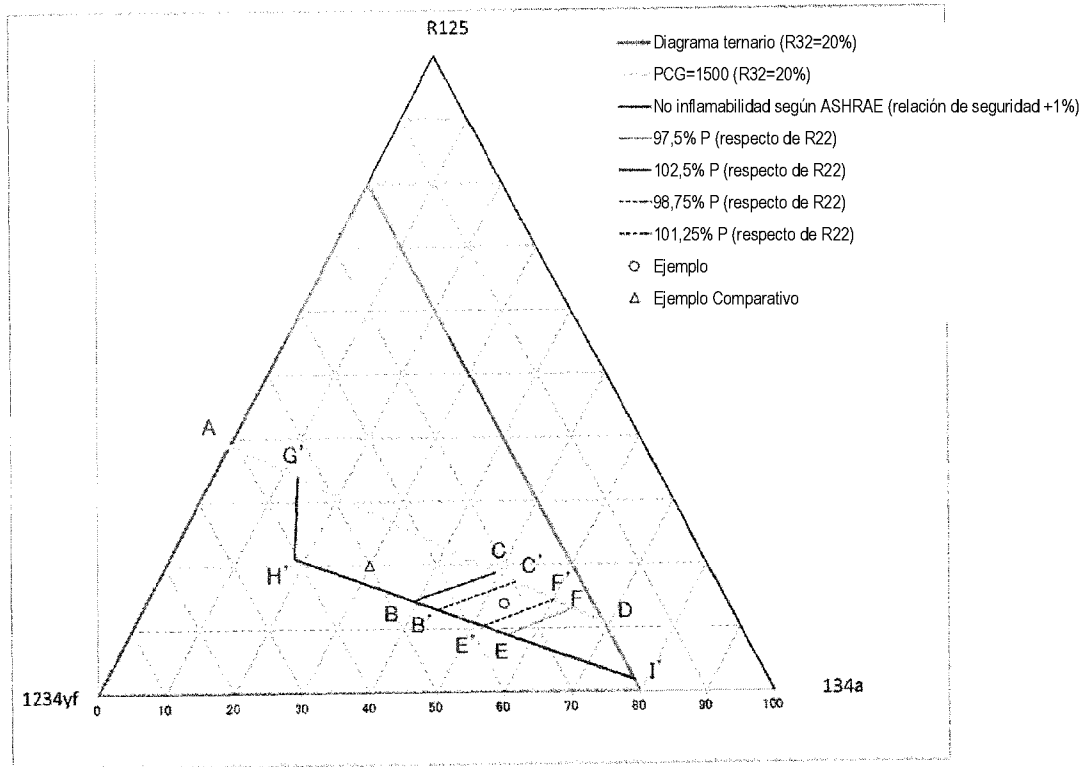


Fig.25

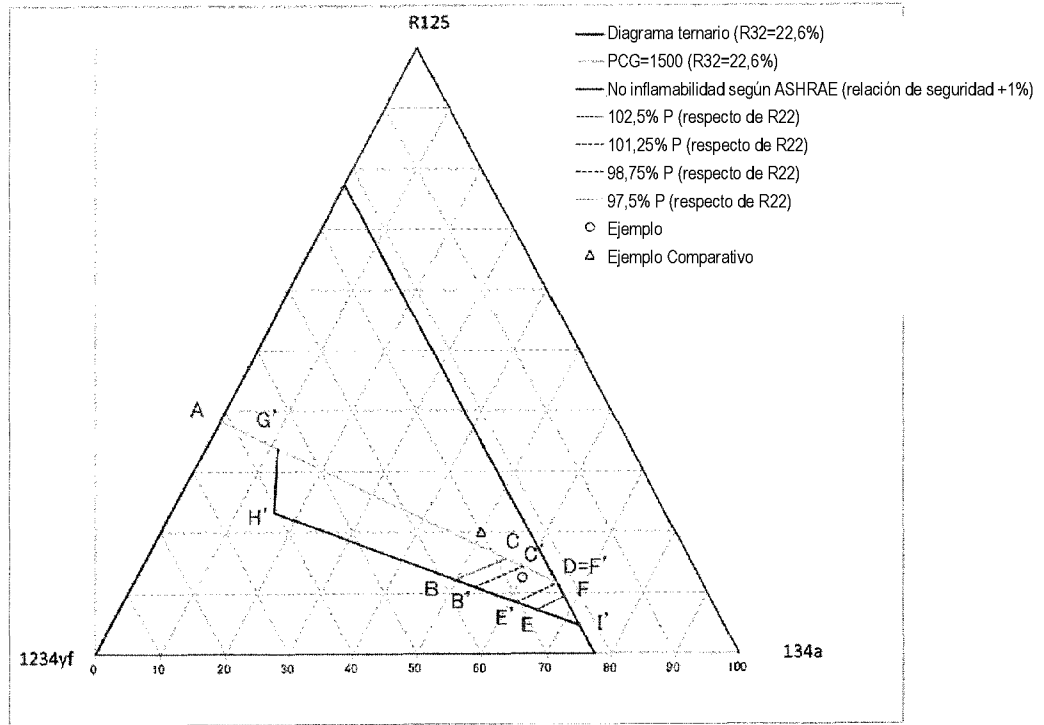


Fig.36

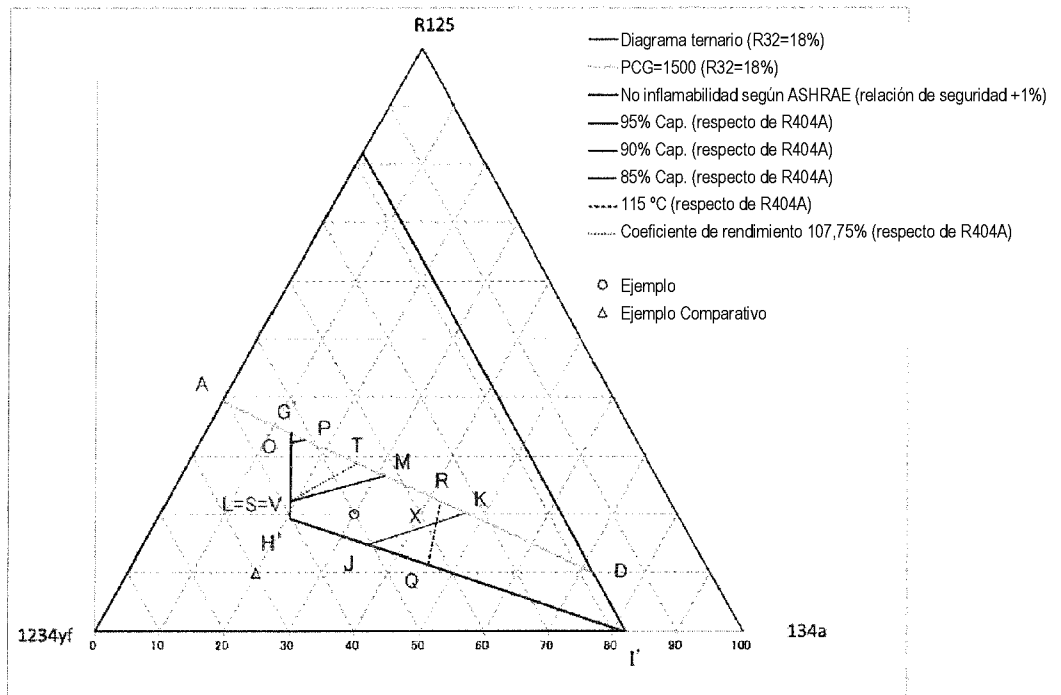


Fig.37

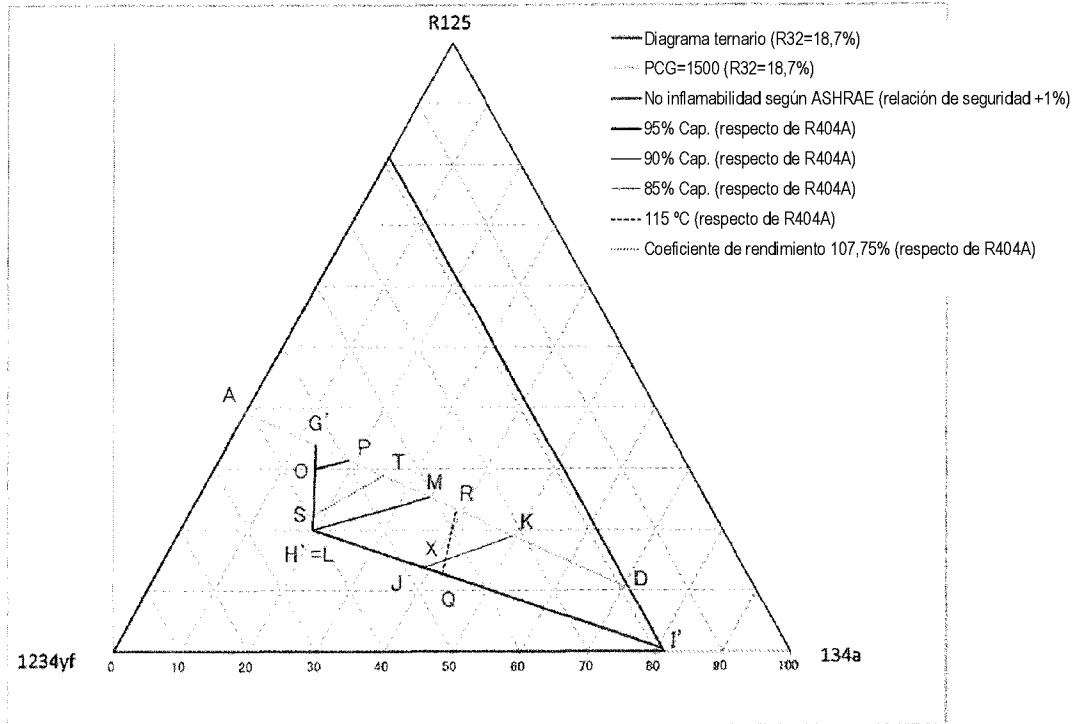


Fig.38

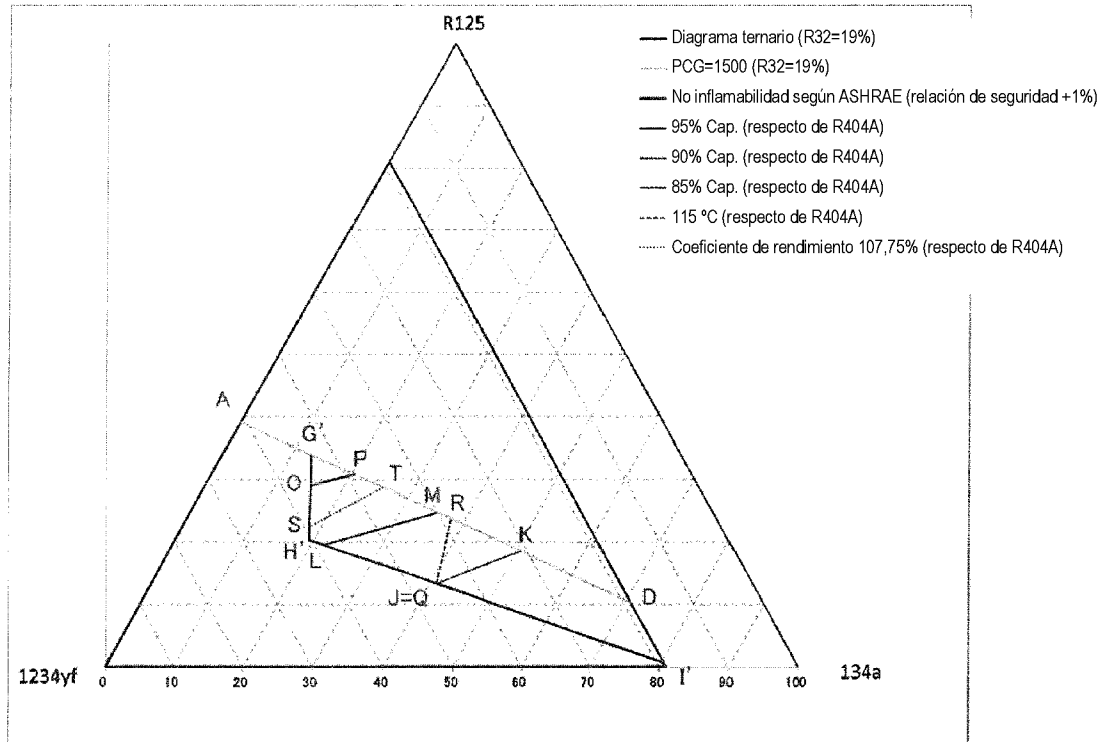


Fig.39

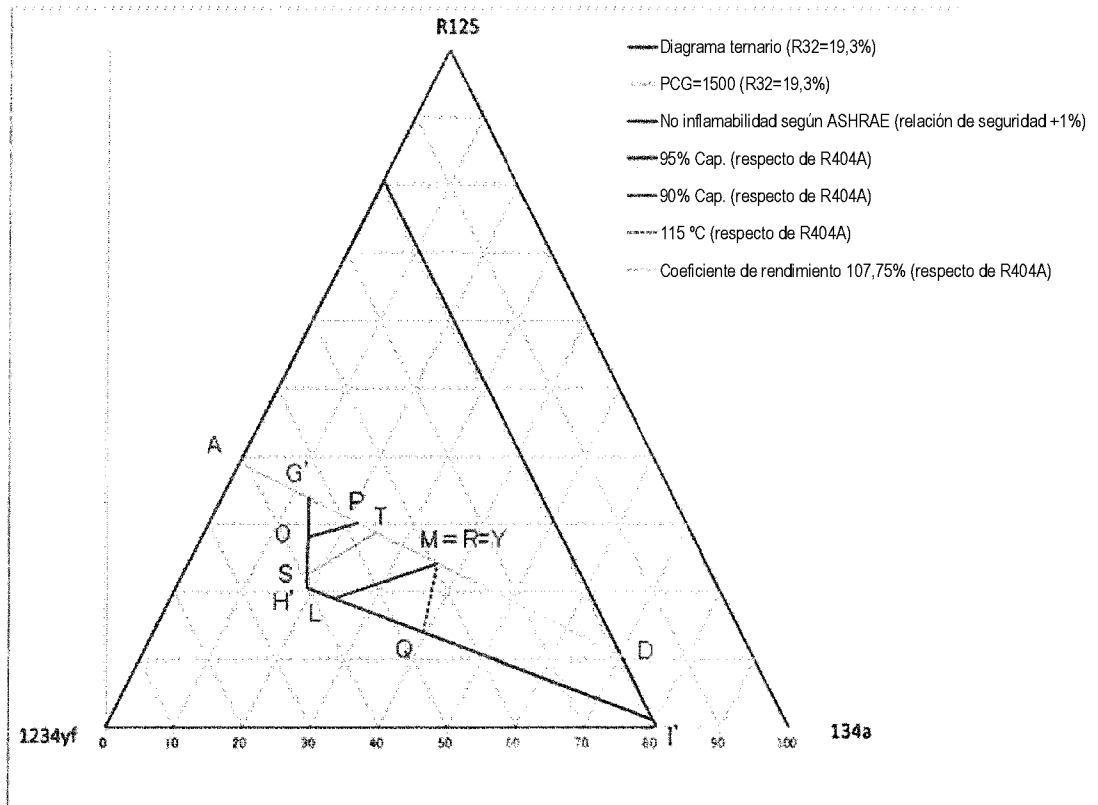


Fig.40

