(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 719 050**

(51) Int. CI.:

C09K 5/04 (2006.01)
C09K 3/30 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2006 E 14161825 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2749623**

(54) Título: **Composiciones que comprenden una fluoroolefina**

(30) Prioridad:

04.03.2005 US 658543 P
23.08.2005 US 710439 P
01.11.2005 US 732769 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.07.2019

(73) Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US

(72) Inventor/es:

MINOR, BARBARA HAVILAND y
RAO, VELLIYUR NOTT MALLIKARJUNA

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones que comprenden una fluoroolefina

Referencias cruzadas con la solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud provisional de EE.UU. 60/658.543, presentada el 4 de marzo de 2005, de la solicitud provisional de EE.UU. 60/710.439, presentada el 23 de agosto 2005 y de la solicitud provisional de EE.UU. 60/732.769, presentada el 1 de noviembre de 2005.

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones para uso en sistemas de refrigeración, de acondicionamiento de aire y de bomba de calor en los que la composición comprende una fluoroolefina y al menos otro componente. Las composiciones de la presente invención son útiles en los procesos para producir enfriamiento o calor, como los fluidos de transferencia de calor, los agentes de soplado espumantes, los propulsantes de aerosoles, y los agentes de supresión y de extinción de incendios.

2. Descripción de la técnica relacionada

La industria de la refrigeración ha estado trabajando en las últimas décadas para encontrar refrigerantes de sustitución de los clorofluorocarburos (CFC) y de los hidroclorofluorocarburos (HCFC) que agotan la capa de ozono que se van reduciendo como resultado del Protocolo de Montreal. La solución para la mayoría de los productores de refrigerantes ha sido la comercialización de refrigerantes de hidrofluorocarburos (HFC). Los nuevos refrigerantes HFC, siendo el HFC-134a el más ampliamente utilizado en este momento, tienen potencial nulo de agotamiento del ozono y, por ello, no están afectados por la reducción reguladora actual como resultado del Protocolo de Montreal.

Reglamentos medioambientales adicionales pueden causar finalmente una reducción global de ciertos refrigerantes HFC. En la actualidad, la industria automovilística se enfrenta a reglamentos relacionados con el potencial de calentamiento global de los refrigerantes utilizados en sistemas móviles de acondicionamiento de aire. Por lo tanto, existe una gran necesidad actual de identificar nuevos refrigerantes con un potencial de calentamiento global reducido en el mercado del acondicionamiento de aire móvil. Si los reglamentos se aplican de manera más amplia en el futuro, se sentirá una necesidad aún mayor de los refrigerantes que se pueden utilizar en todas las áreas de la industria de la refrigeración y del acondicionamiento del aire.

Refrigerantes de sustitución actualmente propuestos para el HFC-134a incluyen HFC-152a, hidrocarburos puros como butano o propano, o refrigerantes "naturales" como el CO_2. Muchas de estas sustituciones sugeridas son tóxicas, inflamables y/o tienen baja eficiencia energética. Por lo tanto, se están buscando nuevos refrigerantes alternativos.

El documento US 2004/0256594 A1 divulga el uso de tetrafluoropropenos en una variedad de aplicaciones, incluyendo equipos de refrigeración.

El documento JP H04 110388 A divulga fluidos de transferencia de calor que comprenden un compuesto orgánico basado en propeno sustituido por 1-5 átomos de flúor.

El documento WO 2005/103192 A1 divulga composiciones similares a azeótropos que comprenden tetrafluoropropeno y trifluoroiodometano.

El documento US 2004/0127383 divulga composiciones azeotrópicas que comprenden pentafluoropropeno (HFO-1225) y uno o más de 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), 1,1-difluoroetano (HFC-152a) y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze).

El documento US 3.723.318 divulga propulsores de aerosol y refrigerantes basados en 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf).

El objeto de la presente invención es proporcionar novedosas composiciones refrigerantes y composiciones de fluidos de transferencia de calor que proporcionen características únicas para satisfacer las demandas de bajo o nulo potencial de agotamiento del ozono y menor potencial de calentamiento global en comparación con los refrigerantes actuales.

Breve compendio de la invención

La presente invención se refiere a una composición que comprende trans-HFC-1234ze, HFC-32 y HFC-125.

La presente invención se refiere además a una composición como se define en las reivindicaciones 2 a 8.

La presente invención se refiere además a una composición como se ha definido anteriormente, que comprende

además un lubricante seleccionado del grupo que consiste en ésteres de poliol, polialquilenglicol, poli(éteres de vinilo), aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos y poli(alfaolefinas).

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la sustitución de un refrigerante con alto PCG en un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire, o de bomba de calor, en el que dicho refrigerante con alto PCG se selecciona del grupo que consiste en R134a, R22, R123, R11, R245fa, R114, R236fa, R124, R12, R410A, R407C, R417A, R422A, R507A, R502 y R404A, comprendiendo dicho procedimiento proporcionar una composición como se definió anteriormente, a dicho aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor que utiliza, utilizó o diseñado para utilizar dicho refrigerante con alto PCG.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden trans-HFC-1234ze, HFC-32 y HFC-125. Los compuestos de fluoroolevinas y otros compuestos se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1

Compuesto	Nombre químico	Fórmula química
HFC-1225ye	1,2,3,3,3-pentafluoropropeno	$CF_3CF{=}CHF$
HFC-1234ze	1,3,3,3-tetrafluoropropeno	$CF_3CH{=}CHF$
HFC-1234yf	2,3,3,3-tetrafluoropropeno	$CF_3CF{=}CH_2$
HFC-1234ye	1,2,3,3-tetrafluoropropeno	$CHF_2CF{=}CHF$
HFC-1243zf	3,3,3-trifluoropropeno	$CF_3CH{=}CH_2$
HFC-32	difluorometano	CH_2F_2
HFC-125	pentafluoroetano	CF_3CHF_2
HFC-134	1,1,2,2-tetrafluoroetano	CHF_2CHF_2
HFC-134a	1,1,1,2-tetrafluoroetano	CH_2FCF_3
HFC-143a	1,1,1-trifluoroetano	CH_3CF_3
HFC-152a	1,1-difluoroetano	CHF_2CH_3
HFC-161	fluoroetano	CH_3CH_2F
HFC-227ea	1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano	CF_3CHFCF_3
HFC-236ea	1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano	$CF_3CHFCHF_2$
HFC-236fa	1,1,1,3,3,3-hexafluoroetano	$CF_3CH_2CF_3$
HFC-245fa	1,1,1,3,3-pentafluoropropano	$CF_3CH_2CHF_2$
HFC-365mfc	1,1,1,3,3-pentafluorobutano	$CF_3CH_2CH_2CHF_2$
	propano	$CH_3CH_2CH_3$
	n-butano	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
i-butano	isobutano	$CH_3CH(CH_3)CH_3$
	2-metilbutano	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$
	n-pentano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
	ciclopentano	Ciclo-$(CH_2)_5$-
DME	dimetiléter	CH_3OCH_3
CO_2	dióxido de carbono	CO_2
CF_3SCF_3	sulfuro de bis(trifluorometilo)	CF_3SCF_3
	yodotrifluorometano	CF_3I

Los componentes individuales enumerados en la Tabla 1 se pueden preparar por procedimientos conocidos en la técnica.

HFC-1225ye, HFC-1234ze y HFC-1234ye pueden existir como diferentes isómeros o estereoisómeros configuracionales. La presente invención pretende incluir todos los isómeros configuracionales individuales, los estereoisómeros individuales o cualquier combinación o mezcla de los mismos. Por ejemplo, el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze) se supone que representa el isómero cis, el isómero trans, o cualquier combinación omezcla de ambos isómeros en cualquier proporción. Otro ejemplo es HFC-1225ye, por el cual se representa el isómero cis, el isómero trans, o cualquier combinación o mezcla de ambos isómeros en cualquier proporción.

Las composiciones de la presente invención pueden ser generalmente útiles cuando el fluoroolefina está presente desde aproximadamente 1 por ciento en peso hasta aproximadamente 99 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente 20 por ciento en peso hasta aproximadamente 99 por ciento en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 40 por ciento en peso hasta aproximadamente 99 por ciento en peso y todavía más preferiblemente desde 50 por ciento en peso hasta aproximadamente 99 por ciento en peso.

La presente invención proporciona además composiciones como las enumeradas en la Tabla 2.

Tabla 2

Componentes	Intervalos de concentración (% en peso)		
	Preferidos	Más preferidos	Los más preferidos
HFC-32/HFC-125/trans-HFC-1234ze	0,1-98/0,1-98/0,1-98	5-70/5-70/5-70	30/50/20 y 23/25/52

En general, se espera que las composiciones más preferidas de la presente invención, enumeradas en la Tabla 2, mantengan las propiedades y funcionalidad deseadas cuando los componentes estén presentes en las concentraciones enumeradas ± 2 por ciento en peso.

Las composiciones de la presente invención pueden ser composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas. Por composición azeotrópica se quiere indicar una mezcla de temperatura de ebullición constante de dos o más sustancias que se comportan como una sola sustancia. Una manera de caracterizar una composición azeotrópica es que el vapor producido por evaporación o destilación parcial del líquido tiene la misma composición que el líquido desde el cual es evaporado o destilado, es decir, la mezcla se destila/se somete a reflujo sin que se produzca un cambio en su composición. Las composiciones de temperatura de ebullición constante se caracterizan como azeotrópicas porque presentan una temperatura de ebullición máxima o mínima, en comparación con la de la mezcla no azeotrópica de los mismos compuestos. Una composición azeotrópica no se fraccionará dentro de un sistema de refrigeración o de acondicionamiento de aire durante el funcionamiento, lo que puede reducir la eficiencia del sistema. Además, una composición azeotrópica no se fraccionará en una fuga de un sistema de refrigeración o de acondicionamiento de aire. En la situación en la que un componente de una mezcla sea inflamable, el fraccionamiento durante la fuga podría dar lugar a una composición inflamable ya sea dentro del sistema o fuera del sistema.

Una composición casi azeotrópica (normalmente conocida también como una "composición similar a un azeótropo") es una mezcla líquida de temperatura de ebullición sustancialmente constante de dos o más sustancias que se comportan esencialmente como una sola sustancia. Una forma de caracterizar una composición casi azeotrópica es que el vapor producido por evaporación o destilación parcial del líquido tiene sustancialmente la misma composición que el líquido del que se evaporó o destiló, es decir, la mezcla se destila/se somete a reflujo sin un cambio sustancial de su composición. Otra manera de caracterizar una composición casi azeotrópica es que la presión de vapor en el punto de burbuja y la presión de vapor en el punto de rocío de la composición a una temperatura concreta son sustancialmente iguales. En el presente documento, una composición es casi azeotrópica si, después de que se haya retirado el 50 por ciento en peso de la composición, ya sea por evaporación o por ebullición, la diferencia de presión de vapor entre la composición original, y la composición que queda después de que se haya retirado el 50 por ciento en peso de la composición original es menor que aproximadamente el 10 por ciento.

Las composiciones casi azeotrópicas ternarias y de orden superior que comprenden fluoroolefina también han sido identificadas como se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3

Componentes	Intervalo casi azeótropo (porcentaje en peso)	Temp. (ºC)
HFC-32/HFC-125//trans-HFC-1234ze	1-98/1-98/1-5	25

Algunas de las composiciones de la presente invención son composiciones no azeotrópicas. Esas composiciones de la presente invención caen dentro de los intervalos preferidos de la Tabla 2, pero fuera de los intervalos casi azeótropos de la Tabla 3 pueden ser considerados como no azeotrópicos.

Una composición no azeotrópica puede tener ciertas ventajas sobre las mezclas azeotrópicas o casi azeotrópicas. Una composición no azeotrópica es una mezcla de dos o más sustancias que se comporta como una mezcla más que como una sola sustancia. Una forma de caracterizar una composición no azeotrópica es que el vapor producido por evaporación o destilación parcial del líquido tiene una composición sustancialmente diferente que el líquido del que se evaporó o destiló, es decir, la mezcla se destila/se somete a reflujo con un cambio sustancial de la composición. Otra manera de caracterizar una composición no azeotrópica es que la presión de vapor en el punto de burbuja y la presión de vapor en el punto de rocío de la composición a una temperatura concreta son sustancialmente diferentes. En el presente documento, una composición es no azeotrópica si, después de que se retira 50 por ciento en peso de la composición, ya sea por evaporación como por ebullición, la diferencia de presión de vapor entre la composición original y la composición que queda después de haber retirado el 50 por ciento en peso de la composición original es mayor que aproximadamente el 10 por ciento.

Las composiciones de la presente invención se pueden preparar por cualquier procedimiento conveniente combinando las cantidades deseadas de los componentes individuales. Un procedimiento preferido es pesar las cantidades deseadas de los componentes y, posteriormente, combinar los componentes en un recipiente apropiado. Si se desea, se puede utilizar agitación.

Un medio alternativo para la fabricación de las composiciones de la presente invención puede ser un procedimiento para fabricar una composición de la mezcla de refrigerante, en el que dicha composición mezcla de refrigerante comprende una composición como se ha descrito en el presente documento, comprendiendo dicho procedimiento (i) recuperar un volumen de uno o más componentes de una composición refrigerante a partir de al menos un recipiente de refrigerante, (ii) eliminar impurezas suficientemente para permitir la reutilización de dichos uno o más de los componentes recuperados, (iii) y, opcionalmente, combinar la totalidad o parte de dicho volumen recuperado de los componentes con al menos una composición o componente refrigerante adicional.

Un recipiente de refrigerante puede ser cualquier recipiente en el que se almacena una composición mezcla refrigerante que se ha utilizado en un aparato de refrigeración, en un aparato de acondicionamiento de aire o en un aparato de bomba de calor. Dicho recipiente de refrigerante puede ser el aparato de refrigeración, aparato de acondicionamiento de aire o el aparato de bomba de calor en el que se utilizó la mezcla refrigerante. Además, el recipiente de refrigerante puede ser un recipiente de almacenamiento para la recogida de componentes de la mezcla refrigerante recuperada, que incluye pero no se limita a los cilindros de gas a presión.

Refrigerante residual significa cualquier cantidad de mezcla refrigerante o componente de la mezcla refrigerante que se puede sacar del recipiente de refrigerante por cualquier procedimiento conocido para transferir mezclas refrigerantes o componentes de mezclas refrigerantes.

Impurezas pueden ser cualquier componente que se encuentre en la mezcla refrigerante o en el componente de la mezcla refrigerante debido a su uso en un aparato de refrigeración, en un aparato de acondicionamiento de aire o en un aparato de bomba de calor. Las impurezas de este tipo incluyen, pero no se limitan a los lubricantes de refrigeración, que son los descritos anteriormente en el presente documento, partículas que incluyen pero que no se limitan a metales, sales metálicas o partículas de elastómeros, que pueden proceder del aparato de refrigeración, del aparato de acondicionamiento de aire o del aparato de bomba de calor, y cualesquiera otros contaminantes que pueden afectar negativamente al comportamiento de la composición de la mezcla refrigerante.

Estas impurezas se pueden eliminar suficientemente para permitir la reutilización de la mezcla refrigerante o del componente de la mezcla refrigerante sin afectar negativamente al comportamiento o al equipo en el que se utilizarán la mezcla refrigerante o el componente de la mezcla refrigerante.

Puede que sea necesario proporcionar mezcla de refrigerante o componente de la mezcla refrigerante adicionales a la mezcla refrigerante o componente de la mezcla refrigerante residuales con el fin de producir una composición que satisfaga las especificaciones requeridas para un producto determinado. Por ejemplo, si una mezcla refrigerante tiene 3 componentes en un intervalo de porcentaje en peso particular, puede que sea necesario añadir uno o más de los componentes en una cantidad dada con el fin de restaurar la composición dentro de los límites de la especificación.

Las composiciones de la presente invención tienen nulo o bajo potencial de agotamiento de ozono y bajo potencial de calentamiento global (PCG). Además, las composiciones de la presente invención tendrán potenciales de calentamiento global que son menores del de muchos refrigerantes de hidrofluorocarburos actualmente en uso. Un aspecto de la presente invención es proporcionar un refrigerante con un potencial de calentamiento global menor de 1.000, menor de 500, menor de 150, menor de 100 o menor de 50. Otro aspecto de la presente invención es reducir el PCG neto de las mezclas refrigerantes añadiendo fluoroolefinas a dichas mezclas.

Las composiciones de la presente invención pueden ser útiles como sustituciones de bajo potencial de calentamiento global (PCG) de los refrigerantes actualmente utilizados, que incluyen pero que no se limitan a R134a (o HFC-134a, 1,1,1,2-tetrafluoroetano), R22 (o HCFC-22, clorodifluorometano), R123 (o HFC-123, 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano), R11 (CFC-11, fluorotriclorometano), R12 (CFC-12, diclorodifluorometano), R245fa (o HFC-245fa, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano), R114 (o CFC-114, 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano), R236fa (o HFC-236fa, 1,1,

1,3,3,3-hexafluoropropano), R124 (o HCFC-124, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano), R407C (designación ASHRAE para una mezcla de 52 por ciento en peso de R134a, 25 por ciento en peso de R125 (pentafluoroetano), y 23 por ciento en peso de R32 (difluorometano), R410A (designación ASHRAE para una mezcla de 50 por ciento en peso de R125 y 50 por ciento en peso de R32), R417A (designación ASHRAE para una mezcla de 46,6 por ciento en peso de R125, 50,0 por ciento en peso de R134a, y 3,4 por ciento en peso de n-butano), R422A, (designación ASHRAE para una mezcla de 85,1 por ciento en peso de R125, 11,5 por ciento en peso de R134a, y 3,4 por ciento en peso de isobutano), R404A (designación ASHRAE para un mezcla de 44 por ciento en peso de R125, 52 por ciento en peso de R143a (1,1,1-trifluoroetano), y 4,0 por ciento en peso de R134a) y R507A (designación ASHRAE para una mezcla de 50 por ciento en peso de R125 y 50 por ciento en peso de R143a). Además, las composiciones de la presente invención pueden ser útiles como sustituciones de R12 (CFC-12, diclorodifluorometano) o R502 (designación ASHRAE para una mezcla de 51,2 por ciento en peso de CFC-115 (cloropentafluoroetano) y 48,8 por ciento en peso de HCFC-22).

A menudo, los refrigerantes de sustitución son los más útiles si pueden ser utilizados en el equipo de refrigeración original diseñado para un refrigerante diferente. Las composiciones de la presente invención pueden ser útiles como sustitutos de los refrigerantes anteriormente mencionados en el equipo original. Además, las composiciones de la presente invención pueden ser útiles como sustituciones de los refrigerantes anteriormente mencionados en el equipo diseñado para utilizar los refrigerantes anteriormente mencionados.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender además un lubricante.

Los lubricantes de la presente invención comprenden lubricantes de refrigeración, es decir esos lubricantes adecuados para su uso con un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor. Entre estos lubricantes están los convencionalmente utilizados en aparatos de la refrigeración por compresión que utilizan refrigerantes de clorofluorocarburos. Los lubricantes de este tipo y sus propiedades se comentan en el Manual ASHRAE de 1990, Refrigeration Systems and Applications, Capítulo 8, titulado "Lubricants in Refrigeration Systems", páginas 8.1 a 8.21. Los lubricantes de la presente invención pueden comprender los comúnmente conocidos como "aceites minerales" en el campo de la lubricación de la refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (es decir, hidrocarburos saturados, de cadena lineal y de cadena de carbonos ramificada), naftenos (es decir, parafinas cíclicas) y aromáticos (es decir, hidrocarburos cíclicos, insaturados, que contienen uno o más anillos caracterizados por dobles enlaces alternos). Los lubricantes de la presente invención comprenden además los comúnmente conocidos como "aceites sintéticos" en el campo de la lubricación de la refrigeración por compresión. Los aceites sintéticos comprenden alquilarilos (es decir, alquilbencenos con alquilo lineal y ramificado), parafinas sintéticas y naftenos, y poli(alfa-olefinas). Los lubricantes convencionales representativos de la presente invención son los comercialmente disponibles BVM 100 N (aceite mineral parafínico vendido por BVA Oils), Suniso® 3GS y Suniso® 5GS (aceite mineral nafténico vendido por Crompton Co.), Sontex® 372LT (aceite mineral nafténico vendido por Pennzoil), Calumet® RO-30 (aceite mineral nafténico vendido por Calumet Lubricants), Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® 500 (alquilbencenos lineales vendidos por Shrieve Chemicals) y HAB 22 (alquilbenceno ramificado vendido por Nippon Oil).

Los lubricantes de la presente invención comprenden además aquellos que han sido diseñados para su uso con refrigerantes de hidrofluorocarburos y son miscibles con los refrigerantes de la presente invención en las condiciones de funcionamiento de un aparato de la refrigeración por compresión, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor. Los lubricantes de este tipo y sus propiedades se comentan en "Synthetic Lubricants and High-Performance Fluids", R. L. Shubkin, redactor, Marcel Dekker, 1993. Los lubricantes de este tipo incluyen pero no se limitan a ésteres de poliol (POE) tal como Castrol® 100 (Castrol, Reino Unido), poli(alquilenglicoles) (PAG) tal como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan) y poli(éteres de vinilo) (PVE). Estos lubricantes están fácilmente disponibles de varias fuentes comerciales.

Los lubricantes de la presente invención se seleccionan teniendo en cuenta los requisitos de un compresor dado y el medio ambiente al que estará expuesto el lubricante. Los lubricantes de la presente invención tienen preferiblemente una viscosidad cinemática de al menos aproximadamente $5 \cdot 10^{-6}$ m^2 s^{-1} (5 cSt (centistokes)) a 40ºC.

Opcionalmente, a las composiciones de la presente invención pueden añadirse aditivos del sistema de refrigeración normalmente utilizados, según se desee, con el fin de mejorar la lubricidad y la estabilidad del sistema. Estos aditivos son generalmente conocidos en el campo de la lubricación de compresores de refrigeración, e incluyen agentes antidesgaste, lubricantes de extrema presión, inhibidores de corrosión y oxidación, desactivadores de las superficies metálicas, eliminadores de radicales libres, espumantes y agentes de control antiespumante, detectores de fugas y similares. En general, estos aditivos están presentes sólo en pequeñas cantidades con respecto a la composición total del lubricante. Se utilizan típicamente en concentraciones de menos de aproximadamente 0,1% hasta tanto como aproximadamente 3% de cada aditivo. Estos aditivos se seleccionan sobre la base de los requisitos individuales del sistema. Algunos ejemplos típicos de tales aditivos pueden incluir pero no se limitan a aditivos que mejoren la lubricación, tal como alquil- o aril-ésteres del ácido fosfórico y de tiofosfatos. Además, dialquil-ditiofosfatos metálicos (p. ej., dialquil-ditiofosfato de zinc o ZDDP, Lubrizol 1375) y otros miembros de esta familia de productos químicos se pueden usar en las composiciones de la presente invención. Otros aditivos antidesgaste incluyen aceites de productos naturales y aditivos de lubricación con polihidroxilos asimétricos como Synergol TMS (International Lubricants). De manera similar, se pueden emplear estabilizantes tal como

antioxidantes, eliminadores de radicales libres y captadores de agua. Los compuestos de esta categoría pueden incluir pero no se limitan a hidroxitolueno butilado (BHT) y epóxidos.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender además desde aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de un aditivo tal como, por ejemplo, un estabilizante, un eliminador de radicales libres y/o un antioxidante. Tales aditivos incluyen pero no se limitan a nitrometano, fenoles obstaculizados, hidroxilaminas, tioles, fosfitos o lactonas. Se pueden utilizar aditivos individuales o combinaciones.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender además desde aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de un captador de agua (compuesto desecante). Tales captadores de agua pueden comprender orto-ésteres tales como ortoformiato de trimetilo, trietilo o tripropilo.

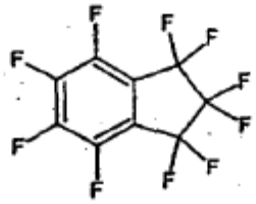
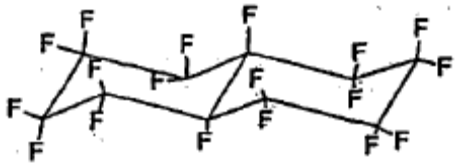
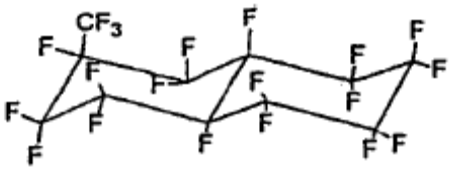
Las composiciones de la presente invención pueden comprender además un trazador seleccionado del grupo que consiste en hidrofluorocarburos (HFC), hidrocarburos deuterados, hidrofluorocarburos deuterados, perfluorocarburos, éteres fluorados, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos, cetonas, óxido nitroso (N_2O) y combinaciones de los mismos. Los compuestos trazadores se añaden a las composiciones en cantidades previamente determinadas para permitir la detección de cualquier dilución, contaminación u otra alteración de la composición, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. con nº de serie 11/062044, presentada el 18 de febrero de 2005.

Compuestos trazadores típicos para uso en las presentes composiciones se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4

Compuesto	Estructura
Hidrocarburos e hidrofluorocarburos deuterados	
Etano-d6	CD_3CD_3
Propano-d8	$CD_3CD_2CD_3$
HFC-32-d2	CD_2F_2
HFC-134a-d2	CD_2FCF_3
HFC-143a-d3	CD_3CF_3
HFC-125-d	CDF_2CF_3
HFC-227ea-d	CF_3CDFCF_3
HFC-227ca-d	$CF_3CF_2CDF_2$
HFC-134-d2	CDF_2CDF_2
HFC-236fa-d2	$CF_3CD_2CF_3$
HFC-245cb-d3	$CF_3CF_2CD_3$
HFC-263fb-d2*	$CF_3CD_2CH_3$
HFC-263fb-d3	$CF_2CH_2CD_3$
Fluoroéteres	
HFOC-125E	CHF_2OCF_3
HFOC-134aE	CH_2FOCF_3
HFOC-143aE	CH_3OCF_3
HFOC-227eaE	$CF_3OCHFCF_3$
HFOC-236faE	$CF_3OCH_2CF_3$
HFOC-245faE$\beta\gamma$ o HFOC-245faE$\alpha\beta$	$CHF_2OCH_2CF_3$ (o $CHF_2CH_2OCF_3$)
HFOC-245cbE$\beta\gamma$ o HFOC-245cb$\alpha\beta$	$CH_3OCF_2CF_3$ (o $CH_3CF_2OCF_3$)
HFE-42-11 mcc (o Freon® E1)	$CF_3CF_2CF_2OCHFCF_3$
Freon® E2	$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCHFCF_3$

Compuesto	Estructura
Hidrofluorocarburos	
HFC-23	CHF_3
HFC-161	CH_3CH_2F
HFC-152a	CH_3CHF_2
HFC-134	CHF_2CHF_2
HFC-227ea	CF_3CHFCF_3
HFC-227ca	$CHF_2CF_2CF_3$
HFC-236cb	$CH_2FCF_2CF_3$
HFC-236ea	$CF_3CHFCHF_2$
HFC-236fa	$CF_3CH_2CF_3$
HFC-245cb	$CF_3CF_2CH_3$
HFC-245fa	$CHF_2CH_2CF_3$
HFC-254cb	$CHF_2CF_2CH_3$
HFC-254eb	CF_3CHFCH_3
HFC-263fb	$CF_3CH_2CH_3$
HFC-272ca	$CH_3CF_2CH_3$
HFC-281ea	CH_3CHFCH_3
HFC-281fa	$CH_2FCH_2CH_3$
HFC-329p	$CHF_2CF_2CF_2CF_3$
HFC-329mmz	$(CH_3)_2CHCF_3$
HFC-338mf	$CF_3CH_2CF_2CF_3$
HFC-338pcc	$CHF_2CF_2CF_2CHF_2$
HFC-347s	$CH_3CF_2CF_2CF_3$
HFC-43-10mee	$CF_3CHFCHFCF_2CF_3$
Perfluorocarburos	
PFC-116	CF_3CF_3
PFC-C216	Ciclo(-$CF_2CF_2CF_2$-)
PFC-218	$CF_3CF_2CF_3$
PFC-C318	Ciclo(-$CF_2CF_2CF_2CF_2$-)
PFC-31-10mc	$CF_3CF_2CF_2CF_3$
PFC-31-10my	$(CF_3)_2CFCF_3$
PFC-C51-12mycm	Ciclo(-$CF(CF_3)CF_2CF(CF_3)CF_2$-)
PFC-C51-12mym, trans	Ciclo(-$CF_2CF(CF_3)CF(CF_3CF_2$-)
PFC-C51-12mym, cis	Ciclo(-$CF_2CF(CF_3)CF(CF_3)CF_2$-)
Perfluorometil-ciclopentano	Ciclo(-$CF_2CF_2(CF_3)CF_2CF_2CF_2$-)
Perfluorometil-ciclohexano	Ciclo(-$CF_2CF_2(CF_3)CF_2CF_2CF_2CF_2$-)
Perfluorodimetil-ciclohexano (orto, meta, o para)	Ciclo(-$CF_2CF_2(CF_3)CF_2CF_2(CF_3)CF_2$-)

Compuesto	Estructura
Perfluoroetil-ciclohexano	Ciclo(-$CF_2CF_2(CF_2CF_3)CF_2CF_2CF_2CF_2$-)
Perfluoroindano	C_9F_{10} (véase la estructura debajo) 
Perfluorotrimetil-ciclohexano (todos los posibles isómeros)	Ciclo(-$CF_2(CF_3)CF_2(CF_3)CF_2CF_2(CF_3)CF_2$-)
Perfluoroisopropil-ciclohexano	Ciclo(-$CF_2CF_2(CF_2(CF_3)_2)CF_2CF_2CF_2CF_2$-)
Perfluorodecalina (cis o trans, se muestra el trans)	$C_{10}F_{18}$ (véase la estructura debajo) 
Perfluorometildecalina (cis o trans y todos los posibles isómeros adicionales)	$C_{11}F_{20}$ (véase la estructura debajo) 
Compuestos bromados	
Bromometano	CH_3Br
Bromofluorometano	CH_2FBr
Bromodifluorometano	CHF_2Br
Dibromofluorometano	$CHFBr_2$
Tribromometano	$CHBr_3$
Bromoetano	CH_3CH_2Br
Bromoeteno	$CH_2=CHBr$
1,2-dibromoetano	CH_2BrCH_2Br
1-bromo-1,2-difluoroeteno	CFBr=CHF
Compuestos yodados	
Yodotrifluorometano	CF_3I
Difluoroyodometano	CHF_2I
Fluoroyodometano	CH_2FI
1,1,2-trifluoro-1-yodoetano	CF_2ICH_2F
1,1,2,2-tetrafluoro-1-yodoetano	CF_2ICHF_2
1,1,2,2-tetrafluoro-1,2-diyodoetano	CF_2ICF_2I
Yodopentafluorobenceno	C_6F_5I

Compuesto	Estructura
Alcoholes	
Etanol	CH_3CH_2OH
n-propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$
Isopropanol	$CH_3CH(OH)CH_3$
Aldehidos y Cetonas	
Acetona (2-propanona)	$CH_3C(O)CH_3$
n-propanal	CH_3CH_2CHO
n-butanal	$CH_3CH_2CH_2CHO$
Metil-etil-cetona (2-butanona)	$CH_3C(O)CH_2CH_3$
Otro	
Óxido nitroso	N_2O

Los compuestos enumerados en la Tabla 4 están disponibles comercialmente (de casas de suministros de productos químicos) o se pueden preparar por procesos conocidos en la técnica.

Se pueden utilizar compuestos trazadores individuales en combinación con un fluido de refrigeración/de calefacción en las composiciones de la presente invención o se pueden combinar múltiples compuestos trazadores en cualquier proporción para servir como una mezcla trazadora. La mezcla trazadora puede contener múltiples compuestos trazadores de la misma clase de compuestos o múltiples compuestos trazadores de diferentes clases de compuestos. Por ejemplo, una mezcla trazadora puede contener 2 o más hidrofluorocarburos deuterados, o un hidrofluorocarburo deuterado en combinación con uno o más perfluorocarburos.

Además, algunos de los compuestos de la Tabla 4 existen como isómeros múltiples, estructurales u ópticos. Isómeros individuales o isómeros múltiples del mismo compuesto pueden usarse en cualquier proporción para preparar el compuesto trazador. Además, los isómeros individuales o múltiples de un compuesto dado se pueden combinar en cualquier proporción con cualquier número de otros compuestos para servir como una mezcla trazadora.

El compuesto trazador o la mezcla trazadora pueden estar presentes en las composiciones en una concentración total de aproximadamente 50 partes por millón en peso (ppm) a aproximadamente 1.000 ppm. Preferiblemente, el compuesto trazador o la mezcla trazadora está presente en una concentración total de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 500 ppm y, lo más preferiblemente, el compuesto trazador o la mezcla trazadora está presente en una concentración total de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 300 ppm.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender además un compatibilizador seleccionado del grupo que consiste en éteres de polioxialquilenglicol, amidas, nitrilos, cetonas, clorocarburos, ésteres, lactonas, éteres de arilo, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos. El compatibilizador se utiliza para mejorar la solubilidad de los refrigerantes de hidrofluorocarburos en los lubricantes de refrigeración convencionales. Los lubricantes de refrigeración se necesitan para lubricar el compresor de un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor. El lubricante debe moverse por todo el aparato con el refrigerante, en particular, debe volver desde las zonas no integradas en el compresor hasta el compresor para seguir funcionando como lubricante y evitar el fallo del compresor.

Los refrigerantes de hidrofluorocarburos no son generalmente compatibles con los lubricantes de refrigeración convencionales tal como los aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos y poli(alfa)olefinas. Se han propuesto muchos lubricantes de sustitución, sin embargo, los polialquilenglicoles, los ésteres de polioles y los poli(éteres de vinilo), sugeridos para su uso con refrigerantes de hidrofluorocarburos son caros y absorben agua fácilmente. El agua en un sistema de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor puede conducir a corrosión y a formación de partículas que pueden obstruir los tubos capilares y otros pequeños orificios en el sistema causando, finalmente, un fallo del sistema. Además, en los equipos existentes, para cambiar a un nuevo lubricante se requieren mucho tiempo y costosos procedimientos de purga. Por lo tanto, si es posible, es deseable continuar utilizando el lubricante original.

Los compatibilizadores de la presente invención mejoran la solubilidad de los refrigerantes de hidrofluorocarburos en los lubricantes de refrigeración convencionales y, por lo tanto, mejoran el retorno del aceite al compresor.

Los compatibilizadores éteres de polioxialquilenglicol de la presente invención están representados por la fórmula $R^1[(OR^2)_xOR^3]_y$, en donde: x es un número entero de 1-3; y es un número entero de 1-4; R^1 se selecciona de

hidrógeno y radicales de hidrocarburos alifáticos que tienen 1 a 6 átomos de carbono y sitios de enlace; R^2 se selecciona de radicales hidrocarbileno alifáticos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono; R^3 se selecciona de hidrógeno y radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono; al menos uno de R^1 y R^3 es dicho radical de hidrocarburo; y en donde dichos éteres de polioxialquilenglicol tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 unidades de masa atómica. Como se usa en el presente documento, sitios de enlace significan sitios de radicales disponibles para formar enlaces covalentes con otros radicales. Los radicales hidrocarbileno significan radicales de hidrocarburos divalentes. En la presente invención, compatibilizadores de éter de polioxialquilenglicol preferidos están representados por $R^1[(OR^2)_xOR^3]_y$: x es preferiblemente 1-2; y es preferiblemente 1; R^1 y R^3 se seleccionan, preferiblemente, de forma independiente entre hidrógeno y radicales de hidrocarburos alifáticos que tienen 1 a 4 átomos de carbono; R^2 se selecciona preferiblemente de radicales hidrocarbileno alifáticos que tienen de 2 o 3 átomos de carbono, lo más preferiblemente 3 átomos de carbono; el peso molecular del éter de polioxialquilenglicol es preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 unidades de masa atómica, lo más preferiblemente de aproximadamente 125 a aproximadamente 250 unidades de masa atómica. Los radicales de hidrocarburos R^1 y R^3 que tienen de 1 a 6 átomos de carbono pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Radicales de hidrocarburos R^1 y R^3 representativos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ter-pentilo, ciclopentilo, y ciclohexilo. Cuando los radicales hidroxilo libres en los presentes compatibilizadores de éter de polioxialquilenglicol pueden ser incompatibles con ciertos materiales de construcción (por ejemplo, Mylar®) del aparato de la refrigeración por compresión, R^1 y R^3 son, preferiblemente, radicales de hidrocarburos alifáticos que tienen 1 a 4 átomos de carbono, lo más preferiblemente 1 átomo de carbono. Los radicales hidrocarbileno alifáticos R^2 que tienen de 2 a 4 átomos de carbono forman radicales oxialquileno, $-(OR^2)_x-$, que se repiten, que incluyen radicales oxietileno, radicales oxipropileno y radicales oxibutileno. El radical oxialquileno R^2 en una molécula de compatibilizador de éter de polioxialquilenglicol puede ser el mismo, o una molécula puede contener grupos R^2 oxialquileno diferentes. Los presentes compatibilizadores de éter de polioxialquilenglicol comprenden, preferiblemente, al menos un radical oxipropileno. Si R^1 es un radical hidrocarbonado alifático o alicíclico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono e y sitios de enlace, el radical puede ser lineal, ramificado o cíclico. Radicales de hidrocarburos alifáticos R^1 representativos que tienen dos sitios de unión incluyen, por ejemplo, un radical etileno, un radical propileno, un radical butileno, un radical pentileno, un radical hexileno, un radical ciclopentileno y un radical ciclohexileno. Radicales de hidrocarburos alifáticos R^1 representativos que tienen tres o cuatro sitios de enlace incluyen restos derivados de polialcoholes, tales como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,3-trihidroxiciclohexano y 1,3,5-trihidroxiciclohexano, mediante la eliminación de sus radicales hidroxilo.

Los compatibilizadores de éteres de polioxialquilenglicol representativos incluyen pero no se limitan a: $CH_3OCH_2CH(CH_3)O(H$ o $CH_3)$ (éter metílico (o dimetílico) de propilenglicol), $CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_2(H$ o $CH_3)$ (éter metílico (o dimetílico) de dipropilenglicol), $CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_3(H$ o $CH_3)$ (éter metílico (o dimetílico) de tripropilenglicol), $C_2H_5OCH_2CH(CH_3)O(H$ o $C_2H_5)$ (éter etílico (o dietílico) de propilenglicol), $C_2H_5O[CH_2CH(CH_3)O]_2(H$ o $C_2H_5)$ (éter etílico (o dietílico) de dipropilenglicol), $C_2H_5O[CH_2CH(CH_3)O]_3(H$ o $C_2H_5)$ (éter etílico (o dietílico) de tripropilenglicol), $C_3H_7OCH_2CH(CH_3)O(H$ o $C_3H_7)$ (éter n-propílico (o di-n-propílico) de propilenglicol), $C_3H_7O[CH_2CH(CH_3)O]_2(H$ o $C_3H_7)$ (éter n-propílico (o di-n-propílico) de dipropilenglicol), $C_3H_7O[CH_2CH(CH_3)O]_3(H$ o $C_3H_7)$ (éter n-propílico (o di-n-propílico) de tripropilenglicol), $C_4H_9OCH_2CH(CH_3)OH$ (éter n-butílico de propilenglicol), $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_2(H$ o $C_4H_9)$ (éter n-butílico (o di-n-butílico) de dipropilenglicol), $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_3(H$ o $C_4H_9)$ (éter n-butílico (o di-n-butílico) de tripropilenglicol), $(CH_3)_3COCH_2CH(CH_3)OH$ (éter t-butílico de propilenglicol), $(CH_3)_3CO[CH_2CH(CH_3)O]_2(H$ o $(CH_3)_3)$ (éter t-butílico (o di-t-butílico) de dipropilenglicol), $(CH_3)_3CO[CH_2CH(CH_3)O]_3(H$ o $(CH_3)_3)$ (éter t-butílico (o di-t-butílico) de tripropilenglicol), $C_5H_nOCH_2CH(CH_3)OH$ (éter n-pentílico de propilenglicol), $C_4H_9OCH_2CH(C_2H_5)OH$ (éter n-butílico de butilenglicol), $C_4H_9O[CH_2CH(C_2H_5)O]_2H$ (éter n-butílico de dibutilenglicol), éter tri-n-butílico de trimetilolpropano ($C_2H_5C(CH_2O(CH_2)_3CH_3)_3$) y éter di-n-butílico de trimetilolpropano ($C_2H_5C(CH_2OC(CH_2)_3CH_3)_2CH_2OH$).

Los compatibilizadores de amidas de la presente invención comprenden los representados por la fórmulas $R^1C(O)NR^2R^3$ y ciclo-$[R^4C(O)N(R^5)]$, en las que R^1, R^2, R^3 y R^5 se seleccionan independientemente de radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono; R^4 se selecciona de radicales hidrocarbileno alifáticos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; y en donde dichas amidas tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 unidades de masa atómica. El peso molecular de dichas amidas es, preferiblemente, de aproximadamente 160 a aproximadamente 250 unidades de masa atómica. R1, R^2, R^3 y R^5 pueden incluir, opcionalmente, radicales de hidrocarburos sustituidos, es decir, radicales que contienen sustituyentes no hidrocarburos seleccionados de halógenos (p. ej., flúor, cloro) y alcóxidos (p. ej., metoxi). R^1, R^2, R^3 y R^5 pueden incluir, opcionalmente, radicales de hidrocarburos sustituidos por heteroátomos, es decir, radicales que contienen átomos de nitrógeno (aza-), oxígeno (oxa-) o de azufre (tia-) en una cadena radical compuesta, por otro lado, de átomos de carbono. En general, no estarán presentes más de tres sustituyentes no hidrocarburos y heteroátomos, y preferiblemente no más de uno, por cada 10 átomos de carbono en R^{1-3}, y la presencia de cualquiera de tales sustituyentes no hidrocarburos y heteroátomos debe ser considerada en la aplicación de las limitaciones antes mencionadas del peso molecular. Los compatibilizadores de amida preferidos consisten en carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Los radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos R^1, R^2, R^3 y R^5 representativos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ter-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros configuracionales. Una realización preferida de compatibilizadores de amida son aquellos en los que R^4 en

la fórmula ciclo-[$R^4C(O)N(R^5)$-] antes mencionada puede ser representada por el radical hidrocarbileno $(CR^6R^7)_n$, en otras palabras, la fórmula: ciclo[-$(CR^6R^7)_nC(O)N(R^5)$-] en la que: se aplican los valores indicados previamente para peso molecular; n es un número entero de 3 a 5; R^5 es un radical de hidrocarburo saturado que contiene 1 a 12 átomos de carbono, R^6 y R^7 se seleccionan independientemente (para cada n) por las reglas previamente ofrecidas que definen R^{1-3}. En las lactamas representadas por la fórmula: ciclo[-$(CR^6R^7)_nC(O)N(R^5)$-], todos los R^6 y R^7 son preferiblemente hidrógeno, o contienen un único radical de hidrocarburo saturado entre las n unidades de metileno, y R^5 es un radical de hidrocarburo saturado que contiene 3 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, 1-(radical de hidrocarburo saturado)-5-metilpirrolidin-2-onas.

Los compatibilizadores de amidas representativos incluyen pero no se limitan a: 1-octilpirrolidin-2-ona, 1-decilpirrolidin-2-ona, 1-octil-5-metilpirrolidin-2-ona, 1-butilcaprolactama, 1-ciclohexilpirrolidin-2-ona, 1-butil-5-metilpiperid-2-ona, 1-pentil-5-metilpiperid-2-ona, 1-hexilcaprolactama, 1-hexil-5-metilpirrolidin-2-ona, 5-metil-1-pentilpiperid-2-ona, 1,3-dimetilpiperid-2-ona, 1-metilcaprolactama, 1-butil-pirrolidin-2-ona, 1,5 dimetilpiperid-2-ona, 1-decil-5-metilpirrolidin-2-ona, 1-dodecilpirrolid-2-ona, N,N-dibutilformamida y N,N-diisopropilacetamida.

Los compatibilizadores de cetonas de la presente invención comprenden las cetonas representadas por la fórmula $R^1C(O)R^2$, en la que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de radicales de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y arílicos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, y en donde dichas cetonas tienen un peso molecular de desde aproximadamente 70 a aproximadamente 300 unidades de masa atómica. R^1 y R^2 en dicha cetonas se seleccionan, preferiblemente, de forma independiente de radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos que tienen de 1 a 9 átomos de carbono. El peso molecular de dichas cetonas es preferiblemente de aproximadamente 100 a 200 unidades de masa atómica. R^1 y R^2 pueden formar juntos un radical hidrocarbileno conectado y formando una cetona cíclica de anillo de cinco, seis, o siete miembros, por ejemplo, ciclopentanona, ciclohexanona y cicloheptanona. R^1 y R^2 pueden incluir, opcionalmente, radicales de hidrocarburos sustituidos, es decir, radicales que contienen sustituyentes no hidrocarburos seleccionados de halógenos (p. ej., flúor, cloro) y alcóxidos (p. ej., metoxi). R^1 y R^2 pueden incluir, opcionalmente, radicales de hidrocarburos sustituidos por heteroátomos, es decir, radicales que con tienen átomos nitrógeno (aza-), oxígeno (ceto-, oxa-) o azufre (tia-) en una cadena compuesta, por otro lado, de átomos de carbono. En general, no estarán presentes más de tres sustituyentes no hidrocarburos y heteroátomos, y preferiblemente no más de uno, por cada 10 átomos de carbono en R^1 y R^2, y la presencia de cualquiera de tales sustituyentes no hidrocarburos y heteroátomos debe ser considerada en la aplicación de las limitaciones antes mencionadas del peso molecular. Radicales de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y arílicos R^1 y R^2 representativos en la fórmula general $R^1C(O)R^2$ incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ter-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros configuracionales, así como fenilo, bencilo, cumenilo, mesitilo, tolilo, xililo y fenetilo.

Los compatibilizadores de cetonas representativos incluyen pero no se limitan a: 2-butanona, 2-pentanona, acetofenona, butirofenona, hexanofenona, ciclohexanona, cicloheptanona, 2-heptanona, 3-heptanona, 5-metil-2-hexanona, 2-octanona, 3-octanona, diisobutilcetona, 4-etilciclohexanona, 2-nonanona, 5-nonanona, 2-decanona, 4-decanona, 2-decalona, 2-tridecanona, dihexilcetona y diciclohexilcetona.

Los compatibilizadores de nitrilos de la presente invención comprenden nitrilos representados por la fórmula R^1CN, en donde R^1 se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o arílicos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono, y en donde dichos nitrilos tienen un peso molecular de aproximadamente 90 a aproximadamente 200 unidades de masa atómica. R^1 en dichos compatibilizadores de nitrilo se selecciona, preferiblemente, de radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos que tienen de 8 a 10 átomos de carbono. El peso molecular de dichos compatibilizadores de nitrilo es, preferiblemente, de aproximadamente 120 a aproximadamente 140 unidades de masa atómica. R^1 puede incluir, opcionalmente, radicales de hidrocarburos sustituidos, es decir, radicales que contienen sustituyentes no hidrocarburos seleccionados de halógenos (p. ej.,flúor, cloro) y alcóxidos (p. ej., metoxi). R^1 puede incluir, opcionalmente, radicales de hidrocarburos sustituidos con heteroátomos, es decir, radicales que contienen átomos de nitrógeno (aza-), oxígeno (ceto-, oxa-) o azufre (tia-) en una cadena radical compuesta, por otro lado, de átomos de carbono. En general, no estarán presentes más de tres sustituyentes no hidrocarbonatos y heteroátomos, y preferiblemente no más de uno, por cada 10 átomos de carbono en R^1, y la presencia de cualquiera de tales sustituyentes no hidrocarburos y heteroátomos debe ser considerada en la aplicación de las limitaciones antes mencionadas del peso molecular. Los radicales de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y arílicos R^1 representativos en la fórmula general R^1CN incluyen pentilo, isopentilo, neopentilo, ter-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros configuracionales, así como fenilo, bencilo, cumenilo, mesitilo, tolilo, xililo y fenetilo.

Los compatibilizadores de nitrilo representativos incluyen pero no se limitan a: 1-cianopentano, 2,2-dimetil-4-cianopentano, 1-cianohexano, 1-cianoheptano, 1-cianooctano, 2-cianooctano, 1-cianononano, 1-cianodecano, 2-cianodecano, 1-cianoundecano y 1-cianododecano.

Los compatibilizadores de clorocarburos de la presente invención comprenden clorocarburos representados por la fórmula RCl_x, en donde: x se selecciona de los números enteros 1 o 2; R se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono; y en donde dichos clorocarburos tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 unidades de masa atómica. El peso molecular

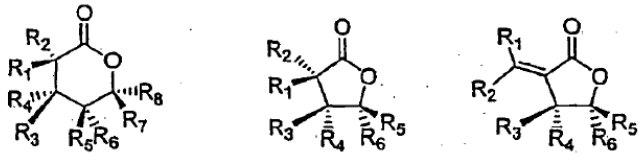
de dichos compatibilizadores de clorocarburos es, preferiblemente, de aproximadamente 120 a 150 unidades de masa atómica. Los radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos R representativos en la fórmula general RCl_x incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ter-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros configuracionales.

Los compatibilizadores de clorocarburos representativos incluyen pero no se limitan a: 3-(clorometil) pentano, 3-cloro-3-metilpentano, 1-clorohexano, 1,6-diclorohexano, 1-cloroheptano, 1-clorooctano, 1-clorononano, 1-clorodecano y 1,1,1-triclorodecano.

Los compatibilizadores de ésteres de la presente invención comprenden ésteres representados por la fórmula general $R^1CO_2R^2$, en donde R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de radicales alquilo y arilo, saturados e insaturados, lineales y cíclicos. Los esteres preferidos constan, esencialmente, de los elementos C, H y O, teniendo un peso molecular de aproximadamente 80 a aproximadamente 550 unidades de masa atómica.

Ésteres representativos incluyen pero no se limitan a: $(CH_3)_2CHCH_2OOC(CH_2)_{2\text{-}4}OCOCH_2CH(CH_3)_2$ (éster diisobutílico dibásico), hexanoato de etilo, heptanoato de etilo, propionato de n-butilo, propionato de n-propilo, benzoato de etilo, ftalato de di-n-propilo, éster etoxietílico de ácido benzoico, carbonato de dipropilo, "Exxate 700" (un acetato comercial de alquilo C_7),"Exxate 800" (un acetato comercial de alquilo C_8), ftalato de dibutilo y acetato de ter-butilo.

Los compatibilizadores de lactona de la presente invención comprenden lactonas representadas por las estructuras [A], [B] y [C]:

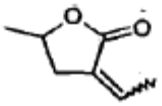
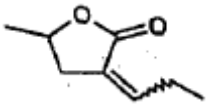
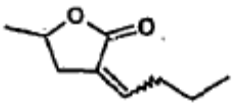


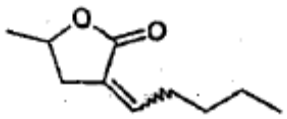
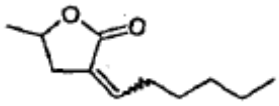
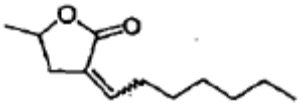
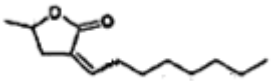
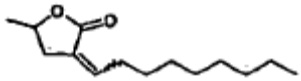
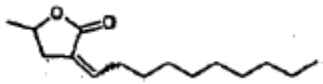
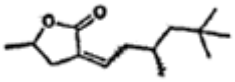
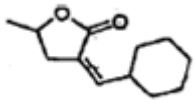
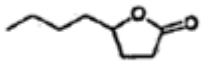
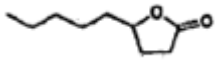
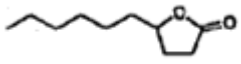
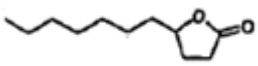
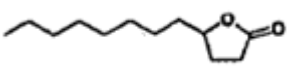
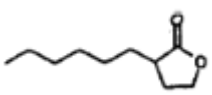
[A] [B] [C]

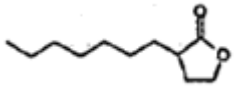
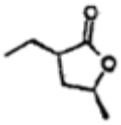
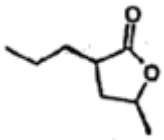
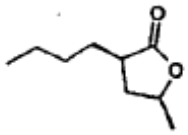
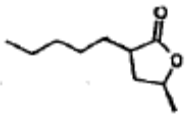
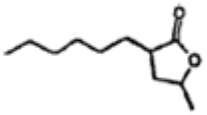
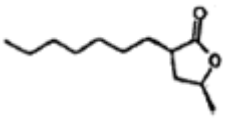
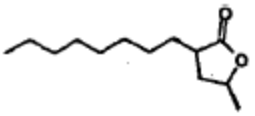
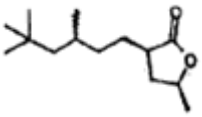
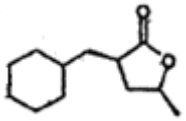
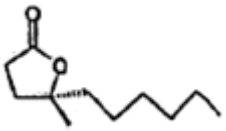
Estas lactonas contienen el grupo funcional $-CO_2-$ en un anillo de seis (A), o preferiblemente cinco átomos (B), en donde para las estructuras de [A] y [B], R_1 a R_8 se seleccionan independientemente de hidrógeno o radicales hidrocarbilo lineales, ramificados, cíclicos, bicíclicos, saturados e insaturados. Cada R_1 a R_8 pueden estar conectados formando un anillo con otro R^1 a R^8. La lactona puede tener un grupo alquilideno exocíclico como en la estructura [C], en la que R_1 a R_6 se seleccionan independientemente de hidrógeno o radicales hidrocarbilo lineales, ramificados, cíclicos, bicíclicos, saturados e insaturados. Cada R_1 a R_6 pueden estar conectados formando un anillo con otro R^1 a R^6. Los compatibilizadores de lactona tienen un intervalo de peso molecular de aproximadamente 80 a aproximadamente 300 unidades de masa atómica, preferido de aproximadamente 80 a aproximadamente 200 unidades de masa atómica.

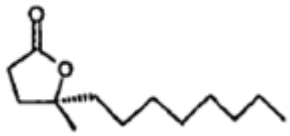
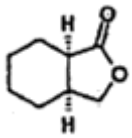
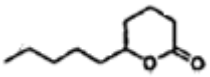
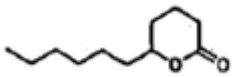
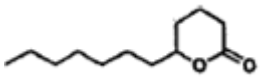
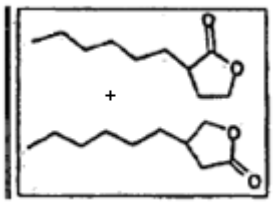
Los compatibilizadores de lactona representativos incluyen pero no se limitan a los compuestos enumerados en la Tabla 5.

Tabla 5

Aditivo	Estructura molecular	Fórmula Molecular	Peso Molecular (u.m.a.)
(E,Z)-3-etiliden-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_7H_{10}O_2$	126
(E,Z)-3-propiliden-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_8H_{12}O_2$	140
(E,Z)-3-butiliden-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_9H_{14}O_2$	154

Aditivo	Estructura molecular	Fórmula Molecular	Peso Molecular (u.m.a.)
(E,Z)-3-pentiliden-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{10}H_{16}O_2$	168
(E,Z)-3-hexiliden-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{11}H_{18}O_2$	182
(E,Z)-3-heptiliden-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{12}H_{20}O_2$	196
(E,Z)-3-octiliden-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{13}H_{22}O_2$	210
(E,Z)-3-noniliden-5- metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{14}H_{24}O_2$	224
(E,Z)-3-deciliden-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{15}H_{26}O_2$	238
(E,Z)-3-(3,5,5-trimetilhexiliden)-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{14}H_{24}O_2$	224
(E,Z)-3-ciclohexil-metiliden-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{12}H_{18}O_2$	194
gamma-octalactona		$C_8H_{14}O_2$	142
gamma-nonalactona		$C_9H_{16}O_2$	156
gamma-decalactona		$C_{10}H_{18}O_2$	170
gamma-undecalactona		$C_{11}H_{20}O_2$	184
gamma-dodecalactona		$C_{12}H_{22}O_2$	198
3-hexildihidro-furan-2-ona		$C_{10}H_{18}O_2$	170

Aditivo	Estructura molecular	Fórmula Molecular	Peso Molecular (u.m.a.)
3-heptildihidro-furan-2-ona		$C_{11}H_{20}O_2$	184
cis-3-etil-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_7H_{12}O_2$	128
cis-(3-propil-5-metil)-dihidro-furan-2-ona		$C_8H_{14}O_2$	142
cis-(3-butil-5-metil)-dihidro-furan-2-ona		$C_9H_{16}O_2$	156
cis-(3-pentil-5-metil)-dihidrofuran-2-ona		$C_{10}H_{18}O_2$	170
cis-3-hexil-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{11}H_{20}O_2$	184
cis-3-heptil-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{12}H_{22}O_2$	198
cis-3-octil-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{13}H_{24}O_2$	212
cis-3-(3,5,5-trimetilhexil)-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{14}H_{26}O_2$	226
cis-3-ciclohexilmetil-5-metil-dihidro-furan-2-ona		$C_{12}H_{20}O_2$	196
5-metil-5-hexil-dihidro-furan-2-ona		$C_{11}H_{20}O_2$	184

Aditivo	Estructura molecular	Fórmula Molecular	Peso Molecular (u.m.a.)
5-metil-5-octil-dihidro-furan-2-ona		$C_{13}H_{24}O_2$	212
Hexahidro-isobenzo-furan-1-ona		$C_8H_{12}O_2$	140
delta-decalactona		$C_{10}H_{18}O_2$	170
delta-undecalactona		$C_{11}H_{20}O_2$	184
delta-dodecalactona		$C_{12}H_{22}O_2$	198
mezcla de 4-hexil-dihidro-furan-2-ona y 3-hexil-dihidro-furan-2-ona		$C_{10}H_{18}O_2$	170

Los compatibilizadores de lactona generalmente tienen una viscosidad cinemática de menos que aproximadamente $7 \cdot 10^{-6}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ (7 centistokes) a 40ºC. Por ejemplo, gamma-undecalactona tiene una viscosidad cinemática de $5{,}4 \cdot 10^{-6}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ (5,4 centistokes) y cis-(3-hexil-5-metil)dihidrofuran-2-ona tiene una viscosidad de $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ (4,5 centistokes) ambas a 40ºC. Los compatibilizadores de lactona pueden estar disponibles comercialmente o preparados por procedimientos como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. 10/910.495, presentada el 3 de agosto de 2004.

Los compatibilizadores de éteres de arilo de la presente invención comprenden además éteres de arilo representados por la fórmula R^1OR^2, en la que: R^1 se selecciona de radicales de hidrocarburos de arilo que tienen de 6 a 12 átomos de carbono; R^2 se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono; y en donde dichos éteres de arilo tienen un peso de molecular desde aproximadamente 100 a aproximadamente 150 unidades de masa atómica. Radicales arilo R^1 representativos en la fórmula general R^1OR^2 incluyen fenilo, bifenilo, cumenilo, mesitilo, tolilo, xililo, naftilo y piridilo. Los radicales hidrocarburos alifáticos R^2 representativos en la fórmula general R^1OR^2 incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo y ter-butilo. Los compatibilizadores de éteres aromáticos representativos incluyen pero no se limitan a: metilfeniléter (anisol), 1,3-dimetiloxibenceno, etilfeniléter y butilfeniléter.

Los compatibilizadores de fluoroéteres de la presente invención comprenden los representados por la fórmula general $R^1OCF_2CF_2H$, en donde R^1 se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos que tienen desde aproximadamente 5 a aproximadamente 15 átomos de carbono, preferiblemente radicales alquilo primarios, lineales, saturados. Compatibilizadores de fluoroéteres representativos incluyen pero no se limitan a: $C_8H_{17}OCF_2CF_2H$ y $C_6H_{13}OCF_2CF_2H$. Debe señalarse que si el refrigerante es un fluoroéter, entonces el compatibilizador puede no ser el mismo fluoroéter.

Los compatibilizadores de fluoroéteres pueden comprender además éteres derivados de fluoroolefinas y polioles. Las fluoroolefinas pueden ser del tipo CF_2 ═CXY, en donde X es hidrógeno, cloro o flúor, e Y es cloro, flúor, CF_3 o OR_f, en donde R_f es CF_3, C_2F_5, o C_3F_7. Fluoroolefinas representativas son tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, hexafluoropropileno y perfluorometilviniléter. Los polioles pueden ser lineales o ramificados. Los polioles lineales pueden ser del tipo $HOCH_2(CHOH)_x(CRR')_yCH_2OH$, en donde R y R' son hidrógeno, o CH_3, o C_2H_5 y en donde x es un número entero de 0-4, e y es un número entero de 0-4. Los polioles ramificados pueden ser del tipo $C(OH)_t(R)_u(CH_2OH)_v[(CH_2)_mCH_2OH]_w$, en donde R puede ser hidrógeno, CH_3 o C_2H_5, m puede ser un número entero

de 0 a 3, t y u pueden ser 0 o 1, v y w son números enteros de 0 a 4, y también en donde t + u + v + w = 4. Los polioles representativos se trimetilolpropano, pentaeritritol, butanodiol y etilenglicol.

Los compatibilizadores de 1,1,1-trifluoroalcanos de la presente invención comprenden 1,1,1-trifluoroalcanos representados por la fórmula general CF_3R^1, en la que R^1 se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 átomos de carbono, preferentemente radicales alquilo primarios, lineales, saturados. Los compatibilizadores de 1,1,1-trifluoroalcano representativos incluyen pero no se limitan a: 1,1,1-trifluorohexano y 1,1,1-trifluorododecano.

Por cantidad eficaz de compatibilizador se entiende la cantidad de compatibilizador que conduce a una eficiente solubilización del lubricante en la composición y, por lo tanto, proporciona un adecuado retorno del aceite para optimizar el funcionamiento del aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor.

Las composiciones de la presente invención contendrán, típicamente, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 40 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 por ciento en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 10 por ciento en peso de compatibilizador en las composiciones de la presente invención.

La presente invención se refiere además a un procedimiento de solubilización de una composición de refrigerante o de un fluido de transferencia de calor que comprende las composiciones de la presente invención en un lubricante de refrigeración seleccionado del grupo que consiste en aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos y poli(alfa)olefinas, en donde dicho procedimiento comprende poner en contacto dicho lubricante con dicha composición en presencia de una cantidad eficaz de un compatibilizador, en donde dicho compatibilizador se selecciona del grupo que consiste en éteres de polioxialquilenglicol, amidas, nitrilos, cetonas, clorocarburos, ésteres, lactonas, éteres de arilo, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para mejorar el retorno del aceite al compresor en un aparato de la refrigeración por compresión, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor, comprendiendo dicho procedimiento el uso de una composición que comprende un compatibilizador en dicho aparato.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender además un colorante ultravioleta (UV) y, opcionalmente, un agente solubilizante. El colorante UV es un componente útil para la detección de fugas de la composición al permitir que se observe la fluorescencia del colorante de la composición en un punto de fuga o en las proximidades del aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor. Puede observarse la fluorescencia del colorante bajo una luz ultravioleta. Pueden ser necesarios agentes solubilizantes debido a la pobre solubilidad de tales colorantes UV en algunas composiciones.

Por colorante "ultravioleta" se entiende una composición fluorescente UV que absorbe la luz en la región ultravioleta o ultravioleta "cercana" del espectro electromagnético. Puede detectarse la fluorescencia producida por el colorante fluorescente UV bajo iluminación por una luz UV que emite radiación con una longitud de onda en cualquier lugar desde 10 nanómetros a 750 nanómetros. Por lo tanto, si existe una fuga de una composición que contenga un colorante fluorescente UV de este tipo por un punto dado del aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor, la fluorescencia se puede detectar en el punto de la fuga. Los colorantes fluorescentes UV de este tipo incluyen pero no se limitan a naftalimidas, perilenos, cumarinas, antracenos, fenantrenos, xantenos, tioxantenos, naftoxantenos, fluoresceínas y derivados o combinaciones de los mismos.

Agentes solubilizantes de la presente invención comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos, éteres de hidrocarburos, éteres de polioxialquilenglicol, amidas, nitrilos, cetonas, clorocarburos, ésteres, lactonas, éteres de arilo, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos. Los agentes solubilizantes éteres de polioxialquilenglicol, amidas, nitrilos, cetonas, clorocarburos, ésteres, lactonas, éteres de arilo, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos se han definido previamente en el presente documento de ser compatibilizadores para uso con lubricantes de refrigeración convencionales.

Agentes solubilizantes de hidrocarburos de la presente invención comprenden hidrocarburos que incluyen alcanos o alquenos de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclicos que contienen 5 o menos átomos de carbono y solo hidrógeno con ningún otro grupo funcional. Agentes solubilizantes de hidrocarburos representativos comprenden propano, propileno, ciclopropano, n-butano, isobutano, 2-metilbutano y n-pentano. Debe señalarse que si la composición contiene un hidrocarburo, entonces el agente solubilizante puede no ser el mismo hidrocarburo.

Agentes solubilizantes éteres de hidrocarburos de la presente invención comprenden éteres que contienen sólo carbono, hidrógeno y oxígeno, tal como dimetiléter (DME).

Agentes solubilizantes de la presente invención puede estar presentes como un solo compuesto, o pueden estar presentes como una mezcla de más de un agente solubilizante. Las mezclas de agentes solubilizantes pueden contener dos agentes solubilizantes de la misma clase de compuestos, digamos dos lactonas, o dos agentes solubilizantes de dos clases diferentes, tal como una lactona y un éter de polioxialquilenglicol.

En las presentes composiciones que comprenden refrigerante y colorante fluorescente UV, o que comprenden fluido

de transferencia de calor y colorante fluorescente UV, desde aproximadamente 0,001 por ciento en peso a aproximadamente 1,0 por ciento en peso de la composición es colorante UV, preferiblemente desde aproximadamente 0,005 por ciento en peso a aproximadamente 0,5 por ciento en peso, y más preferiblemente desde 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 0,25 por ciento en peso.

Agentes solubilizantes tales como cetonas pueden tener un olor desagradable, que puede enmascararse por la adición de un agente o fragancia que enmascara el olor. Ejemplos típicos de agentes o fragancias que enmascaran el olor pueden incluir Evergreen, Limón Fresco, Cerezas, Canela, Hierbabuena, Floral o Cáscara de Naranja todos disponibles comercialmente, así como d-limoneno y pineno. Tales agentes enmascarantes del olor se pueden utilizar en concentraciones desde aproximadamente 0,001% a aproximadamente tanto como 15% en peso basado en el peso combinado de agente enmascarante del olor y agente solubilizante.

La solubilidad de estos colorantes fluorescentes UV en las composiciones de la presente invención puede ser pobre. Por lo tanto, los procedimientos para introducir estos colorantes en el aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor han sido incómodos, costosos y requieren mucho tiempo. La patente de EE.UU. nº RE 36.951 describe un procedimiento, que utiliza un colorante en polvo, gránulos sólidos o suspensión de colorante que puede ser insertado en un componente del aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor. A medida que el refrigerante y el lubricante se hacen circular a través del aparato, el colorante se disuelve o dispersa y se lleva por todo el aparato. En la bibliografía se describen otros numerosos procedimientos para introducir el colorante en un aparato de refrigeración o acondicionamiento de aire.

Idealmente, el colorante fluorescente UV podría ser disuelto en el propio refrigerante sin requerir por ello de ningún procedimiento especializado para la introducción en el aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor. La presente invención se refiere a composiciones que incluyen colorante fluorescente UV, que se puede introducir en el sistema como una solución en el refrigerante. Las composiciones inventivas permitirán el almacenamiento y transporte de composiciones que contienen colorante incluso a bajas temperaturas mientras se mantiene el colorante en solución.

En las presentes composiciones que comprenden refrigerante, el colorante fluorescente UV y el agente solubilizante, o que comprenden fluido de transferencia de calor y colorante fluorescente UV y agente solubilizante, desde aproximadamente 1 a aproximadamente 50 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente 2 a aproximadamente 25 ciento en peso, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento en peso de la composición combinada es agente solubilizante. En las composiciones de la presente invención, el colorante fluorescente UV está presente en una concentración de aproximadamente 0,001 por ciento en peso a aproximadamente 1,0 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente 0,005 por ciento en peso a aproximadamente 0,5 por ciento en peso, y lo más preferiblemente desde 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 0,25 por ciento en peso.

La presente invención se refiere además a un procedimiento de usar las composiciones que comprende además colorante fluorescente ultravioleta, y, opcionalmente, agente solubilizante, en un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor. El procedimiento comprende introducir la composición en el aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor. Esto puede hacerse disolviendo el colorante fluorescente UV en la composición en presencia de un agente solubilizante e introduciendo la combinación en el aparato. Alternativamente, esto se puede hacer combinando el agente de solubilización y el colorante fluorescente UV e introduciendo dicha combinación en el aparato de refrigeración o de acondicionamiento de aire que contiene refrigerante y/o fluido de transferencia de calor. La composición resultante se puede usar en el aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor.

La presente invención se refiere además a un procedimiento de usar las composiciones que comprenden colorante fluorescente ultravioleta para detectar fugas. La presencia del colorante en las composiciones permite la detección de una fuga de refrigerante en un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor. La detección de fugas ayuda a abordar, resolver o evitar el funcionamiento ineficiente del aparato o del sistema o el fallo del equipo. La detección de fugas también ayuda a que se retengan los productos químicos utilizados en el funcionamiento del aparato.

El procedimiento comprende proporcionar la composición que comprende refrigerante, colorante fluorescente ultra-violeta, tal como se describió en el presente documento y, opcionalmente, un agente solubilizante como se describió en el presente documento, a un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor y emplear un medio adecuado para detectar el refrigerante que contiene colorante fluorescente en el UV. Medios adecuados para detectar el colorante incluyen pero no se limitan a lámparas ultravioleta, a menudo denominadas "luz negra" o "luz azul". Tales lámparas ultravioletas están disponibles comercialmente de numerosas fuentes específicamente diseñadas para este propósito. Una vez que se ha introducido en el aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor la composición que contiene el colorante fluorescente ultra-violeta, y se ha dejado circular a través de todo el sistema, se puede encontrar una fuga por el resplandor producido por dicha lámpara ultra-violeta en el aparato y la observación de la fluorescencia del colorante en las proximidades de cualquier punto de fuga.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para sustituir un refrigerante de alto PCG en un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor, en el que dicho refrigerante de alto PCG se selecciona del grupo que consiste en R134a, R22, R245fa, R114, R236fa, R124, R410A, R407C, R417A, R422A, R507A y R404A, comprendiendo dicho procedimiento proporcionar una composición de la presente invención a dicho aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor que utiliza, utilizó o está diseñado para utilizar dicho refrigerante con alto PCG.

Los sistemas de la refrigeración por compresión de vapor, acondicionamiento de aire o bomba de calor incluyen un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión. Un ciclo de compresión de vapor reutiliza refrigerante en múltiples etapas produciendo un efecto de enfriamiento en una etapa y un efecto de calentamiento en una etapa diferente. El ciclo se puede describir de una forma sencilla como sigue. El refrigerante líquido entra en un evaporador a través de un dispositivo de expansión, y el refrigerante líquido hierve en el evaporador a una baja temperatura para formar un gas y producir enfriamiento. El gas a baja presión entra en un compresor donde el gas es comprimido hasta alcanzar su presión y temperatura. El refrigerante gaseoso a mayor presión (comprimido) entra entonces en el condensador en el que el refrigerante se condensa y descarga su calor al ambiente. El refrigerante vuelve al dispositivo de expansión a través del cual el líquido se expande desde el nivel de mayor presión en el condensador hasta el nivel de baja presión en el evaporador, repitiéndose así el ciclo.

Como se utiliza en el presente documento, aparato móvil de refrigeración o aparato móvil de acondicionamiento de aire se refiere a cualquier aparato de refrigeración o de acondicionamiento de aire incorporado en una unidad de transporte por carretera, ferrocarril, mar o aire. Además, se incluyen en la presente invención los aparatos que se supone que proporcionan refrigeración o acondicionamiento de aire a un sistema independiente con cualquier soporte móvil, conocidos como sistemas “intermodales”,. Tales sistemas intermodales incluyen "contenedores" (transporte combinado marítimo/terrestre) así como "cajas móviles" (transporte combinado por carretera y ferrocarril). La presente invención es particularmente útil para un aparato de refrigeración o de acondicionamiento de aire para el transporte por carretera, tal como un aparato de acondicionamiento de aire de un automóvil o de un equipo de transporte por carretera refrigerado.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para producir enfriamiento que comprende evaporar las composiciones de la presente invención en las proximidades de un cuerpo que ha de ser enfriado, y después de ello condensar dichas composiciones.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para producir calor que comprende condensar las composiciones de la presente invención en las proximidades de un cuerpo que ha de ser calentado, y después de ello evaporar dichas composiciones.

La presente invención se refiere además a un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor que contiene una composición de la presente invención en el que dicha composición comprende al menos una fluoroolefina.

La presente invención se refiere además a un aparato móvil de acondicionamiento de aire que contiene una composición de la presente invención en el que dicha composición comprende al menos una fluoroolefina.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la detección temprana de una fuga de refrigerante en un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor comprendiendo dicho procedimiento la utilización de una composición no azeotrópica en dicho aparato, y el seguimiento de una disminución del rendimiento del enfriamiento. Las composiciones no azeotrópicas se fraccionarán en la fuga de un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor, y el componente de menor temperatura de ebullición (mayor presión de vapor) saldrá del aparato en primer lugar. Cuando esto sucede, si el componente de menor temperatura de ebullición en esa composición proporciona la mayoría de la capacidad de refrigeración, habrá una marcada disminución de la capacidad y, por ello, del rendimiento del aparato. En un sistema de acondicionamiento de aire de un automóvil, como ejemplo, los pasajeros en el automóvil detectarán una disminución en la capacidad de enfriar del sistema. Esta disminución de la capacidad de enfriar puede interpretarse de indicar que se está perdiendo refrigerante y que el sistema necesita ser reparado.

La presente invención se refiere además a un procedimiento de usar las composiciones de la presente invención como una composición de fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho proceso el transporte de dicha composición desde una fuente de calor hasta un disipador de calor.

Los fluidos de transferencia de calor se utilizan para transferir, mover o eliminar calor de un espacio, lugar, objeto o cuerpo hasta un espacio, lugar, objeto o cuerpo diferente por radiación, conducción o convección. Un fluido de transferencia de calor puede funcionar como un refrigerante secundario proporcionando medios de transferencia para el enfriamiento (o calentamiento) desde un sistema de refrigeración (o calentamiento) remoto. En algunos sistemas, el fluido de transferencia de calor puede permanecer en un estado constante durante todo el proceso de transferencia (es decir, sin evaporarse ni condensar). Alternativamente, los procesos de enfriamiento por evaporación pueden utilizar también fluidos de transferencia de calor.

Una fuente de calor se puede definir como cualquier espacio, lugar, objeto o cuerpo del que se desea transferir,

mover o eliminar el calor. Ejemplos de fuentes de calor pueden ser espacios (abiertos o cerrados) que requieren refrigeración o enfriamiento, tal como los ejemplos de frigoríficos o congeladores en un supermercado, edificios que requieren el acondicionamiento de aire o el compartimento de pasajeros de un automóvil que requiere acondicionamiento del aire. Un disipador de calor se puede definir como cualquier espacio, lugar, objeto o cuerpo capaz de absorber calor. Un sistema de refrigeración por compresión de vapor es un ejemplo de un disipador de calor de este tipo.

En otra realización, la presente invención se refiere a composiciones de agentes de soplado que comprenden las composiciones que contienen fluoroolefina como se ha descrito en el presente documento para su uso en la preparación de espumas. En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones espumables, y preferiblemente composiciones espuma de poliuretano y de poliisocianato, y procedimiento de preparación de espumas. En tales realizaciones de espuma, una o más de las presentes composiciones que contienen fluoroolefina se incluyen como un agente de soplado en las composiciones espumables, cuya composición incluye preferiblemente uno o más componentes adicionales capaces de reaccionar y de formar espuma en condiciones apropiadas para formar una estructura de espuma o celular. Cualquiera de los procedimientos bien conocidos en la técnica, tal como los descritos en "Polyurethanes Chemistry and Technology", Volúmenes I y II, Saunders y Frisch, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, NY, puede utilizarse o adaptarse para uso de acuerdo con las realizaciones de espuma de la presente invención.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para formar una espuma que comprende: (a) añadir a una composición espumable una composición de la presente invención que contiene fluoroolefina; y (b) hacer reaccionar la composición espumable en condiciones eficaces para formar una espuma.

Otra realización de la presente invención se refiere al uso de las composiciones que contienen fluoroolefina tal como se ha descrito en el presente documento para usar como propulsantes en composiciones pulverizables. Además, la presente invención se refiere a una composición pulverizable que comprende las composiciones que contienen fluoroolefina tal como se ha descrito en el presente documento. El ingrediente activo que será pulverizado junto con ingredientes, disolventes y otros materiales inertes puede estar presente también en una composición pulverizable. Preferiblemente, la composición pulverizable es un aerosol. Materiales activos adecuados para ser pulverizados incluyen, sin limitaciones, materiales cosméticos, tales como desodorantes, perfumes, lacas para el cabello, limpiadores y agentes de abrillantado, así como materiales medicinales, tales como medicamentos antiasma y anti-halitosis.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la producción de productos en aerosol que comprenden la etapa de añadir una composición que contiene fluoroolefina tal como se ha descrito en el presente documento a ingredientes activos en un envase de aerosol, en el que dicha composición funciona como un propulsor.

Un aspecto adicional proporciona procedimientos para la supresión de una llama, comprendiendo dichos procedimientos poner en contacto una llama con un fluido que comprende una composición de la presente divulgación que contiene fluoroolefina. Para poner en contacto la llama con la presente composición se puede utilizar cualquier procedimiento adecuado. Por ejemplo, una composición de la presente divulgación que contiene fluoroolefina puede ser pulverizada, vertida y similar, sobre la llama, o al menos una parte de la llama se puede sumergir en la composición de supresión de la llama. Ante las enseñanzas del presente documento, los expertos en la técnica podrán fácilmente adaptar diversos aparatos y procedimientos convencionales de supresión de la llama para uso en la presente divulgación.

Una realización adicional proporciona procedimientos de extinción o supresión de un fuego en una aplicación de inundación total que comprende proporcionar un agente que comprende una composición que contiene fluoroolefina de la presente divulgación; disponer el agente en un sistema de descarga a presión; y descargar el agente en un área para extinguir o suprimir el fuego en ese área. Otra realización proporciona procedimientos para la inertización de un área, para prevenir un fuego o una explosión, que comprende proporcionar un agente que comprende una composición de la presente divulgación que contiene fluoroolefina; disponer el agente en un sistema de descarga a presión; y descargar el agente en el área para evitar que se produzca un fuego o una explosión.

El término "extinción" se utiliza normalmente para referirse a la eliminación completa de un fuego; mientras que "supresión" se utiliza a menudo para referirse a la disminución, pero no necesariamente a la eliminación total, de un fuego o de una explosión. Como se utiliza en el presente documento, los términos "extinción" y "supresión" se utilizarán indistintamente. Hay cuatro tipos generales de aplicaciones de halocarburos en la protección contra el fuego y explosiones. (1) En aplicaciones de inundación total para la extinción y/o supresión del fuego, el agente es descargado en un espacio para lograr una concentración suficiente que extinga o suprima un fuego existente. El uso de inundación total incluye la protección de espacios cerrados y potencialmente ocupados, como salas de ordenadores, así como espacios especializados, a menudo no ocupados como las góndolas de los motores de aeronaves y los compartimentos de los motores en vehículos. (2) En aplicaciones de transmisión, el agente se aplica directamente sobre un fuego o en la zona de un incendio. Esto se logra normalmente utilizando unidades con ruedas o portátiles operadas manualmente. Un segundo procedimiento, incluido como una aplicación de transmisión, utiliza un sistema "localizado", que descarga un agente hacia un fuego desde una o más boquillas fijas. Sistemas

localizados pueden ser activados de forma manual o automáticamente. (3) En la supresión de explosiones, una composición de la presente divulgación que contiene fluoroolefina es descargada para suprimir una explosión que ya se ha iniciado. El término "supresión" se utiliza normalmente en esta aplicación porque la explosión normalmente es autolimitante. Sin embargo, el uso de este término no implica necesariamente que la explosión no sea extinguida por el agente. En esta aplicación, se utiliza normalmente un detector para detectar la expansión de una bola de fuego de una explosión, y el agente es descargado rápidamente para suprimir la explosión. La supresión de una explosión se utiliza principalmente, pero no exclusivamente, en aplicaciones de defensa. (4) En inertización, una composición de la presente divulgación que contiene fluoroolefina es descargada en un espacio para evitar una explosión o que se inicie un incendio. A menudo, se utiliza un sistema similar o idéntico al utilizado para la extinción o supresión de un incendio mediante inundación total. Normalmente, se detecta la presencia de una situación peligrosa (por ejemplo, concentraciones peligrosas de gases inflamables o explosivos), y después se descarga la composición de la presente divulgación que contiene fluoroolefina se descarga entonces para evitar la explosión o que se produzca el incendio hasta que la situación se pueda remediar.

El procedimiento de extinción puede llevarse a cabo mediante la introducción de la composición en un área cerrada que rodea un fuego. Cualquiera de los procedimientos conocidos de introducción se puede utilizar siempre que se midan las cantidades apropiadas de la composición en el área cerrada a intervalos apropiados. Por ejemplo, una composición puede ser introducida mediante transmisión, p. ej., utilizando equipo de extinción de incendios portátil (o fijo) convencional; mediante nebulización; o mediante inundación, p. ej., mediante la liberación (utilizando tuberías, válvulas y controles apropiados) de la composición en el área cerrada que rodea al fuego. La composición se puede combinar, opcionalmente, con un propulsante inerte, p. ej., nitrógeno, argón, productos de descomposición de polímeros glicidilazida o dióxido de carbono, para aumentar la velocidad de descarga de la composición desde el equipo de transmisión o de inundación utilizado.

Preferiblemente, el proceso de extinción implica lanzar una composición de la presente divulgación que contiene fluoroolefina a un fuego o una llama en una cantidad suficiente para extinguir el fuego o la llama. Un experto en este campo comprenderá que la cantidad de supresor de la llama necesaria para extinguir un fuego determinado dependerá de la naturaleza y extensión de la amenaza. Si el supresor de llama va a ser lanzado por inundación, los datos de la prueba del quemador de copa son útiles para determinar la cantidad o concentración de supresor de llama requerida para extinguir un tipo y tamaño particulares de un fuego.

Las pruebas de laboratorio útiles para determinar los intervalos eficaces de concentración de las composiciones que contienen fluoroolefina cuando se utilizan conjuntamente con extinguir o suprimir un fuego en una aplicación de inundación total o inertización de un fuego se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. Nº 5.759.430.

Ejemplos

Ejemplo 1

Impacto de la fuga de vapor

Un recipiente se carga con una composición inicial, a una temperatura de -25ºC o, si se especifica, a 25ºC, y se mide la presión de vapor inicial de la composición. Se deja que la composición se fugue del recipiente, mientras la temperatura se mantiene constante, hasta que se elimina el 50 por ciento en peso de la composición inicial, en cuyo momento se mide la presión de vapor de la composición que permanece en el recipiente. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

% en peso de la composición	P. inicial (Psia)	P. inicial (kPa)	Después de 50% de fuga (Psia)	Después de 50% de fuga (kPa)	ΔP (%)
HFC-32/HFC-125/trans-HFC-1234ze 25ºC)					
30/40/30	221,5	1527	209,4	1444	5,5%
30/50/20	227.5	1569	220,2	1518	3,2%

La diferencia de presión de vapor entre la composición original y la composición que queda después de eliminar el 50 por ciento en peso es menor que aproximadamente el 10 por ciento para composiciones de la presente invención. Esto indica que las composiciones de la presente invención serían azeotrópicas o casi azeotrópicas.

Ejemplo 2

Datos del comportamiento en refrigeración

La Tabla 7 muestra el comportamiento de varias composiciones refrigerantes de la presente invención en comparación con HCFC-22, R410A, R407C y R417A. En la Tabla 7, Pres. Evap. es presión del evaporador, Pres. Cond. es presión del condensador, T. Desc. Comp. es temperatura de descarga del compresor, EER es eficiencia

energética y CAP es capacidad. Los datos se basan en las siguientes condiciones.

Temperatura del evaporador	4,4ºC
Temperatura del condensador	54,4ºC.
Temperatura de subenfriamiento	5,5ºC
Temperatura del gas de retorno	15,6ºC.
La eficiencia del compresor es	100%

Téngase en cuenta que el sobrecalentamiento está incluido en los cálculos de la capacidad de enfriamiento.

Tabla 7

Producto refrigerante existente		Pres. Evap. (kPa)	Pres. Cond. (kPa)	T. Desc. Comp. (ºC)	CAP (kJ/m^3)	EER
R22		573	2.149	88,6	3.494	14,73
R410A		911	3.343	89,1	4.787	13,07
R407C		567	2.309	80,0	3.397	14,06
R417A		494	1.979	67,8	2.768	13,78
Sustituto Candidato	% en peso					
HFC-32/HFC-125/trans-HFC-1234ze	30/50/20	749	2865	81,7	3975	13,10
HFC-32/HFC-125/trans-HFC-1234ze	23/25/52	546	2252	78,9	3222	13,80

Las composiciones tienen la eficiencia energética (EER) comparable a R22, R407C, R417A y R410A al tiempo que mantienen bajas temperaturas de descarga. La capacidad para las presentes composiciones es también similar a R22, R407C y R417A indicando que éstas podrían ser refrigerantes de sustitución para las anteriores en la refrigeración y el acondicionamiento del aire. Esas composiciones que contienen hidrocarburos pueden también mejorar la solubilidad en aceite con lubricante de aceite mineral convencional y de alquil benceno.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende trans-HFC-1234ze, HFC-32 y HFC-125.

2. La composición de la reivindicación 1, que comprende:

aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 98 por ciento en peso de HFC-32, aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 98 por ciento en peso de HFC-125, y aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 98 por ciento en peso de trans-HFC-1234ze.

3. La composición de la reivindicacón 1 o la reivindicación 2, que comprende:

aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 70 por ciento en peso de HFC-32, aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 70 por ciento de peso de HFC-125, y aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 70 por ciento en peso de trans-HFC-1234ze.

4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, seleccionada del grupo que consiste en:

aproximadamente 30 por ciento en peso de HFC-32, aproximadamente 50 por ciento en peso de HFC-125, y aproximadamente 20 por ciento en peso de trans-HFC-1234ze; y aproximadamente 23 por ciento en peso de HFC-32, aproximadamente 25 por ciento en peso de HFC-125, y aproximadamente 52 por ciento en peso de trans-HFC-1234ze.

5. La composición de la reivindiación 1 o la reivindicación 2, que comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica, que comprende aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 98 por ciento en peso de HFC-32, aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 98 por ciento en peso de HFC-125, y aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de trans-HFC-1234ze.

6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además un lubricante seleccionado del grupo que consiste en ésteres de polioles, polialquilenglicoles, poli(éteres de vinilo), aceite mineral, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos, y poli(alfa)olefinas.

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además un estabilizante, captador de agua o agente que enmascara el olor.

8. La composición de la reivindiación 7, en la que dicho estabilizante se selecciona del grupo que consiste en nitrometano, fenoles obstaculizados, hidroxilaminas, tioles, fosfitos o lactonas

9. Un procedimiento de producción de enfriamiento, comprendiendo dicho procedimiento: evaporar dicha composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en las proximidades de un cuerpo que ha de ser enfriado y, después, condensar dicha composición.

10. Un procedimiento de producir calefacción, comprendiendo dicho procedimiento: condensar dicha composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en las proximidades de un cuerpo que ha de ser calentado y, después, evaporar dicha composición.

11. Un procedimiento para sustituir un refrigerante de alto PCG en un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor, en el que dicho refrigerante con alto PCG se selecciona del grupo constituido por R134a, R22, R123, R11, R245fa, R114, R236fa, R124, R12, R410A, R407C, R417A, R422A, R507A, R502 y R404A, comprendiendo dicho procedimiento proporcionar la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a dicho aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor que utiliza, utilizó o está diseñado para utilizar dicho refrigerante con alto PCG.

12. Un procedimiento para usar la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como una composición de fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho proceso el transporte de dicha composición desde una fuente de calor hasta un disipador de calor.

13. Un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor que contiene una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

14. Un procedimiento para formar una espuma que comprende:

(a) añadir a una composición espumable la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y

(b) hacer reaccionar la composición espumable en condiciones eficaces para formar una espuma.

15. Un procedimiento para la producción de productos en aerosol que comprenden la etapa de añadir una composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a ingredientes activos en un envase de aerosol, en el que dicha composición funciona como un propulsor.