

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 912**

51 Int. Cl.:
C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09773598 .9**
- 96 Fecha de presentación: **30.06.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2324092**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.05.2011**

54 Título: **Composición refrigerante que comprende 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf)**

30 Prioridad:
01.07.2008 US 129500 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.07.2012

73 Titular/es:
**Daikin Industries, Ltd.
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-
chome Kita-ku
Osaka-shi Osaka 530-8323, JP**

72 Inventor/es:
**SHIBANUMA, Takashi y
TSUCHIYA, Tatsumi**

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 384 912 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición refrigerante que comprende 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf).

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición refrigerante mixta que contiene 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf) para su utilización en sistemas de refrigeración y aire acondicionado.

Técnica anterior

Con el calentamiento global convirtiéndose en un problema cada vez más grave en todo el mundo, resulta cada vez más importante el desarrollo de sistemas de refrigeración y de aire acondicionado respetuosos con el medio ambiente. Los refrigerantes tienen una gran influencia no solamente sobre el calentamiento global, sino también sobre el rendimiento de los sistemas de refrigeración y de aire acondicionado. Por lo tanto, la selección de un refrigerante desempeña una función importante en la reducción de las emisiones de dióxido de carbono que contribuyen al calentamiento global.

Recientemente, se han propuesto varios propenos parcialmente fluorados que tienen un doble enlace en la molécula, con un potencial de calentamiento global (GWP) menor que los conocidos clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC) e hidrofluorocarbonos (HFC).

Uno de dichos propenos es el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf) (véase, por ejemplo, bibliografías de patentes 1 y 2). Este refrigerante es inflamable y se inflama a una concentración de 6,5 a 12,5% vol. en el aire a 21°C.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

PTL 1: WO 2005/105947

PTL 2: WO 2006/094303

Sumario de la invención

Problema técnico

Cuando el refrigerante es inflamable, se requiere la utilización de un material muy seguro en el sistema eléctrico, y el límite superior se sitúa en la cantidad del refrigerante que debe cargarse en el aparato. Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un refrigerante no inflamable, que es muy fácil de manipular y sin los requisitos anteriores, a la vez que continúa presentando la capacidad de refrigeración.

Solución al problema

Los inventores de la presente invención han llevado a cabo una exhaustiva investigación habida cuenta de los problemas anteriores y han descubierto que los problemas pueden resolverse utilizando una composición refrigerante que contiene de 36 a 50% en masa de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a) y 50 a 64% en masa de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf), y preferentemente 36 a 42% en masa de HFC134a y 58 a 64% en masa de HFO1234yf en un aparato en el que el refrigerante circula mediante un compresor para formar un ciclo de refrigeración. La presente invención se ha llevado a cabo basándose en el descubrimiento anterior.

Específicamente, la presente invención proporciona la siguiente composición de refrigerante no inflamable.

Punto 1. Composición refrigerante que comprende 36 a 50% en masa de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a) y 50 a 64% en masa de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf).

Punto 2. Composición refrigerante según el punto 1 que comprende 36 a 42% en masa de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a) y 58 a 64% en masa de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf).

Punto 3. Composición refrigerante según el punto 1 ó 2, que comprende además un inhibidor de polimerización.

Punto 4. Composición refrigerante según cualquiera de los puntos 1 a 3, que comprende además un agente secante.

Punto 5. Composición refrigerante según cualquiera de los puntos 1 a 4, que comprende además un estabilizante.

Punto 6. Procedimiento de operación de un refrigerador que comprende la circulación de la composición refrigerante según cualquiera de los puntos 1 a 5 a través de un compresor.

Punto 7. Procedimiento de producción de la composición refrigerante según el punto 1 que comprende mezclar 36 a 50% en masa de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a) y 50 a 64% en masa de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf).

5 Punto 8. Refrigerador que comprende la composición refrigerante según cualquiera de los puntos 1 a 5.

Efectos ventajosos de la invención

10 Mediante la composición refrigerante de la presente invención pueden conseguirse los efectos siguientes:

(1) La composición refrigerante de la invención consigue el mismo o mejorado rendimiento del ciclo en comparación con un HFO1234yf propuesto recientemente cuando se utiliza como refrigerante para un aparato de bomba de calor.

15 (2) La composición refrigerante de la invención es no inflamable. Por consiguiente, la modificación de la especificación del aparato, tal como la utilización de un material muy seguro, es innecesaria.

(3) La composición refrigerante de la invención no presenta potencial reducción del ozono (ODP); por lo tanto, no contribuye a la reducción de la capa de ozono, aun cuando no se recoge completamente tras su utilización.

20 **Breve descripción del dibujo**

La figura 1 es una vista de la configuración del aparato utilizada en una prueba de inflamabilidad.

25 **Descripción de las formas de realización**

Los presentes inventores han realizado una exhaustiva investigación sobre la relación entre la inflamabilidad y las relaciones de mezclado de HFO1234yf con un intervalo inflamable y de HFC134a sin un intervalo inflamable. La inflamabilidad se evalúa según el método descrito en el ejemplo 2 de ensayo.

30 Como resultado, descubrieron que la composición refrigerante que contiene 36 a 50% en masa de HFC134a y 50 a 64% en masa de HFO1234yf (composición que contiene HFC134a/HFO1234yf en una proporción de 36/64 a 50/50% en masa) es no inflamable a la vez que continua teniendo capacidad de refrigeración. Además, la composición refrigerante que contiene 36 a 42% en masa de HFC134a y 58 a 64% en masa de HFO1234yf (composición refrigerante que contiene HFC134a/HFO1234yf en una proporción de 36/64 a 42/58% en masa) consigue efectos más excelentes y la composición refrigerante que contiene 38 a 42% en masa de HFC134a y 58 a 62% en masa de HFO1234yf (composición refrigerante que contiene HFC134a/HFO1234yf en una proporción de 38/62 a 42/58% en masa) consigue efectos aun más excelentes.

40 El HFC134a tiene un GWP (horizonte del tiempo de integración; ITH = 100 años) de 1.430, mientras que el GWP de HFO1234yf es 4. Cuando el contenido de HFC134a en el refrigerante mixto llega a ser 36 a 50% en masa, el refrigerante mixto tiene un GWP inferior a aproximadamente la mitad del de HFC134a sólo.

45 La composición no inflamable de la invención tiene alta estabilidad. Si es necesario, pueden añadirse estabilizantes que cumplan el requisito de alta estabilidad en condiciones severas.

50 Los ejemplos de dichos estabilizantes incluyen (i) compuestos nitroalifáticos tales como nitrometano y nitroetano; y compuestos nitroaromáticos tales como nitrobenceno y nitroestireno; (ii) éteres tales como 1,4-dioxano; y aminas tales como 2,2,3,3,3-pentafluoropropilamina y difenilamina; butilhidroxixileno, benzotriazol, etc. Los estabilizantes pueden utilizarse solos o en combinación de dos o más.

55 La cantidad de estabilizante puede variar en función del tipo de estabilizante siempre que no modifique el rendimiento de la composición no inflamable. En general la cantidad de estabilizante es preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 partes en peso, y más preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 partes en peso, por 100 partes en peso de la mezcla de HFC134a y HFO1234yf.

60 La composición de la presente invención puede contener además un inhibidor de polimerización. Ejemplos del mismo incluyen 4-metoxi-1-naftol, hidroquinona, éter hidroquinonamético, dimetil-t-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-p-cresol, benzotriazol, etc.

En general, la cantidad de inhibidor de polimerización es preferentemente de aproximadamente 0,01 a alrededor de 5 partes en peso, y más preferentemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 partes en peso, por 100 partes en peso de la mezcla HFC134a y HFO1234yf.

65 La composición de la presente invención puede contener además un agente de secado.

Puede formarse un ciclo de refrigeración circulando la composición refrigerante de la presente invención a través de un compresor. También es posible producir un aparato para formar un ciclo de refrigeración en el que la composición refrigerante de la presente invención circule a través de un compresor.

5 Los ejemplos de sistemas refrigerantes capaces de utilizar la composición refrigerante de la invención comprenden de manera no limitativa acondicionadores de aire de coches, unidades de refrigeración para máquinas automáticas de venta, acondicionadores de aire industriales/domésticos, bombas de calor a gas (GHP), bombas de calor eléctricas (EHP), etc.

10 **Ejemplos**

La presente invención se describe a continuación con mayor detalle a título de ejemplo no limitativo de la misma.

15 **Ejemplo 1 de ensayo**

Como refrigerantes, se utilizaron HFC134a y HFO1234yf en la siguiente proporción (HFC134a/HFO1234yf): 40/60% en masa en el ejemplo 1, y 50/50% en masa en el ejemplo 2. Utilizando un aparato de bomba de calor con una capacidad de refrigeración medida de 4 kW, la operación se llevó a cabo a una temperatura de evaporación del refrigerante en el evaporador de 10°C, una temperatura de condensación del refrigerante en el condensador de 45°C y unos grados de sobrecalentamiento y subenfriamiento de 0°C.

Para comparación, el aparato de bomba de calor se operó utilizando HFO1234yf (ejemplo 1 comparativo) en las mismas condiciones que anteriormente, excepto para la fijación del grado de sobrecalentamiento a 2,4°C.

25 Basándose en los resultados anteriores, el coeficiente de rendimiento (COP) y el efecto refrigerante se obtuvieron utilizando las fórmulas siguientes:

COP = capacidad de refrigeración/consumo de potencia

30 Efecto de refrigeración = capacidad de refrigeración/cantidad de refrigerante en circulación

La tabla 1 presenta el COP y el efecto refrigerante de los refrigerantes utilizados en los ejemplos 1 y 2 en comparación con los del refrigerante utilizado en el ejemplo 1 de comparación (=100).

35 Tabla 1

		Relación de COP	Relación de efecto refrigerante	Presión de evaporación (MPa)	Presión de condensación (MPa)
Ejemplo 1	HFC134a/HFO1234yf (40/60% en masa)	101	110	0,46	1,22
Ejemplo 2	HFC134a/HFO1234yf (50/50% en masa)	101	111	0,46	1,23
Ejemplo 1 de comparación	HFO1234yf	100	100	0,43	1,23

Ejemplo de ensayo 2

40 Se evaluó la inflamabilidad de los refrigerantes mixtos que forman el presente refrigerante midiendo el intervalo inflamable utilizando un aparato de medición según la norma ASTM E681-2001. Véase la figura 1.

Se utilizó un matraz de vidrio esférico de 12 l de modo que el estado de combustión puede observarse a simple vista y registrarse fotográficamente en video. Durante la generación de la presión excesiva por combustión, se dejó escapar el gas por una tapa superior. La ignición se consiguió por descarga por los electrodos situados a un tercio de la distancia desde el fondo.

Recipiente de ensayo: 280 mm Φ esférico (volumen interno: 12 litros)

50 Temperatura de ensayo: 60°C ± 3°C

Presión: 101,3 kPa ± 0,7 kPa

ES 2 384 912 T3

- Agua: 0,0088 g por gramo de aire seco ± 0,0005 g
- 5 Proporción de mezcla de refrigerante/aire: incrementos de 1% vol. ± 0,2% vol.
- Mezcla refrigerante: ± 0,1% masa
- Método de ignición: descarga de AC
- 10 Intervalo del electrodo: 6,4 mm (1/4 pulgada)
- Chispa: 0,4 s. ± 0,05 s.
- 15 Criterios de evaluación: Cuando una llama se extendía en un ángulo de 90° o más desde el punto de ignición se evaluaba como inflamable (propagación).

20 La tabla 2 muestra los resultados de evaluación de la inflamabilidad de los HFC134a y HFO1234yf mezclados. Los resultados dan a conocer que el límite entre no inflamable e inflamable se establece cuando la proporción de HFC134a/HFO1234yf es 36/64% en masa, y que la composición que contiene 36% en masa o más de HFC134a es no inflamable, aún cuando se mezcle con aire en cualquier proporción. Por lo tanto, es procedente que el refrigerante de la presente invención sea no inflamable.

Tabla 2

Concentración de HFC134a en el gas mezclado	Concentración de gas mezclado en el aire				
	7% vol.	8% vol.	9% vol.	10% vol.	11% vol.
34% en masa	no inflamable	no inflamable	Inflamable	no inflamable	no inflamable
35% en masa	no inflamable	no inflamable	Inflamable	no inflamable	no inflamable
36% en masa	no inflamable	no inflamable	no inflamable	no inflamable	no inflamable

25 **Aplicabilidad industrial**

30 La composición refrigerante mixta de la presente invención es eficaz como composición refrigerante para sistemas de refrigeración y de aire acondicionado.

Lista de signos de referencia

- 1 Fuente de ignición
- 35 2 Entrada de la muestra
- 3 Fuentes
- 4 Matraz de vidrio de 12 litros
- 40 5 Electrodo
- 6 Agitador
- 45 7 Cámara aislada

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición refrigerante que comprende 36 a 50% en masa de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a) y 50 a 64% en masa de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf).
2. Composición refrigerante según la reivindicación 1 que comprende 36 a 42% en masa de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a) y 58 a 64% en masa de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf).
- 10 3. Composición refrigerante según la reivindicación 1, que comprende además un inhibidor de polimerización.
4. Composición refrigerante según la reivindicación 1, que comprende además un agente secante.
5. Composición refrigerante según la reivindicación 1, que comprende además un estabilizante.
- 15 6. Procedimiento de funcionamiento de un refrigerador que comprende hacer circular la composición refrigerante según la reivindicación 1 a través de un compresor.
- 20 7. Procedimiento de producción de la composición refrigerante según la reivindicación 1 que comprende mezclar 36 a 50% en masa de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a) con 50 a 64% en masa de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234yf).
8. Refrigerador que comprende la composición refrigerante según la reivindicación 1.

[Fig. 1]

