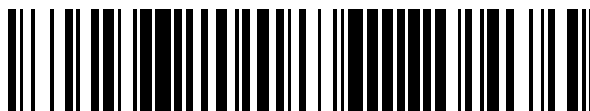


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 417**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2009 E 09772678 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2283103**

54 Título: **Composiciones a base de hidrofluoroolefinas**

30 Prioridad:

11.06.2008 FR 0853861

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

09.02.2015

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

RACHED, WISSAM

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 528 417 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones a base de hidrofluoroolefinas

La presente invención se refiere a composiciones que contienen hidrofluoroolefinas y sus usos como fluidos de transferencia de calor, agentes de expansión, disolventes y aerosoles.

5 Los problemas planteados por las sustancias que empobrecen la capa de ozono atmosférico (ODP : potencial de agotamiento de ozono) se han tratado en Montreal, donde se firmó el protocolo que imponía una reducción de la producción y la utilización de clorofluorocarbonos (CFC). Este protocolo ha sido objeto de modificaciones, que han impuesto el abandono de los CFC y ha ampliado la regulación a otros productos, uno de ellos los hidroclorofluorocarbonos (HCFC).

10 La industria de la refrigeración y de la producción de aire acondicionado ha invertido mucho en la sustitución de estos fluidos refrigerantes y de este modo se han comercializado los hidrofluorocarbonos (HFC).

Los (hidro)clorofluorocarburos utilizados como agentes de expansión o disolventes se han sustituido también por los HFC.

15 En la industria del automóvil, los sistemas de climatización de los vehículos comercializados en numerosos países han pasado de un fluido refrigerante con clorofluorocarbono (CFC-12) a uno con hidrofluorocarburo (1,1,1,2 tetrafluoroetano: HFC-134a), menos nocivo para la capa de ozono. Sin embargo, con respecto a los objetivos fijados por el protocolo de Kioto, se considera que el HFC-134a (GWP = 1300) tiene un potencial de calentamiento elevado. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica por un criterio, el GWP (Potenciales de Calentamiento Global), que resume el potencial de calentamiento mediante la adopción de un valor de referencia de 1 para el dióxido de carbono.

20 El dióxido de carbono no siendo tóxico, ni inflamable y teniendo un GWP muy bajo, se ha propuesto como fluido refrigerante en los sistemas de climatización como sustitución del HFC-134a. Sin embargo, el uso de dióxido de carbono presenta varios inconvenientes, en particular relacionados con la presión muy elevada de su puesta en práctica como fluido refrigerante en los dispositivos y tecnologías existentes.

25 El documento de patente JP 4110388 describe la utilización de los hidrofluoropropenos de fórmula $C_3H_mF_n$, con m, n representando un número entero comprendido entre 1 y 5 incluido y $m + n = 6$, como fluidos de transferencia de calor, en particular el tetrafluoropropeno y el trifluoropropeno.

30 El documento de patente WO2004/037913 divulga la utilización de las composiciones que comprenden al menos un fluoroalqueno que tiene tres o cuatro átomos de carbono, en particular el pentafluoropropeno y el tetrafluoropropeno, teniendo preferentemente un GWP como máximo de 150, como fluidos de transferencia de calor.

El documento de patente WO 2005/105947 enseña la adición al tetrafluoropropeno, preferentemente 1,3,3,3 tetrafluoropropeno, de un coagente de expansión tal como el difluorometano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125), tetrafluoroetano, difluoroetano, heptafluoropropano, hexafluoropropano, pentafluoropropano, pentafluorobutano, agua y dióxido de carbono.

35 El documento de patente WO 2006/094303 divulga una composición azeotrópica que contiene un 70,4 % en peso de 2,3,3,3 tetrafluoropropeno (1234yf) y un 29,6 % en peso de 1,1,1,2 tetrafluoroetano (HFC-134a). El presente documento divulga igualmente una composición azeotrópica que contiene un 91 % en peso de 2,3,3,3 tetrafluoropropeno y un 9 % en peso de difluoroetano (HFC-152a).

40 El documento de patente WO 2008/009922 divulga composiciones de transferencia de calor que comprenden pentafluoropropeno, tetrafluoropropeno y al menos un refrigerante elegido entre dióxido de carbono, difluorometano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 3,3,3,-trifluoropropeno, 1,1,-difluoroetano, propano, propeno, isobutano o n-butano.

El documento de patente US 2007/0007488 divulga composiciones de transferencia de calor que comprenden al menos un fluoroalqueno que tiene un número de carbonos comprendido entre 3 y 6.

45 La solicitante ha desarrollado en la actualidad composiciones que comprenden hidrofluoropropenos que no presentan los inconvenientes mencionados anteriormente y que tienen a la vez un ODP nulo y un GWP inferior al de los HFC existentes como el R407C (mezcla ternaria de HFC-134a (52 % en peso), HFC-125 (25 % en peso) y HFC-32 (23 % en peso)).

Además, estas composiciones son casi azeotrópicas.

ES 2 528 417 T3

Las composiciones de acuerdo con la presente invención se caracterizan por que comprenden de un 10 a un 90 % en peso de 2,3,3,3 tetrafluoropropeno, de un 5 a un 85 % en peso de HFC-134a y de un 2 a un 20 % en peso de HFC-152a.

5 De acuerdo con un modo preferente de la invención, las composiciones comprenden de un 2 a un 15 % en peso de HFC-152a, de un 15 a un 70 % en peso de 2,3,3,3 tetrafluoropropeno y de un 15 a un 70 % en peso de HFC-134a.

Las composiciones que comprenden un 10-11 % en peso de HFC-152a, un 82-83 % en peso de 2,3,3,3 tetrafluoropropeno y un 6-7 % en peso de HFC-134a son particularmente interesantes. Estas composiciones son azeotrópicas y tienen un punto de ebullición de -29,5 °C (+ o - 0,5 °C) a la presión de 1 bar absoluto.

10 De forma ventajosa, las composiciones de acuerdo con la presente invención contienen básicamente 2,3,3,3 tetrafluoropropeno, HFC-134a y HFC-152a como hidrofluorocarburos (saturados e insaturados).

15 Las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden usar como fluidos de transferencia de calor y convienen particularmente para los sistemas de compresión para el aire acondicionado y la calefacción, en particular las bombas de calor, preferentemente como sustitución del R407C y del HFC-134a. Estas composiciones pueden sustituir al R407C en las nuevas instalaciones mientras que para el HFC-134a, también es adecuada tanto para las instalaciones antiguas como para las nuevas.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden comprender un estabilizante de 2,3,3,3 tetrafluoropropeno. El estabilizante representa como máximo un 5 % en peso con respecto a la composición total.

20 Como estabilizantes, se pueden mencionar en particular nitrometano, ácido ascórbico, ácido tereftálico, azoles tales como tolutriazol o benzotriazol, los compuestos fenólicos tales como tocoferol, hidroquinona, t-butil hidroquinona, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, epóxidos (alquilo eventualmente fluorado o perfluorado o alqueno o aromático) tales como n-butil glicidil éter, hexanodiol diglicidil éter, alil glicidil éter, butilfenilglicidil éter, fosfitos, fosfatos, fosfonatos, tioles y lactonas.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden comprender lubricantes tales como aceite mineral, alquilbenceno, polialquilen glicol y éter de polivinilo.

25 Las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden usar además como agentes de expansión, aerosoles y disolventes.

Parte experimental

30 En la siguiente Tabla se proporcionan los rendimientos de las composiciones de acuerdo con la invención en las condiciones de funcionamiento para bomba de calor y climatización. Los valores de los diferentes constituyentes (1234yf, 134a et 152a) se proporcionan en porcentaje en peso.

Temperatura de evaporación	: -5 °C
Temperatura de condensación	: 70 °C
Temperatura de entrada en el compresor	: 5 °C
Temperatura del líquido subenfriado	: 65 °C
Rendimiento isentrópico del compresor	: 70 %

P Evap : presión en el evaporador
P Cond : presión en el condensador
Tasa : la tasa de compresión
T salida comp : temperatura a la salida del compresor
COP : coeficiente de rendimiento y se define, cuando se trata de una bomba de calor, como siendo la relación de la potencia útil en caliente suministrada por el sistema con respecto a la potencia aportada o consumida por el sistema

Los valores del COP son superiores a los valores obtenidos con el R407C y además, las composiciones de acuerdo con la invención son azeotrópicas o casi azeotrópicas.

ES 2 528 417 T3

Productos			P evap (kpa)	P cond (kPa)	Tasa (p/p)	T salida comp	Capacidad (KJ/m ³)	COP
R407C			385,68	3442,55	8,93	126,60	1461	2,1
1234yf	134a	152a						
90	5	5	266,96	1987,74	7,45	89,97	965,61	2,3
70	25	5	270,15	1996,67	7,39	90,96	986,45	2,3
50	45	5	266,26	2017,93	7,58	93,53	1010,98	2,3
30	65	5	257,14	2047,39	7,96	97,49	1044,55	2,3
10	85	5	245,44	2081,77	8,48	102,68	1092,91	2,4
80	10	10	268,52	1958,26	7,29	90,62	984,02	2,3
70	20	10	268,44	1958,04	7,29	91,26	992,13	2,3
60	30	10	266,65	1963,44	7,36	92,37	1001,44	2,3
50	40	10	263,40	1973,79	7,49	93,91	1012,82	2,3
40	50	10	258,99	1988,43	7,68	95,84	1027,18	2,3
30	60	10	253,77	2006,73	7,91	98,12	1045,34	2,4
20	70	10	248,05	2028,11	8,18	100,67	1067,93	2,4
10	80	10	242,07	2052,08	8,48	103,64	1095,38	2,4
80	5	15	267,94	1939,06	7,24	91,31	996,91	2,3
60	25	15	264,78	1932,24	7,30	92,94	1009,30	2,3
40	45	15	256,37	1953,90	7,62	96,48	1031,77	2,4
20	65	15	245,22	1998,02	8,15	101,67	1071,57	2,4
70	10	20	266,23	1915,88	7,20	92,71	1016,26	2,3
60	20	20	263,31	1910,88	7,26	93,72	1020,63	2,3
50	30	20	259,20	1914,87	7,39	95,26	1027,88	2,4
40	40	20	254,23	1927,16	7,58	97,26	1039,17	2,4
30	50	20	248,70	1946,87	7,83	99,60	1055,32	2,4
20	60	20	242,88	1973,05	8,12	102,61	1076,89	2,4

El desplazamiento de temperatura en el evaporador es de 4 °C para el R407C mientras que para las composiciones de acuerdo con la invención es como máximo de 0,2 °C.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que comprenden de un 10 a un 90 % en peso de 2,3,3,3 tetrafluoropropeno, de un 5 a un 85 % en peso de HFC-134a y de un 2 a un 20 % en peso de HFC-152a.
- 5 2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizadas por que comprenden de un 2 a un 15 % en peso de HFC-152a, de un 15 a un 70 % en peso de 2,3,3,3 tetrafluoropropeno y de un 15 a un 70 % en peso de HFC-134a.
3. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 caracterizadas por que comprenden de un 10 a un 11 % en peso de HFC-152a, de un 82 a un 83 % en peso de 2,3,3,3 tetrafluoropropeno y de un 6 a un 7 % en peso de HFC-134a.
- 10 4. Composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizadas por que son (casi)azeotrópicas.
5. Fluidos de transferencia de calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
6. Fluidos de transferencia de calor de acuerdo con la reivindicación 5 caracterizados porque se usan en el aire acondicionado y la calefacción como sustitución del R407C y HFC-134a.
- 15 7. Agentes de expansión que comprenden las composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
8. Aerosoles que comprenden las composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
9. Disolventes que comprenden las composiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.