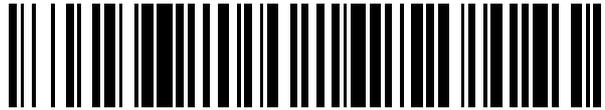


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 024**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2004** **E 08011766 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015** **EP 2009075**

54 Título: **Composiciones refrigerantes de alquenos fluorados**

30 Prioridad:

27.10.2003 US 695212

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

17.09.2015

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US

72 Inventor/es:

THOMAS, RAYMOND H. y
SINGH, RAJIV R.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 546 024 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 refrigerantes de alquenos fluorados.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a composiciones utilizadas como fluidos de refrigeración en sistemas de refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire y bombas de calor.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 El uso de refrigerantes que contienen cloro, tales como clorofluorocarbonos (CFC's), hidroclorofluorocarbonos (HCFC's) y análogos, como refrigerantes en sistemas de acondicionamiento de aire y refrigeración ha llegado a ser rechazado debido a las propiedades de agotamiento del ozono asociadas con tales compuestos. Como resultado, se ha hecho deseable modificar los sistemas de refrigeración que contienen cloro por reemplazamiento de los refrigerantes clorados con compuestos refrigerantes no clorados que no agotan la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFC's).

15 Para que cualquiera de los materiales sustitutivos sea útil en conexión con composiciones de refrigeración, los materiales tienen que ser compatibles con el lubricante utilizado en el compresor. Lamentablemente, muchos fluidos de refrigeración que no contienen cloro, con inclusión de HFC's, son relativamente insolubles y/o inmiscibles en los tipos de lubricantes utilizados tradicionalmente con CFC's y HFC's, que incluyen, por ejemplo, aceites minerales, alquilbencenos o poli(alfa-olefinas). Para que una combinación fluido refrigerante-lubricante funcione eficientemente en un sistema de refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire o bomba de calor, el lubricante tiene que ser suficientemente soluble en el líquido de refrigeración a lo largo de una extensa gama de temperaturas de operación. Dicha solubilidad disminuye la viscosidad del lubricante y permite que el mismo fluya más fácilmente a través del sistema. En ausencia de dicha solubilidad, los lubricantes tienden a quedar alojados en los serpentines del evaporador del sistema de refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire o bomba de calor, y en otras partes del sistema, y reducen así la eficiencia del sistema.

25 Se han desarrollado aceites lubricantes de polialquilenglicol, polialquilenglicol esterificado, y poliol-ésteres como lubricantes miscibles para líquidos de refrigeración que contienen HFC. Lubricantes de refrigeración de polialquilenglicol se describen en las Patentes U.S. No. 4.755.316; 4.971.712, y 4.975.212. Ésteres de polialquilenglicol se describen en la Patente U.S. No. 5.008.028. Los aceites lubricantes de polialquilenglicol y polialquilenglicol-ésteres se describen como miscibles en fluoroalcanos que contienen uno o dos átomos de carbono y que están exentos de enlaces dobles.

30 Como consecuencia, los fluidos basados en fluorocarbonos han encontrado un uso generalizado en la industria para aplicaciones de sistemas de refrigeración, que incluyen sistemas de acondicionamiento de aire y asimismo en aplicaciones de bomba de calor, todos los cuales implican refrigeración por compresión. La refrigeración por conversión implica generalmente el cambio del fluido refrigerante de la fase líquida a la fase vapor por adsorción de calor a una presión relativamente baja y luego de la fase vapor a la fase líquida por sustracción de calor a una presión elevada.

35 Mientras que el propósito primario de la refrigeración es sustraer energía a baja temperatura, el propósito primario de una bomba de calor es aportar energía a temperatura más alta. Las bombas de calor se consideran sistemas de ciclo inverso debido a que para el calentamiento, la operación del condensador se intercambia con la del evaporador de refrigeración.

40 La técnica está buscando continuamente nuevos fluidos puros basados en fluorocarbonos e hidrofluorocarbonos que ofrezcan alternativas para aplicaciones de refrigeración y bomba de calor. Los Solicitantes han llegado a la conclusión de que materiales basados en fluoro-olefinas (fluoroalquenos) son particularmente interesantes debido a que poseen características que hacen de ellos sustitutos ambientalmente más seguros que los fluoroalcanos (HFC's) utilizados actualmente, que a pesar de ser seguros para la capa de ozono resultan sospechosos de causar calentamiento global.

45 La Solicitante ha llegado a reconocer también que los sustitutos de composiciones de refrigeración para HFC's poseen preferiblemente en muchos casos ciertas propiedades de comportamiento para ser considerados sustitutos aceptables, que incluyen características aceptables de refrigeración, estabilidad química, toxicidad baja, ininflamabilidad, compatibilidad con los lubricantes y eficiencia durante el uso. La última característica es importante en muchos sistemas de refrigeración, sistemas de acondicionamiento de aire y aplicaciones de bomba de calor, especialmente cuando una pérdida en el comportamiento termodinámico de refrigeración o eficiencia energética puede tener impactos ambientales secundarios por el uso incrementado de combustibles fósiles debido a una demanda incrementada de energía eléctrica. Adicionalmente, sería ventajoso que los sustitutos de las composiciones de refrigeración HFC no requieran cambios técnicos fundamentales de la tecnología convencional de compresión de vapores y los sistemas lubricantes utilizados actualmente con los líquidos de refrigeración HFC.

55 La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. A saber, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, con inclusión particularmente de las aplicaciones de transmisión de calor, utilizar com-

posiciones que sean ininflamables. Así, es frecuentemente ventajoso utilizar en tales composiciones compuestos que son ininflamables. Como se utiliza en esta memoria, el término "inflamable" hace referencia a compuestos o composiciones que se comprueba son inflamables de acuerdo con el estándar ASTM E-681, de fecha 2002, que se incorpora en esta memoria por referencia. Lamentablemente, muchos HFC's que podrían ser deseables por lo demás para ser utilizados en composiciones refrigerantes no son inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son ambos inflamables y por consiguiente no son viables para uso en muchas aplicaciones.

Fluoroalquenos superiores, es decir alquenos sustituidos con flúor que tienen al menos 5 átomos de carbono, han sido sugeridos para uso como refrigerantes. La Patente U.S. No. 4.788.352, de Smutny, está dirigida a la producción de compuestos fluorados C₅ a C₈ que tienen al menos cierto grado de insaturación. La patente de Smutny identifica tales olefinas superiores como compuestos conocidos que tienen utilidad como refrigerantes, plaguicidas, fluidos dieléctricos, fluidos de transmisión de calor, disolventes, y compuestos intermedios en diversas reacciones químicas.

Si bien las olefinas fluoradas descritas por Smutny pueden tener cierto nivel de eficacia en aplicaciones de transmisión de calor, se cree que dichos compuestos pueden presentar también ciertas desventajas. Por ejemplo, algunos de estos compuestos pueden tender a atacar algunos sustratos, particularmente los plásticos de uso general tales como resinas acrílicas y resinas ABS. Adicionalmente, los compuestos olefínicos superiores descritos por Smutny pueden ser también indeseables en ciertas aplicaciones debido al nivel potencial de toxicidad de dichos compuestos que puede presentarse como resultado de la actividad plaguicida indicada en Smutny. Asimismo, tales compuestos pueden tener un punto de ebullición que es demasiado alto para hacerlos útiles como refrigerantes en ciertas aplicaciones.

US-A-3723318 describe propelentes y refrigerantes para aerosoles basados en trifluoropropeno.

US-A-5714083 describe un fluido refrigerante que comprende (1) uno o más hidrocarburos C1-C6; (2) hexafluoropropileno (R-1216); y (3) un modificador de fricción constituido por un destilado nafténico ligero fuertemente hidrotratado.

EP-A-1191080 describe un refrigerante alternativo a los clorofluorocarbonos que comprende una mezcla de uno o más hexafluoropropilenos (R-1216), clorodifluorometano (R-22) y/u octafluoropropano (R-218) y uno o más hidrocarburos C1-C6.

US-A-6258292 describe un refrigerante alternativo a los clorofluorocarbonos y sus sustitutos tales como R-12 y R-134a y para R-22, que comprende una mezcla de uno o más hexafluoropropilenos (R-1216) y R-22.

US 5053155 describe una mezcla de 10% a 100% de 1,1,2,2-tetrafluoroetano con al menos uno de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y pentafluoroetano como refrigerante mezclado por un polialquilenglicol mono- o difuncional basado en al menos 80% de óxido de propileno y que tiene una viscosidad SUS a 100°F (37,8°C) de 100 a 1200 para uso en refrigeración por compresión.

EP-A-0582451 describe una composición de aceite de refrigeración para un refrigerante de fluoroalqueno, que comprende un aceite base compuesto principalmente por un compuesto que contiene oxígeno y, basado en el peso total de la composición, 0,005-5,0% en peso de un compuesto de boro como componente esencial.

EP-A-1167894 describe un método para proporcionar refrigeración, tal como para congelar alimentos, que utiliza un refrigerante multicomponente que comprende al menos un hidrocarburo y al menos un componente del grupo constituido por hidrocarburos, fluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, fluoroéteres y gases atmosféricos.

JP-4110388 describe un medio de transferencia de calor para bombas de calor y máquinas de calor, que comprende un compuesto orgánico representado por la fórmula molecular C₃H_mF_n, donde m está comprendida entre 1 y 5, n está comprendida entre 1 y 5 y m+n=6 y que tiene un doble enlace en la estructura molecular.

La Solicitante ha llegado así a la conclusión de una necesidad de composiciones, y particularmente composiciones de transferencia de fluidos que son potencialmente útiles en numerosas aplicaciones, que incluyen sistemas y métodos de calentamiento y refrigeración por compresión de vapores, al tiempo que evitan una o más de las desventajas arriba indicadas. Además, la Solicitante ha reconocido también que en muchas aplicaciones persiste la necesidad de líquidos de refrigeración basados en fluorocarbonos e hidrofluorocarbonos que son ambientalmente más seguros que los HFC's, poseen características similares o mejores con respecto a al menos ciertas propiedades de eficiencia termodinámica refrigerante, y son compatibles con los sistemas lubricantes existentes.

50 Sumario de la Invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se define en la reivindicación 1 una composición líquida para uso en un sistema de refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire o bomba de calor.

De acuerdo con aspectos adicionales de la presente invención se definen en las reivindicaciones 4-6, los usos de una composición líquida.

Descripción de la invención

Los lubricantes de esta invención son compuestos orgánicos que comprenden carbono, hidrógeno y oxígeno con una ratio de oxígeno respecto a carbono suficiente para proporcionar un grado de miscibilidad con el fluoroalqueno tal que cuando se añade hasta 5% en peso del lubricante al fluoroalqueno, la mixtura tiene una sola fase líquida.

- 5 Preferiblemente, la mixtura tiene una sola fase líquida cuando está presente en la mixtura hasta 20% en peso del lubricante. Muy preferiblemente, la mixtura es una sola fase líquida en todas proporciones de los componentes de la mixtura. Esta solubilidad o miscibilidad existe al menos a una temperatura que varía desde aproximadamente -40°C a 70°C, y de modo más preferible esencialmente en todo el intervalo de temperatura.

- 10 Como se utiliza en esta memoria, el término "sistema de refrigeración" se refiere a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de un sistema o aparato de este tipo, que emplea un líquido de refrigeración o refrigerante para producir enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, frigoríficos, sistemas de refrigeración para el transporte, sistemas de refrigeración comerciales, y análogos.

- 15 La presente invención emplea HFO-1234ze en lugar de los HFC's que, a pesar de ser seguros para la capa de ozono, son sospechosos de contribuir al calentamiento global.

En realizaciones preferidas, los lubricantes de esta invención tienen viscosidades que van desde aproximadamente 1 a 1000 mm²s⁻¹ (centistokes) a aproximadamente 37°C, de modo más preferible en el intervalo que va desde aproximadamente 10 a aproximadamente 200 mm²s⁻¹ (centistokes) a aproximadamente 37°C y de modo aún más preferible desde aproximadamente 30 a aproximadamente 150 mm²s⁻¹ (centistokes).

- 20 Además del refrigerante de HFO-1234ze y el lubricante de tipo éter vinílico, las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden incluir otros aditivos o materiales del tipo utilizado en composiciones de refrigeración, acondicionamiento de aire y bomba de calor para mejorar su eficiencia. Por ejemplo, las composiciones pueden incluir también aditivos de extrema presión y antidesgaste, mejoradores de la estabilidad a la oxidación y la estabilidad térmica, depresores del punto de fluidez crítica y el punto de floculación, agentes antiespumantes, otros lubricantes solubles en HFO's, y análogos. Ejemplos de tales aditivos se describen en la Patente U.S. No. 5.254.280.

- 30 Cualquiera de una extensa gama de métodos para introducción de las composiciones de refrigeración de la presente invención en un sistema de refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire o bomba de calor puede ser utilizado por la presente invención. Por ejemplo, un método comprende conectar un recipiente de refrigerante al lado de baja presión de un sistema de refrigeración y poner en marcha el compresor del sistema de refrigeración para introducir por aspiración la composición de refrigeración en el sistema. En tales realizaciones, el recipiente del refrigerante puede estar colocado sobre una balanza a fin de que la cantidad de composición de refrigeración que entra en el sistema pueda monitorizarse. Cuando se ha introducido en el sistema una cantidad deseada de la composición de refrigeración, se detiene la carga. Alternativamente, están disponibles en el comercio una extensa gama de instrumentos de carga, conocidos por los expertos en la técnica. De acuerdo con ello, a la vista de la descripción anterior, los expertos en la técnica podrán introducir fácilmente el refrigerante de HFO-1234ze y las composiciones de refrigeración de la presente invención en los sistemas de refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire y bomba de calor sin experimentación excesiva.

EJEMPLO DE REFERENCIA

- 40 El ejemplo de referencia siguiente se proporciona con el propósito de ilustrar la presente invención pero sin limitar el alcance de la misma.

- 45 El coeficiente de eficiencia (COP) es una medida aceptada universalmente de la eficiencia de los refrigerantes, especialmente útil en la representación de la eficiencia termodinámica relativa de un refrigerante en un ciclo específico de calentamiento o enfriamiento implica evaporación o condensación del refrigerante. En la ingeniería de la refrigeración, este término expresa la ratio de refrigeración útil a la energía aplicada por el compresor en la compresión del vapor. La capacidad de un refrigerante representa la eficiencia volumétrica del refrigerante y proporciona cierta medida de la capacidad de un compresor para bombear cantidades de calor para un caudal volumétrico dado de refrigerante. Dicho de otro modo, dado un compresor específico, un refrigerante con una mayor capacidad suministrará más energía de refrigeración o calentamiento. Un medio para estimar el COP de un refrigerante en condiciones de operación específicas consiste en partir de las propiedades termodinámicas del refrigerante utilizando técnicas de análisis de ciclos de refrigeración estándar (véase por ejemplo, R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANT HANDBOOK, capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).

- 50 Se proporciona un sistema de ciclo de refrigeración/acondicionamiento de aire en el que la temperatura del condensador es aproximadamente 150°F y la temperatura del evaporador es aproximadamente -37°C (-35°F) bajo compresión nominalmente isentrópica con una temperatura de entrada en el compresor de aproximadamente 10°C (50°F). Se determina el COP para varias composiciones de la presente invención a lo largo de una gama de temperaturas del condensador y el evaporador y se consigna en la Tabla I a continuación, basada en HFC-

ES 2 546 024 T3

134a que tiene un valor COP de 1,00, un valor de capacidad de 1,00 y una temperatura de descarga de 79,4°C (175°F).

TABLA I

COMPOSICIÓN REFRIGERANTE	COP Relativo	CAPACIDAD Relativa	TEMPERATURA DE DESCARGA en °C (°F)
<u>HFO 1225ye</u>	<u>1,02</u>	<u>0,76</u>	<u>70 (158)</u>
<u>H FO trans-1234ze</u>	<u>1,04</u>	<u>0,70</u>	<u>73,9 (165)</u>
<u>HFO cis-1234ze</u>	<u>1,13</u>	<u>0,36</u>	<u>68,3 (155)</u>
<u>HFO 1234yf</u>	<u>0,98</u>	<u>1,10</u>	<u>75,6 (168)</u>

5 Este ejemplo muestra que algunos de los compuestos preferidos para uso con las presentes composiciones tienen cada uno una eficiencia energética mejor que HFC-134a (1,02, 1,04 y 1,13 comparada con 1,00) y el compresor que utiliza las presentes composiciones refrigerantes producirá temperaturas de descarga de 70°C (158°F), 73,9°C (165°F) y 68,3°C (155°F) comparadas con 79,4°C (175°F), lo cual es ventajoso dado que dicho resultado conducirá probablemente a problemas de mantenimiento reducidos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida para uso en un sistema de refrigeración por compresión, acondicionamiento de aire o bomba de calor que comprende:
 - (A) 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y
 - 5 (B) un lubricante orgánico que comprende carbono, hidrógeno y oxígeno y que tiene una ratio de oxígeno respecto a carbono eficaz para proporcionar un grado de miscibilidad con dicho HFO-1234ze tal que cuando se añade hasta un 5% en peso de lubricante a dicho HFO-1234ze, la mixtura tiene una sola fase líquida al menos a una temperatura en el intervalo que va desde -40 °C a +70 °C, donde dicho lubricante es un éter vinílico.
- 10 2. Una composición como se define en la reivindicación 1, en donde dicho lubricante tiene una viscosidad comprendida en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000 mm²s⁻¹ (centistokes) a 37°C.
3. Una composición como se define en la reivindicación 2, en donde dicho lubricante tiene una viscosidad comprendida en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 150 mm²s⁻¹ (centistokes) a 37°C
- 15 4. Uso de un sistema de refrigeración de una composición líquida como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sistema de refrigeración se selecciona entre acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, frigoríficos, sistemas de refrigeración para el transporte y sistemas de refrigeración comerciales.
5. Uso de una composición líquida como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en un método para producir refrigeración.
- 20 6. Uso de una composición líquida como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en un método para producir calentamiento.