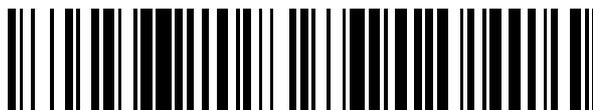


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 391**

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 09772676 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016 EP 2283101**

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

30 Prioridad:

**11.06.2008 FR 0853859**

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

**12.04.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RACHED, WISSAM**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 566 391 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).

## DESCRIPCION

Composiciones a base de hidrofluoroolefinas

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

- 5 Los problemas ocasionados por las sustancias que reducen la capa de ozono atmosférica (ODP: potencial de agotamiento del ozono por sus siglas en inglés) han sido tratados en Montreal donde se ha firmado el protocolo que impone la reducción de la producción y de la utilización de los clorofluorocarbonos (CFC). Este protocolo ha sido el objeto de enmiendas que han impuesto el abandono de los CFC y extendido la reglamentación a otros productos, entre 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 así es como se han comercializado los hidrofluorocarbonos (HFC).
- Los (hidro)clorofluorocarbonos utilizados como agentes de expansión o disolventes, de igual modo, han sido sustituidos 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 de clorofluorocarbono (CFC-12) al de hidrofluorocarbono (1,1,1,2-tetrafluoroetano: HFC-134a), menos nocivo para la capa de ozono. Sin embargo, respecto a los objetivos fijados por el protocolo de Kyoto, el HFC-134a (GWP= 1300) se considera como que tiene un poder de calentamiento elevado. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica por un criterio, el GWP (potencial de calentamiento global por sus siglas en inglés) que resume el poder de calentamiento tomando un valor de referencia de 1 para el dióxido de carbono.
- 20 El dióxido de carbono siendo no tóxico, no inflamable y teniendo un muy bajo GWP, ha sido propuesto como un fluido refrigerante de los sistemas de climatización reemplazando el HFC-134a. Sin embargo, el empleo de dióxido de carbono presenta varios inconvenientes, principalmente ligados a la presión muy elevada de su uso como fluido refrigerante en los aparatos y tecnologías existentes.
- 25 El documento WO2004/037913 divulga la utilización de composiciones que comprenden al menos un fluoroalqueno que tiene tres o cuatro átomos de carbono, principalmente el pentafluoropropeno y el tetrafluoropropeno, teniendo preferiblemente un GWP como máximo de 150, como fluidos de transferencia de calor.
- El documento WO 2005/105947 muestra la adición al tetrafluoropropeno, preferiblemente el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, de un coagente de expansión tal como el difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano, difluoroetano, heptafluoropropano, hexafluoropropano, pentafluoropropano, pentafluorobutano, agua y dióxido de carbono.
- 30 El documento WO 2006/094303 divulga composiciones binarias del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) con difluorometano (HFC-32), y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno con 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a).
- Se han divulgado en este documento mezclas cuaternarias que comprenden 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (1225ye) en combinación con difluorometano, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y HFC-134a. Sin embargo el 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno es tóxico.
- 35 De igual modo, se han divulgado mezclas cuaternarias que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en combinación con yodotrifluorometano (CF<sub>3</sub>I), HFC-32 y HFC-134a en el documento WO 2006/094303. Sin embargo, el CF<sub>3</sub>I posee un ODP no nulo y causa problemas de estabilidad y de corrosión.
- 40 El documento WO 2008/009922 divulga composiciones cuaternarias que contienen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, HFC-134a, HFC-32 y el isómero Z del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.
- El documento DE 20 2007 008291 describe una composición constituida de 1 a 9 parte(s) de HFC-32, de 4 a 8 partes de HFC-134a, de 4 a 52 partes de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 39 a 78 partes del isómero E- del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.
- 45 El demandante ha puesto a punto ahora composiciones que contienen hidrofluoropropenos que no presentan los inconvenientes citados anteriormente y que tienen a la vez un ODP nulo y un GWP inferior al de los fluidos de transferencia de calor existentes como el R404A (mezcla ternaria del pentafluoroetano (44% en peso), trifluoroetano (52% en peso) y HFC-134a (4% en peso)) y R407C (mezcla ternaria de HFC-134a (52% en peso), HFC-125 (25% en peso) y HFC-32 (23% en peso)).
- 50 Las composiciones según la presente invención se caracterizan porque contienen esencialmente de 5 a 65% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, de 5 a 70% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso de HFC-134a y de 25 a 42% en peso de HFC-32.

Según un modo preferido de la invención, las composiciones comprenden de 25 a 42% en peso de HFC-32, de 30 a 55% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 20 a 35% en peso de HFC-134a.

Las composiciones que comprenden 40% en peso de HFC-32, 10% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 50% en peso de HFC-134a son particularmente interesantes.

- 5 Son igualmente interesantes, las composiciones que comprenden 40% en peso de HFC-32, 40% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 20% en peso de HFC-134a.

De un modo ventajoso, las composiciones según la presente invención contienen esencialmente 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, HFC-134a y HFC-32, como hidrofluorocarbonos (saturados o insaturados).

- 10 Las composiciones según la presente invención pueden utilizarse como fluidos de transferencia de calor, preferiblemente en los sistemas a compresión. Convienen particularmente para la refrigeración, preferiblemente reemplazando R-404 A y HCFC-22 (clorodifluorometano).

Las composiciones según la presente invención convienen igualmente para los sistemas a compresión de aire acondicionado y de calefacción, principalmente las bombas de calor, preferiblemente reemplazando R407C y del HFC-134a.

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

- 20 Como estabilizantes, se pueden citar principalmente el nitrometano, ácido ascórbico, ácido tereftálico, azoles tales como toluentriazol o benzotriazol, compuestos fenólicos como el tocoferol, hidroquinona, t-butil-hidroquinona, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, epóxidos (alquil eventualmente fluorado o perfluorado o alqueniil o aromático) como los n-butil-glicidil-éter, hexanediol-diglicidil-éter, alil-glicidil-éter, butilfenilglicidil-éter, fosfitos, fosfatos, fosfonatos, tioles y lactonas.

Las composiciones según la presente invención pueden comprender lubricantes como aceite mineral, alquilbenceno, polialquilen-glicol y polivinil-éter.

- 25 Las composiciones según la presente invención son además utilizables como agentes de expansión, aerosoles y disolventes.

**Parte experimental**

Los resultados de las composiciones según la invención en refrigeración vienen dados en la Tabla 1. Los valores de los constituyentes (1234yf/32/134a) para cada composición vienen dados en porcentaje en peso.

- 30 Los parámetros tal como el coeficiente de rendimiento (COP por sus siglas en inglés), la capacidad volumétrica (capacidad) y la alta presión (Cond P) son determinantes, cuando se trata de un reemplazamiento con equipos existentes. Para el R404A la presión nominal de funcionamiento es de 1829 kPa, la capacidad es de 1471 kJ/m<sup>3</sup> y el COP es de 1,8 en condiciones de funcionamiento siguientes:

Temperatura de evaporación : -20°C

Temperatura de condensación : 40°C

- 35 Temperatura de entrada del compresor : -5°C

Temperatura del líquido subenfriado : 35°C

Rendimiento isentrópico del compresor : 70%

Evap P: presión en el evaporador

Cond P: presión en el condensador

- 40 Tasa: la tasa de compresión

T salida comp: temperatura en la salida del compresor

COP: coeficiente de rendimiento y se define cuando se trata de la refrigeración como la relación entre la potencia fría útil proporcionada por el sistema y la potencia aportada o consumida por el sistema.

- 45 Las composiciones según la presente invención en las mismas condiciones de funcionamiento que el R404A tienen una capacidad volumétrica y un COP equivalentes o incluso superiores a los valores obtenidos por el R404A.

Tabla 1

## ES 2 566 391 T3

Composiciones			evap P (kpa)	cond P (kpa)	Tasa (p/p)	T Salida comp	Capacidad (kJ/m3)	COP
R404A			300	1829,00	6,10	76	1471	1,8
1234yf	134a	32						
10	50	40	226	1847	8,17	119	1426	1,9
20	40	40	236	1894	8,02	117	1457	1,8
30	30	40	247	1940	7,87	115	1490	1,8
40	20	40	257	1984	7,72	113	1522	1,8

Los resultados de las composiciones según la presente invención en las condiciones de funcionamiento de la bomba de calor y climatización vienen dados en la Tabla 2. Los valores de los constituyentes (1234yf/32/134a) para cada composición vienen dados en porcentaje en peso.

- 5 Para el R407C, la presión nominal de funcionamiento es de 3442 kPa, la capacidad volumétrica es de 1461 kJ/m<sup>3</sup> y el COP es de 2,1 en las condiciones de funcionamientos siguientes:

Temperatura de evaporación : -5°C

Temperatura de condensación : 70°C

Temperatura de entrada del compresor : 5°C

- 10 Temperatura del líquido subenfriado : 65°C

Rendimiento isentrópico del compresor : 70%

Evap P: presión en el evaporador

Cond P: presión en el condensador

Tasa: la tasa de compresión

- 15 T salida comp: temperatura en la salida del compresor

COP: coeficiente de rendimiento y se define, cuando se trata de una bomba de calor, como la relación entre la potencia fría útil proporcionada por el sistema y la potencia aportada o consumida por el sistema.

- 20 En las mismas condiciones, las composiciones según la presente invención proporcionan una capacidad superior a la capacidad del R407C y permiten la utilización de las instalaciones de tamaño inferior, la reducción de la cantidad del fluido a usar y también la reducción del coste de la instalación.

Tabla 2

Composiciones			evap P (kpa)	cond P (kpa)	Tasa (p/p)	T Salida comp	Capacidad (kJ/m3)	COP
R407C			385,68	3442	8,93	126,60	1461	2,1
1234yf	134a	32						
60	0	40	478	3971	8	133	1503	1,9
10	50	40	408,43	3635	8,90	141,28	1671	2,2

# ES 2 566 391 T3

20	40	40	424,91	3704	8,72	139,08	1655	2,1
30	30	40	441,27	3771	8,55	137,06	1635	2,1
40	20	40	456,56	3838	8,41	135,37	1607	2,1

**REIVINDICACIONES**

1. Composiciones que contienen esencialmente de 5 a 65% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, de 5 a 70% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso de HFC-134a y de 25 a 42% en peso de HFC-32.
- 5 2. Composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas porque comprenden de 25 a 42% en peso de HFC-32, de 30 a 55% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 20 a 35% en peso de HFC-134a.
3. Composiciones según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende 40% en peso de HFC-32, 10% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 50% en peso de HFC-134a.
- 10 4. Composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque comprenden de 40% en peso de HFC-32, 40% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 20% en peso de HFC-134a.
5. Fluidos de transferencia de calor que comprenden las composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
6. Fluidos de transferencia de calor según la reivindicación 5, caracterizados porque se utilizan en refrigeración reemplazando R404A y HCFC22.
- 15 7. Fluidos de transferencia de calor según la reivindicación 5, caracterizados porque se utilizan en los sistemas de compresión para el aire acondicionado y la calefacción.
8. Agentes de expansión que comprenden las composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
9. Disolventes que comprenden las composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
10. Aerosoles que comprenden las composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 20 11. Utilización de una composición que comprende de 5 a 65% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, de 5 a 70% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso de HFC-134a y de 25 a 42% en peso de HFC-32 como fluido de transferencia de calor en refrigeración reemplazando R404A y HCFC22.