

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 969**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)
C10M 105/38 (2006.01)
C10M 107/24 (2006.01)
C10M 107/34 (2006.01)
F25B 1/00 (2006.01)
C10N 40/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2010** **PCT/JP2010/053108**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2010** **WO10098451**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2010** **E 10746330 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017** **EP 2402412**

54 Título: **Composición refrigerante que contiene un hidrofluoropropeno con bajo potencial de calentamiento global**

30 Prioridad:

26.02.2009 JP 2009044929

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2017

73 Titular/es:

DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-
chome
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8323, JP

72 Inventor/es:

TSUCHIYA, TATSUMI;
SHIBANUMA, TAKASHI;
YAMADA, YASUFU y
ARIMOTO, HITOMI

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 621 969 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 contiene un hidrofluoropropeno con bajo potencial de calentamiento global

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición refrigerante estabilizada que contiene un hidrofluoropropeno con un bajo potencial de calentamiento global, tal como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

10 **Técnica anterior**

Los clorofluorohidrocarburos (CFC) e hidroclorofluorocarbonos (HCFC) se han usado como refrigerantes en sistemas de refrigeración y como medio de calentamiento en bombas de calor. El clorofluorocarbono (CFC) y el hidroclorofluorocarbono (HCFC) solos, o como composiciones azeotrópicas o mezclas de los mismos, etc., se denominan colectivamente freón o freones. En los últimos años, se ha indicado que los freones liberados a la atmósfera reducen la capa de ozono, produciendo de ese modo una influencia adversa grave sobre el ecosistema, incluyendo los seres humanos sobre la Tierra. Por consiguiente, el uso y la producción de clorofluorocarbonos que plantean un alto riesgo de reducción de la capa de ozono se han restringido según acuerdos internacionales.

Más específicamente, el diclorodifluorometano (CFC-12), usado principalmente como un refrigerante para refrigeradores domésticos, acondicionadores de aire de automóviles, turbo-congeladores, y congeladores tipo contenedor, se ha reemplazado por 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) de conformidad con los reglamentos mencionados anteriormente.

Sin embargo, se han implementado reglamentos más estrictos. Por ejemplo, en la UE se anunciaron en junio de 2006, dos reglamentos, "Regulation on Certain Fluorinated Greenhouse Gases" y "Directive Relating to Emissions of F-Gas from Air Conditioning Systems Fitted to Cars" (regulaciones de gas F). Según estos reglamentos, los acondicionadores de aire de automóviles instalados en nuevos modelos de vehículos vendidos en el mercado tras 2011, y los de todos los vehículos vendidos tras 2017 deben estar configurados para usar un refrigerante que tenga un GWP de no más de 150. Puesto que el HFC-134a usado actualmente en vehículos tiene un GWP de 1.300, se han propuesto CO₂, etc., como sustitutos potenciales para el HFC-134a. Sin embargo, una sustitución de este tipo conlleva diversos problemas, tales como modificación de equipo requerida y capacidad de refrigeración insuficiente a altas temperaturas debido a que el CO₂ es un fluido crítico. Además, isobutano (i-C₄H₁₀), etc., que se han usado como refrigerantes para determinados tipos de refrigeradores eléctricos, no se han usado como sustitutos en todos los campos técnicos debido a su capacidad de combustión muy alta.

En vista del problema anterior, existe el deseo de desarrollar un refrigerante con bajo GWP, que logre un rendimiento equivalente a o mejor que el HFC-134a en lo que se refiere a la eficacia energética, las características del refrigerante (por ejemplo, capacidad de refrigeración, punto de ebullición y presión), etc., en la evaluación de LCCP (Life Cycle Climate Performance); y que no requiera o que sólo requiera una ligera modificación del equipo.

A este respecto, hidrofluoropropenos tales como 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (HFO-1225ye) y 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) se conocen como compuestos de bajo GWP que tienen un enlace insaturado en la molécula. Se espera que estos compuestos, que tienen un GWP menor que los compuestos de HFC saturados, sean menos estables en la atmósfera que los compuestos de HFC saturados.

Los presentes inventores evaluaron la estabilidad de tales hidrofluoropropenos, y encontraron problemas de estabilidad relacionados con los hidrofluoropropenos en presencia de aire (oxígeno). Más específicamente, los resultados de la evaluación confirmaron que se producía degradación oxidativa progresiva incluso en el intervalo de temperatura al que las composiciones refrigerantes pueden exponerse durante el uso real, formando por tanto ácidos tales como CF₃COOH y HF. Por tanto, se espera que se produzcan problemas tales como corrosión del sistema, reducción de la capacidad de refrigeración, bloqueo de capilares, etc.

En general, en los acondicionadores de aire móviles o dispositivos similares en los que se carga un refrigerante en la fábrica bajo la gestión de construcción, hay poca posibilidad de que se produzca un problema de atrapamiento de aire (oxígeno). Sin embargo, se requiere que los acondicionadores de aire estacionarios o dispositivos similares se carguen con un refrigerante *in situ*. La carga del refrigerante se basa en la capacidad de gestión del contratista. Por tanto, se ha considerado que el aire (oxígeno) atrapado constituye una causa principal de fallos y problemas, tales como reducción de la capacidad de refrigeración.

En los refrigerantes de HFC convencionales, la sustitución de tales refrigerantes puede resolver un problema de este tipo. Sin embargo, en los refrigerantes que contienen hidrofluoropropeno, la degradación oxidativa de tales refrigerantes genera una gran cantidad de ácido, que puede corroer las partes metálicas del sistema, etc., y por tanto, se necesita la sustitución del equipo. Por consiguiente, pueden producirse problemas en la instalación, el mantenimiento, etc., con el uso de refrigerantes que contienen hidrofluoropropeno. Por tanto, para usar un hidrofluoropropeno como un componente de composiciones refrigerantes, es necesaria una técnica para potenciar la

estabilidad de las composiciones refrigerantes en presencia de aire (oxígeno).

Por ejemplo, como técnica de estabilización, el documento WO 2008/027511 divulga que se añade un estabilizador tal como un compuesto fenólico, tiofosfato, benzoquinona o un aril alquil éter a una fluoroolefina.

El documento EP-A-2 309 205, presentado el 27 de abril de 2009 y que reivindica prioridad de 30 de abril de 2018, divulga un circuito de refrigeración que usa R1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) como refrigerante en el que se proporciona como aditivo un agente de captura de radicales o un inhibidor de polimerización. Como una realización específica del mismo se divulga fenotiazina.

El documento WO 2008/061079 se refiere a composiciones de transferencia de calor, particularmente refrigerantes de automóviles, que comprenden un hidrofluoroalqueno, un yodocarbono, un lubricante y un estabilizador de metal. Este último puede seleccionarse de una amplia variedad de alternativas incluyendo ditiocarbamatos, compuestos de azol, compuestos de fenol, epóxidos, fosfitos y fosfatos.

Sumario de la invención

Problema técnico

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición refrigerante estabilizada que contiene un hidrofluoropropeno con un bajo potencial de calentamiento global (GWP), siendo capaz la composición refrigerante de mantener un estado estable durante un largo periodo de tiempo, incluso en presencia de aire (oxígeno).

Solución al problema

Para lograr los objetos anteriores, los presentes inventores llevaron a cabo una amplia investigación. Como resultado, los inventores encontraron que una composición refrigerante que comprende al menos un hidrofluoropropeno y al menos un estabilizador (un antioxidante) seleccionado de fenotiazinas y ftalatos puede permanecer estable incluso en presencia de aire (oxígeno) durante un largo periodo de tiempo. Una composición refrigerante de este tipo puede mantener un estado estable a lo largo de un largo periodo de tiempo, incluso cuando se carga con aire (oxígeno) atrapado en acondicionadores de aire estacionarios, tales como acondicionadores de aire domésticos.

Un mecanismo principal de descomposición de refrigerantes de HFC convencionales que no contienen enlaces insaturados es la reducción de un átomo de halógeno. Se evalúa la estabilidad duradera de tales refrigerantes, por ejemplo, mediante pruebas que tienen en cuenta factores que promueven la descomposición, tales como temperatura, metal (catalizador), contenido en agua y aire. Por otra parte, se evalúa la estabilidad de los hidrofluoropropenos, por ejemplo, en el documento WO 2008/027511, mediante un método de prueba que comprende calentar una mezcla de un lubricante y un refrigerante (HFO-1225ye) en presencia de aire y un catalizador metálico (Fe, Cu o Al) a 175°C durante 2 semanas, y luego evaluar el aspecto de la mezcla. Es decir, la estabilidad de los hidrofluoropropenos se evalúa mediante la misma prueba de estabilidad térmica acelerada que para los refrigerantes convencionales (refrigerantes de HFC).

Sin embargo, este método sólo puede evaluar el aspecto de una mezcla de este tipo en una fase líquida (grado de coloración; clasificación). No se ha realizado una evaluación suficiente de refrigerantes que contienen un hidrofluoropropano en lo que se refiere a la generación de ácidos que producen corrosión en el sistema y baja capacidad de refrigeración.

Los inventores de la presente invención revelaron que la reacción de oxidación entre un enlace insaturado de un hidrofluoropropeno y oxígeno es un mecanismo primario de descomposición de un refrigerante que contiene hidrofluoropropeno, y la reacción de oxidación genera ácidos tales como CF_3COOH y HF, que constituyen una causa principal de los problemas mencionados anteriormente. Los presentes inventores establecieron, por tanto, un método para evaluar la generación de ácidos. Más específicamente, el método comprende tratar con calor una composición refrigerante que contiene hidrofluoropropeno a una temperatura predeterminada durante un tiempo predeterminado, y luego evaluar el contenido en ácido de la composición refrigerante tratada con calor, o el índice de acidez total del lubricante que puede estar contenido en la composición refrigerante tratada con calor. Este método permite una evaluación más práctica de la estabilidad térmica del hidrofluoropropeno.

La presente invención se ha llevado a cabo como resultado de investigación adicional basada en el hallazgo anterior.

Por tanto, la presente invención proporciona composición refrigerante que comprende

(i) un hidrofluoropropeno y

(ii) como un estabilizador, al menos un compuesto seleccionado de fenotiazinas y ftalatos,

con la condición de que se excluyan composiciones refrigerantes de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y fenotiazina.

Adicionalmente, la invención proporciona el uso de la presente composición refrigerante para al menos uno seleccionado de sistemas de refrigeración, refrigeradores, acondicionadores de aire móviles, enfriadores (dispositivos de enfriamiento), congeladores tipo contenedor, acondicionadores de aire domésticos, acondicionadores de aire para uso empresarial, y bombas de calor por compresión de vapor tales como sistemas de suministro de agua caliente.

Además, la invención proporciona un método para estabilizar una composición refrigerante que comprende un hidrofluoropropeno, que comprende añadir a la composición refrigerante al menos un estabilizador seleccionado de fenotiazinas y ftalatos (con la condición de que se excluyan composiciones refrigerantes de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y fenotiazina).

Realizaciones preferidas de la invención son tal como se definen en las reivindicaciones dependientes adjuntas y/o en la siguiente descripción detallada.

Efectos ventajosos de la invención

La composición refrigerante de la presente invención está libre de cloro y libre de bromo; por tanto, la composición no presenta riesgo de reducir la capa de ozono cuando se libera a la atmósfera. Además, la composición refrigerante de la invención tiene un bajo potencial de calentamiento global, y su estabilidad en presencia de aire (oxígeno) es equivalente a la de refrigerantes de HFC conocidos. Además, la composición refrigerante de la invención muestra durabilidad suficiente, incluso cuando se usa para sistemas de refrigeración estacionarios.

Una característica de la composición refrigerante de la presente invención es que la composición comprende un hidrofluoropropeno y un estabilizador, y que el estabilizador es al menos un miembro seleccionado de fenotiazinas y ftalatos.

Ejemplos de hidrofluoropropenos que pueden usarse como refrigerantes incluyen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), (Z- o E-)1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), (Z- o E-)1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), (Z- o E-)1,1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc), (Z- o E-)3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), y similares. Tales hidrofluoropropenos pueden usarse individualmente, o en una mezcla de dos o más.

La composición refrigerante de la presente invención puede contener un refrigerante de HFC conocido, además de un hidrofluoropropeno tal como se mencionó anteriormente.

El contenido en refrigerante de HFC es del 50% en peso o menos, preferiblemente del 30% en peso o menos, y más preferiblemente del 20% en peso o menos, basado en el peso total de la composición refrigerante.

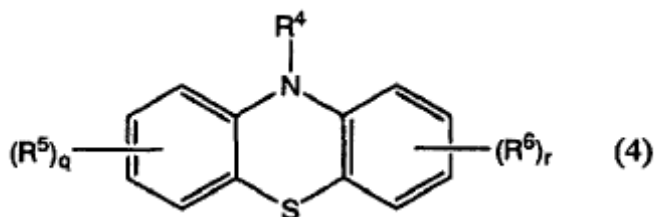
La composición refrigerante de la presente invención puede contener, además de un hidrofluoropropeno de este tipo, un lubricante según el propósito de uso. El lubricante puede ser un lubricante conocido. Ejemplos de los mismos incluyen poli(oxi)alquilenglicoles, polivinil éteres; polifenil éteres, poli(oxi)alquilenglicoles, copolímeros de un poli(oxi)alquilenglicol monoéter y un polivinil éter; ésteres de poliol, policarbonatos, silicona, polisiloxano, perfluoro éteres, aceites minerales, polímeros de olefina, alquildifenilalcanos, alquilnaftalenos, alquilbencenos, y similares. Entre tales lubricantes, es particularmente preferible al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en poli(oxi)alquilenglicoles, polivinil éteres y ésteres de poliol.

Tales lubricantes pueden usarse individualmente, o en una mezcla de dos o más. El lubricante tiene una viscosidad cinemática a 40°C de preferiblemente 5-400 cSt, y más preferiblemente de 30-400 cSt. La viscosidad cinemática tal como se usa en el presente documento se refiere a un valor determinado mediante un viscosímetro capilar entre los viscosímetros definidos en la norma JIS Z 8803 (un método de medición de la viscosidad de un líquido).

Cuando se usa un lubricante, la cantidad del refrigerante que contiene hidrofluoropropeno es normalmente de 16-50 pbw (partes en peso), por 10 pbw del lubricante. Sin embargo, la cantidad del refrigerante que contiene hidrofluoropropeno no está particularmente limitada a este intervalo, y puede variar dependiendo de las especificaciones del tanque de aceite del sistema de refrigeración.

Para conferir estabilidad frente al oxígeno a un refrigerante que contiene hidrofluoropropeno, la composición refrigerante de la presente invención contiene al menos un estabilizador (antioxidante) seleccionado de fenotiazinas y ftalatos.

Ejemplos de fenotiazinas incluyen compuestos de fenotiazina representados por la fórmula (4):



(en la que R^4 es H o alquilo, los grupos representados por R^5 o los grupos representados por R^6 pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa H o alquilo, q y r pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa un número entero de 1-4).

Ejemplos de grupos alquilo representados por R^4 incluyen grupos alquilo C_{1-10} lineales, ramificados o cíclicos. Ejemplos específicos de los mismos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo. Son preferibles metilo, etilo, isopropilo y terc-butilo. R^4 es preferiblemente H.

Los grupos alquilo representados por R^5 y R^6 pueden seleccionarse de manera adecuada de los representados por R^4 . Preferiblemente, tanto R^5 como R^6 son H.

Preferiblemente q y r son 0, 1 ó 2, y más preferiblemente 0. Cuando q es un número entero de 2-4, los grupos representados por R^5 pueden ser iguales o diferentes. Cuando r es un número entero de 2-4, los grupos representados por R^6 pueden ser iguales o diferentes. R^5 y R^6 pueden unirse a cualquier posición en el anillo.

Un ejemplo preferible de fenotiazinas es la fenotiazina.

Ejemplos de ftalatos incluyen mono- o di-sales de metales alcalinos de ácido ftálico. Son preferibles las monosales de metales alcalinos de ácido ftálico. Ejemplos específicos de los mismos incluyen hidrogenoftalato de potasio e hidrogenoftalato de sodio. Es preferible el hidrogenoftalato de potasio.

La cantidad del estabilizador es normalmente de 0,1-5,0 pbw, y preferiblemente de 0,3-3,0 pbw, por 100 pbw de hidrofluoropropeno.

Un contenido en estabilizador excesivamente bajo en relación con el hidrofluoropropeno hace que no proporcione sus efectos suficientes, mientras que un contenido en estabilizador excesivamente alto produce formación de residuos y es indeseable desde el punto de vista económico. Por consiguiente, es preferible el uso del estabilizador en una cantidad dentro del intervalo mencionado anteriormente.

Cuando el estabilizador es escasamente soluble en el lubricante puede añadirse un disolvente adecuado, en tanto que no afecte adversamente a la estabilidad del hidrofluoropropeno frente al oxígeno. Los ejemplos de disolventes que pueden usarse incluyen compuestos de glima. Es preferible diglima. La cantidad del disolvente usado es del 30% en peso o menos, preferiblemente del 15-25% en peso, y más preferiblemente del 15-20% en peso, basado en el peso total del estabilizador.

El estabilizador usado en la presente invención muestra un efecto de estabilización extremadamente alto (antioxidación), en comparación con los estabilizadores facilitados a modo de ejemplo en el documento WO 2008/027511 (véanse los ejemplos y los ejemplos comparativos).

Esto se debe a que el método de evaluación de la estabilidad divulgado en el documento WO 2008/027511 sólo evalúa el aspecto (grado de coloración; clasificación) de la mezcla en fase líquida; y no puede evaluar la generación de ácidos que constituye una causa principal de corrosión en el sistema, ni la reducción de la capacidad de refrigeración.

En contraposición, el método de evaluación de la estabilidad según la presente invención comprende tratar con calor una composición refrigerante en presencia o ausencia de oxígeno en un recipiente hermético, y entonces analizar el contenido en ácido de la composición refrigerante tratada con calor. Cuando la composición refrigerante contiene un lubricante, el método de la presente invención comprende además analizar el índice de acidez total del lubricante contenido en la composición refrigerante tratada con calor.

El efecto del estabilizador y el nivel de efecto pueden evaluarse de manera fiable comparando los resultados del análisis obtenidos en ausencia de oxígeno (confirmando la no generación de ácido en ausencia de oxígeno) con los obtenidos en presencia de oxígeno.

Ejemplos de recipientes herméticos que pueden usarse incluyen tubos sellados (por ejemplo, tubos de vidrio Pyrex (marca registrada) sellados). El método de evaluación según la presente invención corresponde a las denominadas

pruebas aceleradas. Por consiguiente, la temperatura de calentamiento puede seleccionarse, por ejemplo, del intervalo de 90-200°C. El tiempo de tratamiento con calor puede seleccionarse del intervalo de 72-720 horas. El análisis del contenido en ácido de la composición refrigerante tratada con calor, y el análisis del índice de acidez total del lubricante contenido en la composición refrigerante que contiene aceite pueden realizarse mediante los métodos descritos en los ejemplos a continuación.

El método de evaluación según la presente invención puede evaluar de manera apropiada la generación de ácidos producidos por la reacción de oxidación, tal como CF_3COOH y HF , que constituyen una causa principal de corrosión en el sistema y la reducción de la capacidad de refrigeración. Por consiguiente, el método de evaluación de la invención permite un examen más práctico de los estabilizadores.

Cuando se requiere alta estabilidad térmica, puede usarse conjuntamente un estabilizador térmico para lubricantes, o refrigerantes de HFC usados en sistemas refrigerantes de HFC convencionales, tal como se divulga, por ejemplo, en las publicaciones de patente japonesa no examinadas nº 2000-178543 y 2008-308610, y en la patente japonesa nº 2863159.

Ejemplos de un estabilizador térmico de este tipo incluyen (i) nitrocompuestos alifáticos tales como nitrometano, nitroetano y nitropropano; nitrocompuestos aromáticos tales como nitrobenceno y nitroestireno; compuestos grasos insaturados aromáticos tales como p-isopropeniltolueno y diisopropenilbenceno; (ii) fenoles tales como 2,6-di-t-butil-p-cresol; resinas epoxídicas tales como óxido de 1,2-butileno; y aminas tales como fenil- α -naftilamina.

El estabilizador térmico puede ser uno o más compuestos seleccionados de los compuestos anteriores (i) y (ii). En este caso, pueden seleccionarse dos o más compuestos de cualquiera de los compuestos (i) o (ii).

La cantidad del estabilizador térmico puede variar dependiendo del tipo de estabilizador térmico usado, en tanto que se seleccione dentro de un intervalo en el que el rendimiento de refrigerante no resulte afectado adversamente. La composición refrigerante normalmente contiene el estabilizador térmico en una cantidad del 0,1-5% en peso, y más preferiblemente del 0,3-0,3% en peso.

La composición refrigerante de la presente invención puede usarse de la misma manera que los freones convencionales para diversos propósitos, tales como refrigerantes, medios de transferencia de calor, fluidos de trabajo y agentes espumantes. Por ejemplo, la composición refrigerante de la invención pueden usarse para congeladores, refrigeradores, acondicionadores de aire móviles, enfriadores (dispositivos de enfriamiento), congeladores tipo contenedor, acondicionadores de aire domésticos, acondicionadores de aire para uso empresarial, sistemas de suministro de agua caliente, y bombas de calor por compresión de vapor similares, y otras máquinas de diversas de baja temperatura. La composición refrigerante de la invención es particularmente útil para acondicionadores de aire estacionarios, etc., que se requiere que se carguen con un refrigerante *in situ*, dando como resultado, por tanto, alta posibilidad de oxígeno atrapado.

Ejemplos

La presente invención se describe a continuación en más detalle con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplos 1-13 y ejemplos comparativos 1-24 (EC-1 a EC-24)

(Preparación de composiciones refrigerantes)

Se prepararon los siguientes compuestos como refrigerantes.

X: HFO-1234yf ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$; producido por Daikin Industries, Ltd.)

Y (producto comparativo): HFC-32 (CF_2H_2 , producido por Daikin Industries, Ltd.)

Z: HFO-1225ye ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, producido por Daikin Industries, Ltd.)

Se prepararon los siguientes compuestos como estabilizadores.

A (Producto comparativo): Etilmercaptano

B (Producto comparativo): 2-Hidroxi-4-metoxibenzofenona

C: Fenotiazina

D: Hidroxidoftalato de potasio

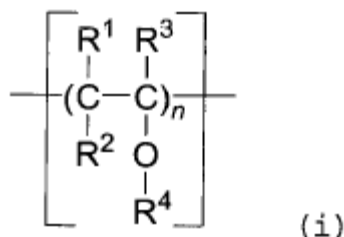
E: (Producto comparativo, disolvente solo): Diglima

F: (Producto comparativo): una mezcla de 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (2,5 pbw) + diglima (0,5 pbw)

5 G: Una mezcla de fenotiazina (2,5 pbw) + diglima (0,5 pbw)

Se preparó como lubricante un lubricante que consistía principalmente en un compuesto de polivinil éter que tenía una unidad constitutiva representada por la fórmula (i) a continuación y que tenía una viscosidad cinemática a 40°C de aproximadamente 70 mm²/s.

10



Se prepararon composiciones refrigerantes que tenían las formulaciones mostradas en la tabla 1. En la tabla, los valores numéricos son partes en peso, a menos que se especifique otra cosa. En el ejemplo comparativo 12, la cantidad de oxígeno era la misma que en el ejemplo comparativo 4.

15

[Tabla 1]

	Refrigerante			Estabilizador							Lubricante	[Oxígeno]**
	X	Y	Z	A	B	C	D	E	F	G		
EC-1	100										0	0
EC-2		100									0	0
EC-3			100								0	0
EC-4	100										0	0,185
EC-5		100									0	0,185
EC-6			100								0	0,185
EC-7	74	18									0	0,137
EC-8			100	3							0	0,185
EC-9	100			3							0	0,185
EC-10	100				3						0	0,185
EC-11											100	0
EC-12											100	0,185
EC-13	100										100	0
EC-14		100									100	0
EC-15			100								100	0
EC-16	100										100	0,185
EC-17		100									100	0,185
EC-18			100								100	0,185
EC-19	100			3							100	0,185
EC-20			100	3							100	0,185
EC-21	100				3						100	0,185
EC-22	100								3		100	0,185
EC-23	100							0,5			100	0,185
EC-24	74	18									92	0,137
Ej. 1	100					3					100	0,185
Ej. 2	100						3				100	0,185
Ej. 3*	100									3	100	0,185

20

*: Ejemplo de referencia no cubierto por las reivindicaciones

** : Concentración de oxígeno en relación con el refrigerante % en moles (tras el ajuste)

Ejemplo de prueba 1

25

Se colocaron individualmente un total de 27 tipos (ejemplos 1-3 [el ejemplo 3 es un ejemplo de referencia no cubierto por las reivindicaciones] y los ejemplos comparativos 1-24) [EC-1 a EC-24 a continuación en el presente

documento]) de composiciones refrigerantes (un refrigerante + un estabilizador + un lubricante) mostradas en la tabla 1 en tubos de vidrio Pyrex (marca registrada) (DI 8 mm ϕ x DE 12 mm ϕ x L 300 mm). Se añadió aire a cada tubo para lograr las concentraciones de oxígeno mostradas en la tabla 1. Una vez se sellaron los tubos, se realizó una prueba acelerada calentando los tubos a 150°C durante 1 semana (durante 168 horas).

(Método de análisis del contenido en ácido)

Tras la prueba acelerada, se solidificó completamente el gas en cada tubo sellado con nitrógeno líquido. Entonces se abrió el tubo sellado. Se recogió el gas descongelado y evaporado gradualmente en una bolsa Tedlar. Se añadieron cinco gramos de agua pura a la bolsa Tedlar y se llevó en estrecho contacto con el gas recogido; después se extrajeron los ácidos. Se sometió el extracto a cromatografía iónica para determinar el contenido (ppm en peso) del ion fluoruro (F^-) y el ión ácido trifluoroacético (CF_3COO^-).

(Análisis del índice de acidez total del lubricante)

Se determinó el índice de acidez total del lubricante tras la recogida del gas según el método de análisis del índice de acidez total (para el lubricante) de la norma JIS K-2211. Se pesó el lubricante sometido a la prueba acelerada y se disolvió en un disolvente mixto tolueno, isopropanol y agua. Se neutralizó la disolución mediante titulación con disolución de KOH-etanol 1/100 N usando α -naftolbenceína como un indicador. Se determinó el índice de acidez total (mg-KOH/g) del lubricante a partir del título.

La tabla 2 a continuación muestra los resultados.

[Tabla 2]

	Contenido en ácido del gas (ppm en masa, en relación con el refrigerante)		Índice de acidez total del lubricante (mg-KOH/g)
	CF_3COO^-	F^-	
EC-1	<1	<1	
EC-2	<1	<1	
EC-3	<1	<1	
EC-4	1850	310	
EC-5	<1	<1	
EC-6	1815	300	
EC-7	1505	245	
EC-8	1830	305	
EC-9	1840	310	
EC-10	1800	295	
EC-11	-**	-	0,070
EC-12	-	-	0,334
EC-13	<1	<1	0,072
EC-14	<1	<1	0,068
EC-15	<1	<1	0,074
EC-16	8	3	0,550
EC-17	<1	<1	0,331
EC-18	10	3	0,579
EC-19	8	3	0,564
EC-20	7	2	0,560
EC-21	7	3	0,558
EC-22	9	2	0,510
EC-23	7	2	0,515
EC-24	6	2	0,508
Ej. 1	<1	<1	0,111
Ej. 2	<1	<1	0,112
Ej. 3*	<1	<1	0,101

*: Ejemplo de referencia no cubierto por las reivindicaciones

**: Sin refrigerante

(Resultados)

En EC-1 a EC-7, EC-11 a EC-18 y EC-24 no se usaron estabilizadores.

Las composiciones de EC-1 a EC-3 consistieron respectivamente en HFO-1234yf, HFC-32 y HFO-1225ye, y se

evaluó su estabilidad en ausencia de oxígeno. No se detectaron signos evidentes de descomposición.

Las composiciones de EC-4 a EC-6 fueron iguales que las de los ejemplos comparativos 1 a 3, respectivamente, excepto en que estaba presente oxígeno con los mismos. En EC-4 y EC-6 que usaron respectivamente HFO-1234yf y HFO-1225ye como hidrofluoropropanos, se observó generación de cantidades enormemente aumentadas de ácidos. Este resultado indica que los hidrofluoropropanos son mucho menos estables en presencia de oxígeno, en comparación con un refrigerante de HFC convencional (HFC-32).

La cantidad de ácidos generados en EC-7 usando una mezcla de HFO-1234yf y HFC-32 en presencia de oxígeno fue aproximadamente el 80% de la del EC-4 usando HFO-1234yf solo como un refrigerante, que es, por tanto, aproximadamente proporcional a la proporción de composición de HFO-1234yf en la mezcla.

En EC-8 y EC-9, se añadió etilmercaptano divulgado en el documento WO 2008/027511 como estabilizador A. Sin embargo, la cantidad de ácidos generados en EC-8 y EC-9 fue casi equivalente a la de EC-4 y EC-6. Este resultado indica que el estabilizador A no mostró efectos inhibidores de la oxidación. También se añadió estabilizador A (etilmercaptano) a composiciones que contenían lubricante en EC-19 y EC-20. El índice de acidez total en EC-19 y EC-20 fue equivalente al de EC-16 y EC-18, en los que no se usaron estabilizadores. Este resultado indica que el etilmercaptano no tiene efectos inhibidores de la oxidación sobre HFO-1234yf o HFO-1225ye.

En EC-11 y EC-12, se comparó el índice de acidez total del lubricante solo en presencia y en ausencia de oxígeno. El índice de acidez total fue bajo (0,070 mg·KOH/g) en ausencia de oxígeno. El índice de acidez total fue alto (0,334 mg·KOH/g) en presencia de oxígeno. El índice de acidez total en ausencia de oxígeno (EC-11) fue aproximadamente el de EC-13 a EC-15. Por tanto, los resultados indican que el aumento en el índice de acidez total puede atribuirse a la degradación térmica del aceite de éter sin descomposición del refrigerante.

El índice de acidez total en presencia de oxígeno (EC-12) fue aproximadamente el del EC-17. Este resultado indica que el aumento en el índice de acidez total puede atribuirse a una reacción entre el aceite de éter y el oxígeno. Por tanto, el índice de acidez total no aumentó cuando HFC-32 existía en presencia de oxígeno. Por consiguiente, se determinaron los efectos inhibidores de la oxidación de los estabilizadores sobre hidrofluoropropenos (por ejemplo, HFC-1234yf) usando los resultados de EC-17 como referencia.

En EC-13 a EC-15 se evaluaron las composiciones que contenían los mismos componentes que en EC-1 y EC-3 y que contenían adicionalmente lubricante. Los resultados de la evaluación de EC-13 a EC-15 indican que la estabilidad de HFO-1234yf en ausencia de oxígeno es equivalente a la de HFC-32 independientemente de la presencia o ausencia de lubricante.

En EC-16, el índice de acidez total del lubricante aumentó, pero el nivel de ácidos de detección fue menor que el de EC-4, en el que no se usó lubricante.

Esto es probablemente por el siguiente motivo. Puesto que los ácidos detectados fueron HF (19,5°C) y CF₃COOH (punto de ebullición: 72,4°C), la mayoría de los ácidos se disolvieron en el lubricante, lo que aumentó el índice de acidez total del lubricante.

En EC-4, el contenido en ácido de la composición libre de lubricante en presencia de oxígeno fue de 1850 ppm en masa de CF₃COO⁻ y 310 ppm en masa de F⁻. La conversión de estos valores a índice de acidez total del lubricante sería de 1,78 mg·KOH/g, que es aproximadamente 9 veces mayor que 0,22 mg·KOH/g, es decir, la diferencia entre el índice de acidez total del aceite en EC-17 como referencia y el de EC-16 y EC-18.

Esto es, por ejemplo, porque en presencia del lubricante, se reduce el contacto de HFO-1234yf con oxígeno debido a la disolución del refrigerante en el aceite.

En EC-24, en el que existía una mezcla de refrigerantes, HFO-1234yf y HFC-32, en presencia del lubricante y oxígeno, el índice de acidez total del aceite (mg·KOH/g) fue de 0,508. Cuando sólo se usó HFO-1234yf como refrigerante (EC-15), el índice de acidez total del aceite fue de 0,550, y el índice de acidez total del aceite debido a la oxidación de lubricante (EC-11 y EC-16) fue de 0,331. Por tanto, el índice de acidez total del aceite en EC-24 fue aproximadamente el 80% de la diferencia que, por tanto, es aproximadamente proporcional a la proporción de composición de HFO-1234yf en la mezcla, incluso en presencia de lubricante.

El índice de acidez total del aceite en los ejemplos 1-3 fue inferior que el de EC-17. Esto es probablemente porque el estabilizador que tiene efectos inhibidores, no sólo inhibe la formación de ácidos mediante una reacción entre HFO-1234yf y oxígeno, sino que también inhibe la oxidación de aceite de éter con oxígeno.

Por tanto, los resultados indican que el estabilizador muestra efectos inhibidores, independientemente de la presencia o ausencia de lubricante y del tipo de hidrofluoropropeno.

Los resultados anteriores confirmaron que cuando se usa el estabilizador, las composiciones refrigerantes que

5 contienen hidrofluoropropenos, tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno e hidrofluoropropeno, incluso en presencia de aire (oxígeno), pueden mostrar estabilidad frente al oxígeno, que es equivalente a la de los refrigerantes de HFC. Es decir, cuando se añade el estabilizador de la presente invención a un hidrofluoropropeno que tiene un enlace insaturado, puede potenciarse la estabilidad del hidrofluoropropeno en presencia de oxígeno hasta un nivel equivalente al de los refrigerantes de HFC. Por tanto, se encontró que la composición refrigerante de la presente invención es útil como una composición refrigerante para acondicionadores de aire estacionarios, que es tan estable como los refrigerantes de HFC convencionales y que ejerce muy poco efecto sobre el entorno global.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición refrigerante que comprende
5 (i) un hidrofluoropropeno y
(ii) como un estabilizador, al menos un compuesto seleccionado de fenotiazinas y ftalatos,
10 con la condición de que se excluyan composiciones refrigerantes de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y fenotiazina.
2. La composición refrigerante según la reivindicación 1, en la que el hidrofluoropropeno es al menos uno
15 seleccionado de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), (Z- o E-)1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), (Z- o E-)1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc), y 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf).
3. La composición refrigerante según la reivindicación 1, que comprende 0,1-5,0 pbw del estabilizador por 100 pbw del hidrofluoropropeno.
- 20 4. La composición refrigerante según la reivindicación 1, que comprende además un lubricante.
5. La composición refrigerante según la reivindicación 4, en la que el lubricante tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 5-400 cSt y comprende al menos uno seleccionado de polialquilenglicoles, ésteres de poliol y polivinil éteres.
- 25 6. El uso de la composición refrigerante de cualquiera de las reivindicaciones 1-5 para al menos uno seleccionado de sistemas de refrigeración, refrigeradores, acondicionadores de aire móviles, enfriadores (dispositivos de enfriamiento), congeladores tipo contenedor, acondicionadores de aire domésticos, acondicionadores de aire para uso empresarial, y bombas de calor por compresión de vapor tales como
30 sistemas de suministro de agua caliente.
7. Un método para estabilizar una composición refrigerante que contiene un hidrofluoropropeno, que comprende añadir a la composición refrigerante al menos un miembro seleccionado de fenotiazinas y ftalatos;
35 con la condición de que se excluya un método de estabilización de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) como refrigerante añadiendo fenotiazina.