

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 507**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 105/38 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2011 PCT/FR2011/051283**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12001255**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2011 E 11800250 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2588556**

54 Título: **Composición a base de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

15.07.2010 US 364536 P
30.06.2010 FR 1002749

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BOUSSAND, BÉATRICE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones:

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

ES 2 625 507 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 a base de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

La presente invención se refiere a una composición que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y un lubricante, adecuada para ser usada en climatización.

5 En Montreal se han tratado los problemas que representan las sustancias que contribuyen al deterioro de la capa de ozono atmosférica, y se firmó un protocolo que impone una reducción de la producción y empleo de los clorofluorocarburos (CFC). Este protocolo ha sido sometido a enmiendas que han impuesto el abandono de los CFC y ampliado la reglamentación de otros productos, incluidos los hidroclorofluorocarburos (HCFC).

10 La industria de la refrigeración y climatización ha realizado grandes inversiones en la sustitución de estos gases refrigerantes y, de esta forma, se han comercializado los hidrofluorocarburos (HFC).

15 En la industria del automóvil, los sistemas de climatización de los vehículos comercializados en numerosos países han pasado de utilizar un refrigerante de clorofluorocarburo (CFC-12) a un hidrofluorocarburo (1,1,1,2 tetrafluoroetano: HFC-134a), que es menos perjudicial para la capa de ozono. Sin embargo, teniendo en consideración los objetivos establecidos por el protocolo de Kioto, se estima que el HFC-134a (GWP = 1430) tiene un poder de calentamiento elevado. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica según un criterio, el GWP (siglas de Potencial de Calentamiento Global), que resume el poder de calentamiento, tomando un valor de referencia de 1 para el dióxido de carbono.

20 Las hidrofluoroolefinas (HFO) tienen un poder de calentamiento poco elevado y satisfacen, por lo tanto, los objetivos establecidos por el protocolo de Kioto. El documento JP 4-110388 da a conocer el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) como agente de transferencia de calor en refrigeración, climatización y en bombas de calor.

25 En el terreno industrial, las máquinas frigoríficas más utilizadas se basan en la refrigeración por evaporación de un refrigerante líquido. Tras la evaporación, el fluido se comprime y, a continuación, se enfría para volver a adoptar el estado líquido y proseguir el ciclo. Por motivos económicos, los compresores frigoríficos son, muy a menudo, del tipo alternativo con cilindros lubricados. En general, la lubricación interna de los compresores es imprescindible para reducir el desgaste y el calentamiento de las piezas en movimiento, optimizar su estanqueidad y protegerlos contra la corrosión.

Las principales características que se exigen a los aceites destinados a la lubricación de los compresores frigoríficos son la miscibilidad con el fluido refrigerante, solubilidad y estabilidad térmica y química.

30 De esta forma, los polialquilenglicoles (PAG) se han puesto a punto como lubricantes del HFC-134a en la climatización de automóviles.

El documento US 7534366 recomienda el uso de un PAG en forma de un homopolímero o copolímero formado por 2 o múltiples grupos oxipropileno, con una viscosidad de 10 a 200 mPas (centiStokes) a 37°C, en combinación con el HFC-1234yf en la climatización.

35 El documento EP 2119759 describe una composición para la climatización de automóviles que comprende un lubricante a base de ésteres de poliol (POE) y un fluido refrigerante de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

La solicitante ha puesto a disposición ahora una combinación de fluido refrigerante y lubricante, apropiada para usar en climatización.

40 Por consiguiente, la presente solicitud tiene por objeto una composición que comprende al menos un lubricante a base de ésteres de poliol (POE) y un fluido refrigerante F que comprende al menos 99,8% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 0,5 a 500 ppm de 1,1,1,2,3 -pentafluoropropeno, 0,5 a 500 ppm de 3,3,3-trifluoropropino y 1 a 1500 ppm de compuestos a base de 2 o 3 átomos de carbono que exhiben eventualmente un enlace olefínico, con exclusión del HFO-1225ye y del 3,3,3-trifluoropropino.

45 Los ésteres de poliol se obtienen por la reacción de un poliol (un alcohol que contiene al menos 2 grupos hidroxilo, -OH) con un ácido carboxílico monofuncional o plurifuncional, o con una mezcla de ácidos carboxílicos monofuncionales. El agua que se forma durante esta reacción se elimina para evitar la reacción inversa (es decir, una hidrólisis). De hecho, los ésteres de poliol son susceptibles de reaccionar con el agua en determinadas condiciones, para volver a dar el poliol.

50 La solicitante ha encontrado que, a pesar de esta suposición, resulta posible utilizar el fluido refrigerante F con POE en la climatización, especialmente en la climatización de automóviles, en donde el riesgo de entrada de humedad es más elevado. Por lo general, un circuito de climatización de automóviles incluye un filtro desecante, de manera que el nivel de humedad no sea superior a 1000 ppm en promedio.

Según la presente invención, los polioles preferidos son aquellos que tienen un esqueleto de neopentilo tal como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol; el poliol preferido es pentaeritritol.

Los ácidos carboxílicos pueden comprender 2 a 15 átomos de carbono y el esqueleto carbonado puede ser lineal o ramificado. De manera particular, se pueden citar el ácido n-pentanoico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido n-octanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido 2,2-dimetil-pentanoico, ácido 3,5,5-trimetil-hexanoico, ácido adípico, ácido succínico y sus mezclas.

- 5 Determinadas funciones de alcohol no están esterificadas, aunque su proporción es escasa. De este modo, los POE pueden comprender entre 0 y 5% molar relativo de unidades $\text{CH}_2\text{-OH}$ con respecto a las unidades $\text{-CH}_2\text{-O-(C=O)-}$.

Los lubricantes POE preferidos son aquellos que tienen una viscosidad de 1 a 1000 mPas a 40°C, preferiblemente, 10 a 200 mPas y, convenientemente, 30 a 80 mPas.

- 10 Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos un lubricante a base de ésteres de poliol (POE), un fluido refrigerante F que comprende al menos 99,9% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 0,5 a 250 ppm de 1,1,1,2,3 –pentafluoropropeno, 0,5 a 250 ppm de 3,3,3-trifluoropropino y 1 a 500 ppm de compuestos a base de 2 o 3 átomos de carbono que exhiben eventualmente un enlace olefínico, con exclusión del HFO-1225ye y del 3,3,3-trifluoropropino.

- 15 La composición especialmente preferida comprende al menos un lubricante a base de ésteres de poliol (POE), un fluido refrigerante F que comprende al menos 99,95% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 0,5 a 250 ppm de 1,1,1,2,3 –pentafluoropropeno y 0,5 a 100 ppm de 3,3,3-trifluoropropino, y 1 a 150 ppm de compuestos a base de 2 o 3 átomos de carbono que exhiben eventualmente un enlace olefínico, con exclusión del HFO-1225ye y del 3,3,3-trifluoropropino.

- 20 Según una realización preferida de la invención, el o los POE representan entre 10 y 50% en peso, ambos incluidos, de la composición.

Asimismo, la presente invención tiene por objeto la utilización de la composición citada anteriormente en la refrigeración, climatización, convenientemente, en la climatización de automóviles y, de manera preferida, en vehículos eléctricos. Adicionalmente, esta composición es térmica y/o químicamente estable.

- 25 Según otra realización preferida de la invención, el o los POE constituyen entre 1 y 4% en peso, ambos incluidos, de la composición. Esta composición corresponde preferiblemente a la que circula en el evaporador y el condensador de un circuito de climatización del automóvil.

Parte experimental

- 30 Los ensayos de estabilidad térmica se llevan a cabo de acuerdo con la norma ASHRAE 97-2007: “*sealed glass tube method to test the chemical stability of materials for use within refrigerant systems*” (método del tubo de vidrio sellado para analizar la estabilidad química de materiales para su empleo en sistemas refrigerantes).

Las condiciones experimentales son las siguientes:

Masa de fluido F: 2,2 g

Masa de lubricante: 5 g

Temperatura: 200°C

- 35 Duración: 14 días.

En un tubo de vidrio de 42,2 mL se introducen la probeta de acero y el lubricante. Seguidamente, el tubo se somete a vacío y se agrega el fluido F. A continuación, el tubo se suelda para sellarlo y se coloca en una estufa a 200°C durante 14 días.

Al finalizar el ensayo, se efectúan diferentes análisis:

- 40
- Se recupera la fase gaseosa para su análisis por cromatografía de fase gaseosa: las principales impurezas se identifican por GC/MS (cromatografía de fase gaseosa acoplada con espectrometría de masa). De esta forma, se pueden agrupar la impurezas procedentes del fluido F y las derivadas del lubricante.
 - Se pesa la probeta de acero (medición de la velocidad de corrosión) y se analiza al microscopio.
 - Se analiza el lubricante: color (por espectrocolorimetría, Labomat DR Lange LICO220, Modelo MLG131),
- 45 humedad (por colorimetría de Karl Fisher, Mettler DL37) e índice de acidez (por titulación con potasa metanólica 0,01N).

Se analizaron 2 lubricantes disponibles en el comercio: el aceite PAG ND8 y el aceite POE Ze-GLES RB68. Estos lubricantes contienen inicialmente 510 y 50 ppm de agua, respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo tras agregar agua hasta alcanzar 1000 ppm de agua en cada lubricante.

ES 2 625 507 T3

El fluido F usado para estos ensayos contiene 99,85% en peso de HFO-1234yf, 213 ppm de 3,3,3-trifluoropropino, 30 ppm de HFO-1225ye y 1257 ppm de compuestos a base de 2 o 3 átomos de carbono que incluyen eventualmente un enlace olefinico.

	PAG ND8		POE Ze-GLES RB68	
Contenido de agua	510 ppm	1000 ppm	50 ppm	1000 ppm
Subproductos en la fase gaseosa: ➤ a partir del fluido F ➤ a partir del lubricante	1000 ppm 3%	900 ppm 2,3%	300 ppm 1000 ppm	180 ppm 400 ppm
Velocidad de corrosión	< 5 µm/año	< 5 µm/año	< 5 µm/año	< 5 µm/año
Observación de la probeta de acero	Brillante	Brillante	Brillante, ligeramente azul	Brillante, ligeramente azul
Análisis del lubricante: ➤ color ➤ humedad ➤ índice de acidez	9 Gardner 1500 ppm 4,5 mg KOH/g	9,5 Gardner 4200 ppm 5 mg KOH/g	110 Hazen 250 ppm 0,5 mg KOH/g	250 Hazen 1100 ppm 0,2 mg KOH/g

- 5 Se demuestra que ante un mismo índice de humedad, el fluido F es más estable en presencia del POE.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que comprende al menos un lubricante a base de ésteres de poliol (POE) y un fluido refrigerante F que comprende al menos 99,8% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 0,5 a 500 ppm de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno, 0,5 a 500 ppm de 3,3,3-trifluoropropino y 1 a 1500 ppm de compuestos a base de 2 o 3 átomos de carbono que incluyen eventualmente un enlace olefínico, con exclusión del HFO-1225ye y el 3,3,3-trifluoropropino.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el fluido refrigerante F comprende al menos 99,9% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 0,5 a 250 ppm de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno, 0,5 a 250 ppm de 3,3,3-trifluoropropino y 1 a 500 ppm de compuestos a base de 2 o 3 átomos de carbono que exhiben eventualmente un enlace olefínico, con exclusión del HFO-1225ye y del 3,3,3-trifluoropropino.
3. Composición según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el fluido refrigerante F comprende al menos 99,95% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 0,5 a 250 ppm de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno, 0,5 a 100 ppm de 3,3,3-trifluoropropino, y 1 a 150 ppm de compuestos a base de 2 o 3 átomos de carbono que exhiben eventualmente un enlace olefínico, con exclusión del HFO-1225ye y del 3,3,3-trifluoropropino.
- 15 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que los POE se obtienen a partir de polioles que tienen un esqueleto de neopentilo tal como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que los POE se obtienen a partir de un ácido carboxílico que tiene de 2 a 15 átomos de carbono, lineal o ramificado.
- 20 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el o los POE representan entre 10 y 50% en peso de la composición.
7. Uso de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en climatización.