

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 548**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2009 PCT/FR2009/051814**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.04.2010 WO10040928**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2009 E 09759757 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2331651**

54 Título: **Fluido de transferencia de calor**

30 Prioridad:

08.10.2008 FR 0856817
09.10.2008 FR 0856836

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RACHED, WISSAM

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 663 548 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

Fluido de transferencia de calor

La presente invención se refiere a composiciones que contienen hidrofluorolefinas y a su utilización como fluidos de transferencia de calor, agentes de expansión, disolventes y aerosoles.

- 5 Los problemas planteados por las sustancias que dañan la capa de ozono atmosférico (ODP: ozone depletion potencial) se trataron en Montreal, donde se firmó el protocolo que exige una reducción de la producción y de la utilización de los clorofluorocarburos (CFC). Este protocolo ha sido objeto de enmiendas que imponen el abandono de los CFC, y se ha extendido la reglamentación a otros productos, como los hidroclorofluorocarburos (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 es así como se han comercializado los hidrofluorocarburos (HFC).
- Los (hidro)clorofluorocarburos utilizados como agentes de expansión o disolventes han sido sustituidos igualmente por los HFC.
- 15 En la industria automovilística, los sistemas de climatización de los vehículos comercializados en numerosos países se han pasado de un fluido refrigerante con clorofluorocarburo (CFC-12) al de 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 Kyoto, el HFC-134a (potencial de calentamiento global, GWP = 1300) se considera como que tiene una capacidad de calentamiento elevada. La contribución al efecto invernadero de un fluido se cuantifica mediante un criterio, el potencial de calentamiento global (GWP, siglas en inglés de Global Warming Potentials), que resume la capacidad de calentamiento tomando un valor de referencia 1 para el dióxido de carbono.
- 20 El dióxido de carbono, siendo atóxico, ininflamable y con un GWP muy pequeño, se ha propuesto como fluido refrigerante de los sistemas de climatización reemplazando al HFC-134a. Sin embargo, el empleo de dióxido de carbono presenta muchos inconvenientes, principalmente ligados a la presión muy elevada de su puesta en práctica como fluido refrigerante en los aparatos y tecnologías existentes.
- 25 Por otra parte, la mezcla R-404A, constituida de 44% en peso de pentafluoroetano, 52% en peso de trifluoroetano y 4% en peso de HFC-134a es ampliamente utilizada como fluido de refrigeración de grandes superficies (supermercado) y en transportes frigoríficos. Esta mezcla tiene sin embargo un GWP de 3900. La mezcla R-407C, constituida de 52% en peso de HFC-134a, 25% en peso de pentafluoroetano y 23% en peso de difluorometano, se utiliza como fluido de transferencia de calor en el aire acondicionado y las bombas de calor. Esta mezcla tiene sin embargo un GWP de 1800.
- 30 El documento de patente JP 4110388 describe la utilización de los hidrofluoropropenos de fórmula $C_3H_mF_n$, representando m, n un número entero comprendido entre 1 y 5 incluidos, y $m + n = 6$, como fluidos de transferencia de calor, en particular el tetrafluoropropeno y el trifluoropropeno.
- El documento de patente WO 2004/037913 divulga la utilización de composiciones que comprenden al menos un fluoroalqueno con tres o cuatro átomos de carbono, principalmente el pentafluoropropeno y el tetrafluoropropeno, preferiblemente con un GWP como máximo de 150, como fluidos de transferencia de calor.
- 35 El documento de patente WO 2005/105947 enseña la adición al tetrafluoropropeno, preferiblemente el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, de un coagente de expansión tal como el difluorometano, el pentafluoroetano, el tetrafluoroetano, el difluoroetano, el heptafluoropropano, el hexafluoropropano, el pentafluoropropano, el pentafluorobutano, el agua y el dióxido de carbono.
- 40 El documento de patente WO 2006/094303 divulga una composición azeotrópica que contiene 7,4% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 92,6% en peso de difluorometano (HFC-32). Este documento divulga igualmente una composición azeotrópica que contiene 91% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 9% en peso de difluoroetano (HFC-152a).
- 45 El solicitante ha elaborado ahora composiciones que contienen hidrofluoropropenos, utilizables como fluido de transferencia de calor, 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 R-404A. La presente invención tiene más particularmente por objeto la utilización de una composición que consiste esencialmente en de 60 a 90% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 10 a 40% en peso de al menos un compuesto elegido entre el difluoroetano y el difluorometano, para reemplazar el R-404A en al menos una etapa de un sistema de refrigeración
- 50 con una compresión en cascada.
- Conforme a un primer modo de realización de la invención, las composiciones consisten esencialmente en de 60 a 79% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y en de 21 a 40% en peso de un compuesto elegido entre el difluoroetano y difluorometano.

Preferiblemente, las composiciones conforme a este primer modo de realización consisten esencialmente en de 60 a 70% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y en de 30 a 40% en peso de un compuesto elegido entre el difluoroetano y difluorometano.

5 Ventajosamente, las composiciones conforme a este primer modo consisten esencialmente en de 60 a 65% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y en de 35 a 40% en peso de un compuesto elegido entre el difluoroetano y el difluorometano.

Las composiciones preferidas particularmente conforme a este primer modo de realización contienen esencialmente 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y difluorometano.

10 Conforme a un segundo modo de realización de la invención, las composiciones consisten esencialmente en de 60 a 90% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y en de 10 a 40% en peso de una mezcla constituida de difluorometano y difluoroetano.

Las composiciones preferidas conforme a este segundo modo de realización consisten esencialmente en de 60 a 80% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y en de 20 a 40% en peso de una mezcla constituida de difluorometano y de difluoroetano.

15 Las composiciones preferidas ventajosamente conforme a este segundo modo consisten esencialmente en de 60 a 75% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y en de 25 a 40% en peso de una mezcla constituida de difluorometano y de difluoroetano.

Las composiciones particularmente preferidas consisten esencialmente en de 60 a 80% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y en de 5 a 35% en peso de difluorometano y en de 5 a 35% en peso de difluoroetano.

20 Las composiciones interesantes son las que contienen esencialmente de 60 a 80% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 10 a 30% en peso de difluorometano y de 10 a 30% de difluoroetano.

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

25 Como estabilizantes, se puede citar principalmente el nitrometano, el ácido ascórbico, el ácido tereftálico, los azoles tales como el toltriazol o el benzotriazol, los compuestos fenólicos tales como el tocoferol, la hidroquinona, la t-butilhidroquinona, el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, los epóxidos (alquilo eventualmente fluorado o perfluorado, o alquénico o aromático) tales como n-butil glicidil éter, hexanodiol diglicidil éter, alil glicidil éter, butilfenilglicidil éter, los fosfitos, los fosfatos, los tioles y lactonas.

30 Las composiciones utilizadas conforme a la presente invención pueden comprender lubricantes tales como el aceite mineral, alquilbenceno, el polialquilenglicol y el poliviniléter.

Las composiciones particularmente interesantes para el reemplazo del R-404A en los sistemas de compresión en cascada, son, por ejemplo, las que contienen esencialmente 60% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 40% en peso de difluoroetano; 70% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 30% en peso de difluoroetano; 75% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 20% en peso de difluorometano y 5% en peso de difluoroetano.

35 Parte experimental

Los rendimientos de las composiciones conforme a la invención en las condiciones de funcionamiento de refrigeración se dan en la tabla 1. Los valores de los constituyentes (1234yf, 32 y 152a) para cada composición se dan en tanto por ciento en peso.

40 Para el R404A, la presión nominal de funcionamiento es de 18 bar, la capacidad volumétrica es de 1500 kJ/m³ y el COP es de 1,8 en las condiciones de funcionamiento siguientes:

Temperatura de evaporación : -20°C

Temperatura de condensación : 40°C

Temperatura de entrada al compresor : -5°C

Temperatura del líquido subenfriado : 33°C

45 Rendimiento isoentrópico del compresor : 70%

BP: presión en el evaporador

HP: presión en el condensador

Relación: la relación de compresión

ES 2 663 548 T3

T salida comp.: temperatura a la salida del compresor

COP: coeficiente de rendimiento, y se define, cuando se trata de la refrigeración, como la potencia de enfriamiento útil suministrada por el sistema en relación con la potencia aportada o consumida por el sistema.

CAP: capacidad volumétrica (kJ/m³)

- 5 % de CAP o COP es la relación del valor del CAP o COP de la mezcla en comparación con el mismo valor para el R404A.

Tabla 1

composiciones			BP (bar)	HP (bar)	Relación (p/p)	T salida comp.	% de COP	% de CAP
R404A			3	18	6,10	77	100	100
1234yf	32	152a						
60	40	0	2,7	21	7,57	111	96	102
70	30	0	2,4	19	8,02	104	94	89
75	25	0	2,2	18	8,19	101	94	83

1234yf	32	152a						
60	20	20	2,0	16	8,01	100	98	76
60	30	10	2,3	18	7,94	106	96	88
70	25	5	2,2	18	8,10	101	95	83
70	20	10	2,0	16	8,07	98	96	77
75	20	5	2,0	16	8,16	97	95	77
75	15	10	1,9	15	8,01	93	97	72
85	10	5	1,8	14	7,92	86	99	67

10

1234yf	32	152a						
60	0	40	1,5	10	6,60	79	114	59
70	0	30	1,5	10	6,53	76	113	59

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una composición que consiste esencialmente en de 60 a 90% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 10 a 40% en peso de al menos un compuesto elegido entre el difluoroetano y el difluorometano, para reemplazar el R-404A en al menos una etapa de un sistema de refrigeración con una compresión en cascada.
2. Utilización conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque la composición consiste esencialmente en de 60 a 79% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 21 a 40% en peso de un compuesto elegido entre el difluoroetano y difluorometano.
- 10 3. Utilización conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque la composición consiste esencialmente en de 60 a 70% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 30 a 40% en peso de un compuesto elegido entre el difluoroetano y difluorometano.
4. Utilización conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque la composición consiste esencialmente en de 60 a 80% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 20 a 40% en peso de una mezcla constituida de difluorometano y difluoroetano.
- 15 5. Utilización conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque la composición consiste esencialmente en de 60 a 80% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 5 a 35% en peso de difluorometano y de 5 a 35% en peso de difluoroetano.
- 20 6. Utilización conforme a la reivindicación 1 o 5, caracterizada porque la composición consiste esencialmente en de 60 a 80% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 10 a 30% en peso de difluorometano y de 10 a 30% en peso de difluoroetano.