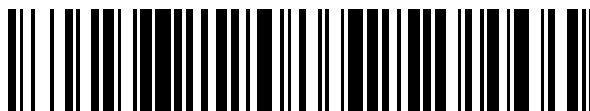


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 404**

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: **29.11.2011 E 16202629 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2020 EP 3168276**

54 Título: **Uso de una composición refrigerante de HFO que tiene una capacidad de deslizamiento mejorada en un sistema de refrigeración de tipo compresión por vapor**

30 Prioridad:

**30.11.2010 US 417972 P**

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

**16.10.2020**

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 y  
SHIBANUMA, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 787 404 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

Uso de una composición refrigerante de HFO que tiene una capacidad de deslizamiento mejorada en un sistema de refrigeración de tipo compresión por vapor

### Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al uso de una composición refrigerante de HFO (hidrofluoroolefina) en un sistema de refrigeración de tipo compresión por vapor, que conduce a una capacidad de deslizamiento mejorada para las porciones deslizantes del sistema de refrigeración de tipo compresión por vapor.

### Antecedentes de la técnica

- 10 Los clorofluorohidrocarburos (CFCs) e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) se han usado como refrigerantes en sistemas de refrigeración y como medios de calentamiento en bombas de calor. El clorofluorocarbono (CFC) y el hidroclorofluorocarbono (HCFC) en solitario, o como composiciones azeotrópicas o mezclas de las mismas, etc., se llaman colectivamente freón o freones. En los últimos años, se ha indicado que los freones liberados a la atmósfera agotan la capa de ozono, infligiendo de este modo una seria influencia adversa sobre el ecosistema, incluyendo los seres humanos en la tierra. Por consiguiente, el uso y producción de clorofluorocarbonos que plantean un alto riesgo de agotamiento de la capa de ozono se han restringido bajo acuerdos internacionales.

Más específicamente, el diclorodifluorometano (CFC-12), usado principalmente como refrigerante para frigoríficos domésticos, acondicionadores de aire para coches, congeladores turbo y congeladores para contenedores, se ha reemplazado por 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) en cumplimiento con las normativas mencionadas anteriormente.

- 20 Sin embargo, se han implementado normativas más estrictas. Por ejemplo, en la Unión Europea, en junio de 2006 se anunciaron dos normativas, la "Regulación Sobre Ciertos Gases de Invernadero Fluorados" y la "Directiva Relacionada con Emisiones de Gas F de Sistemas de Aire Acondicionado Instalados en los Coches" (normativas del gas F). Según estas normativas, los acondicionadores de aire de tipo móvil (acondicionadores de aire para coches) instalados en los vehículos nuevos vendidos en el mercado después de 2011, y los de todos los vehículos vendidos después de 2017 deben configurarse para usar un refrigerante que tenga un potencial de calentamiento global (GWP) no mayor que 150. El HFO-1234yf, que es un refrigerante que tiene un GWP bajo, es el refrigerante de reemplazo más prominente.

- 25 Por lo tanto, en otras aplicaciones para refrigerantes también, tales como acondicionadores de aire estacionarios, hay un deseo de desarrollar un refrigerante con un GWP bajo que consiga un rendimiento equivalente a o mejor que los refrigerantes usados actualmente en términos de eficiencia energética, características refrigerantes (p.ej., capacidad de refrigeración, punto de ebullición, presión e incombustibles), etc., en evaluación LCCP (Rendimiento Climático en Ciclo de Vida, por sus siglas en inglés); y que no requiera ninguna o sólo una ligera modificación de los equipos.

Los ejemplos de refrigerantes de reemplazo conocidos incluyen 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (HFO-1225ye), 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) y refrigerantes de HFO (hidrofluoroolefina) similares, que son compuestos que tienen un GWP bajo y un enlace insaturado en la molécula.

- 35 A una composición que comprende un refrigerante de HFO convencional y un lubricante, se añade un aditivo de presión extrema a base de ácido fosfórico o similar a fin de mejorar la capacidad de deslizamiento.

Sin embargo, resultó que cuando un aditivo de presión extrema a base de ácido fosfórico tal como los usados en refrigerantes convencionales (R410A, etc.) y un refrigerante de HFO se combinan, el aditivo se consume y el valor ácido de la composición es aumentado dependiendo de las condiciones de ensayo (p.ej., la coexistencia de aire).

- 40 El mecanismo de descomposición es probablemente tal que el oxígeno reacciona con el doble enlace del refrigerante de HFO para generar un contenido de ácido, y el contenido de ácido así generado reacciona con el aditivo a base de ácido fosfórico.

- 45 Por consiguiente, hay un deseo de desarrollar un aditivo que pueda usarse en refrigerantes de HFO para mejorar la capacidad de deslizamiento del refrigerante y que pueda impedir o suprimir estas reacciones (la reacción del producto de descomposición del refrigerante de HFO con el aditivo, etc.).

El documento de patente US 2010/147016 A1 describe una composición de aceite lubricante para frigoríficos que comprende un aceite base que comprende un compuesto de éster de poliol específico como componente principal y que se usa para frigoríficos que usan un refrigerante específico, tal como un compuesto de hidrocarburo fluorado insaturado.

- 50 **Compendio de la invención**

Problema técnico

Un objeto de la presente invención es proporcionar un uso de una composición refrigerante de HFO en un sistema de

refrigeración de tipo compresión por vapor, por el que la capacidad de deslizamiento en las porciones deslizantes del sistema de refrigeración de tipo compresión por vapor es mejorada, siendo la composición refrigerante de HFO altamente estable.

Solución al problema

- 5 Para conseguir los objetos anteriores, los presentes inventores llevaron a cabo una investigación extensa. Como resultado, los inventores encontraron que los objetos anteriores pueden conseguirse usando un oligómero específico como aditivo. La presente invención se ha logrado en base a este hallazgo.

Más específicamente, la presente invención se refiere al uso de una composición refrigerante de HFO descrita a continuación.

- 10 Artículo 1. Uso de una composición refrigerante de HFO para al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en acondicionadores de aire móviles, frigoríficos, congeladores turbo, congeladores para contenedores, acondicionadores de aire domésticos y acondicionadores de aire industriales,

en donde la composición refrigerante de HFO comprende al menos un tipo de refrigerante de HFO y un polímero de propeno halogenado representado por  $C_3H_aF_bCl_c$  (a condición de que  $a + b + c = 6$ ,  $a =$  un número entero de 1 a 3,  $b =$  un número entero de 3 a 5, y  $c =$  un número entero de 0 a 1) que es un oligómero que tiene un peso molecular de 200 a 900.

- 20 Artículo 2. El uso de la composición refrigerante de HFO según el Artículo 1, en donde el refrigerante de HFO es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 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).

Artículo 3. El uso de la composición refrigerante de HFO según el Artículo 1, que comprende el oligómero en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del refrigerante de HFO.

Artículo 4. El uso de la composición refrigerante de HFO según el Artículo 1, que comprende además un lubricante.

- 25 Artículo 5. El uso de la composición refrigerante de HFO según el Artículo 4, en donde el lubricante es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en glicoles de polialquileno, ésteres de polioliol, éteres de polivinilo y alquilbencenos, que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 5 a 400 cSt.

La composición refrigerante de HFO usada en la presente invención se explica a continuación.

- 30 Uno de los rasgos principales de la composición refrigerante de HFO de la presente invención es que comprende al menos un tipo de refrigerante de HFO, y un polímero de propeno halogenado representado por  $C_3H_aF_bCl_c$  (a condición de que  $a + b + c = 6$ ,  $a =$  un número entero de 1 a 3,  $b =$  un número entero de 3 a 5, y  $c =$  un número entero de 0 a 1) que es un oligómero que tiene un peso molecular de 200 a 900.

- 35 La composición refrigerante de HFO usada en la presente invención comprende un oligómero específico; por lo tanto, cuando se usa en un sistema de refrigeración de tipo compresión por vapor, la capacidad de deslizamiento es mejorada en porciones deslizantes calientes, reduciendo así la generación de polímeros y pirolizados y dando como resultado una alta estabilidad. Los efectos anteriores pueden conseguirse presumiblemente porque el oligómero tiene propiedades similares a las del aceite de flúor (p.ej., que tiene una baja tensión superficial), y el oligómero es compatible con el refrigerante de HFO y el lubricante. El sistema de refrigeración de tipo compresión por vapor es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en acondicionadores de aire móviles, frigoríficos, congeladores turbo, congeladores para contenedores, acondicionadores de aire domésticos y acondicionadores de aire industriales.

- 40 Los ejemplos de dicho al menos un refrigerante de HFO 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), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc) y 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf). Estos refrigerantes de HFO pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

- 45 Además del refrigerante de HFO, la composición refrigerante de HFO usada en la presente invención puede comprender además refrigerantes de HFC convencionales en un grado tal que no afecte de manera adversa a los efectos de la presente invención. El contenido del refrigerante de HFC es preferiblemente 60% en peso o menos, y más preferiblemente 30% en peso o menos, y de manera particularmente preferible 20% en peso o menos por peso total del refrigerante.

- 50 Los ejemplos del refrigerante de HFC incluyen HFC41, HFC32, HFC125, HFC134a, HFC143a, HFC152a, HFC161, HFC245fa y HFC227ea.

La composición refrigerante de HFO usada en la presente invención puede contener un lubricante, además de un refrigerante de HFO, dependiendo de su aplicación. El lubricante puede ser un lubricante conocido. Los ejemplos de

5 lubricantes utilizables incluyen glicoles de polioxiálquileno, éteres de polivinilo, éteres de polifenilo, glicoles de poli(oxi)álquileno o copolímeros de un monoéter de glicol de poli(oxi)álquileno y un éter de polivinilo, ésteres de polioliol, policarbonatos, silicona, polisiloxano, perfluoroéteres, aceites minerales, polímeros de olefina, alquildifenilalcanos, alquilnaftalenos y alquilbencenos. Entre tales lubricantes, es particularmente preferible al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en glicoles de polialquileno, ésteres de polioliol, éteres de polivinilo y alquilbencenos.

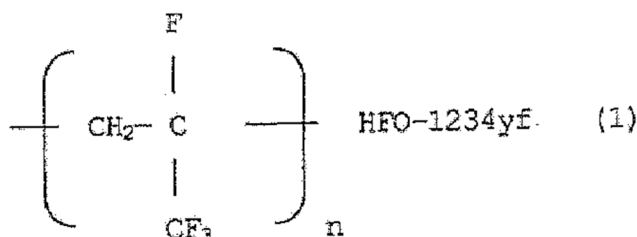
Tales lubricantes pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más. El lubricante tiene una viscosidad cinemática a 40°C de preferiblemente 5 a 400 cSt, y más preferiblemente 30 a 400 cSt.

10 Cuando se usa un lubricante, la cantidad del refrigerante de HFO es típicamente 1 a 5 partes en peso, por 1 parte en peso del lubricante. Sin embargo, la cantidad del refrigerante de HFO no está limitada particularmente a este intervalo, y puede variar dependiendo de las especificaciones del tanque de aceite del sistema de refrigeración.

Se usa como oligómero (aditivo) un polímero de propeno halogenado representado por  $C_3H_aF_bCl_c$  (a condición de que  $a + b + c = 6$ ,  $a =$  un número entero de 1 a 3,  $b =$  un número entero de 3 a 5, y  $c =$  un número entero de 0 a 1) que es un oligómero que tiene un peso molecular de 200 a 900.

15 Por ejemplo, cuando se usa HFO-1234yf como monómero, la estructura del oligómero se muestra a continuación. El polímero representado por la Fórmula Química 1 a continuación es un oligómero que tiene un peso molecular de 200 a 900.

[Quím. 1]



20 El oligómero usado en la presente invención tiene un peso molecular de generalmente 200 a 900, y preferiblemente 300 a 700. Cuando el oligómero tiene un peso molecular menor que 200, el oligómero tiene una viscosidad excesivamente baja; por lo tanto, es difícil mejorar la capacidad de deslizamiento. En contraste, cuando el oligómero tiene un peso molecular que excede de 900, el oligómero es insoluble en el lubricante y puede causar un bloqueo de tubos finos tales como tubos capilares. Por lo tanto, es preferible el uso de un oligómero que tiene un peso molecular de 200 a 900.

El oligómero puede prepararse polimerizando una materia prima de propeno halogenado en un método conocido de una manera tal que el oligómero resultante tenga el peso molecular predeterminado.

El contenido del oligómero en relación con el refrigerante de HFO no está limitado particularmente. El contenido del oligómero es preferiblemente 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del refrigerante de HFO.

30 Cuando el contenido de oligómero excede de 10 partes en peso, no solo puede no haber un efecto conseguido por la cantidad que excede de 10 partes en peso, sino que cuando se usa un lubricante en combinación, puede afectar de manera adversa a la viscosidad del lubricante y perjudicar las propiedades del mismo. También puede causar un bloqueo de tubos finos tales como tubos capilares debido a la sustancia insoluble formada por el oligómero polimerizado adicionalmente. Por lo tanto, puede añadirse un retardante de polimerización, en la medida que los efectos de la presente invención no sean afectados de manera adversa.

Los ejemplos del retardante de polimerización incluyen hidroquinona, dialquilhidroquinona, dialquihidroxitolueno, terpenos, fenotiazina y benzoquinona.

Efectos ventajosos de la invención

40 La composición refrigerante de HFO comprende un oligómero específico; por lo tanto, cuando se usa en un sistema de refrigeración de tipo compresión por vapor, la capacidad de deslizamiento es mejorada en porciones deslizantes calientes, reduciendo así la generación de polímeros y pirolizados y dando como resultado una alta estabilidad. Los efectos anteriores pueden conseguirse presumiblemente porque el oligómero tiene propiedades similares a las del aceite de flúor (p.ej., que tiene una baja tensión superficial), y el oligómero es compatible con el refrigerante de HFO y el lubricante.

#### 45 Descripción de realizaciones

La presente invención se describe a continuación en más detalle con referencia a Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Preparación del oligómero

Se sellaron 50 g de HFO-1234yf (CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>) en un autoclave de 500 cm<sup>3</sup> hecho de acero SUS. El autoclave se sumergió en nitrógeno líquido para solidificar el HFO-1234yf, y el gas no condensable (aire) en el recipiente se retiró usando una bomba de vacío (es decir, se desaireó).

- 5 Después de la desaireación, se devolvió el autoclave a la temperatura ambiente, y después se calentó a 220°C durante 20 días en un termostato.

Después del fin del calentamiento, se enfrió el autoclave hasta la temperatura ambiente para retirar el HFO-1234yf en la forma de un gas de la porción en fase gaseosa.

- 10 Después de retirar el gas hasta un punto tal que el interior del autoclave alcanzó la presión atmosférica, se recogieron 7,5 g de líquido residual (oligómero) que quedaban en el autoclave.

El peso molecular del oligómero se midió usando el equipo y método descritos a continuación.

Medida del peso molecular medio numérico por cromatografía de permeación en gel

- 15 La medida se realizó empleando cromatografía de permeación en gel (GPC), usando un HLC-8020 (aparato de GPC) fabricado por Tosoh Corporation y columnas Shodex (GPC KF-801 x 1, GPC KF-802 x 1, y GPC KF-806M x 2 conectadas en serie). El peso molecular medio numérico se calculó en base a los datos obtenidos usando tetrahidrofurano (THF) como disolvente (a 40°C, caudal de 1 ml/min). El peso molecular se calibró usando un patrón de poliestireno.

Se encontró que el peso molecular del oligómero de HFO-1234yf (O) fue 520.

Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1 a 3

- 20 Se prepararon como refrigerantes los siguientes compuestos X a Z. El oligómero (O) fue el preparado anteriormente.

X: HFO-1234yf (CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>)

Y: HFC-32 (CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

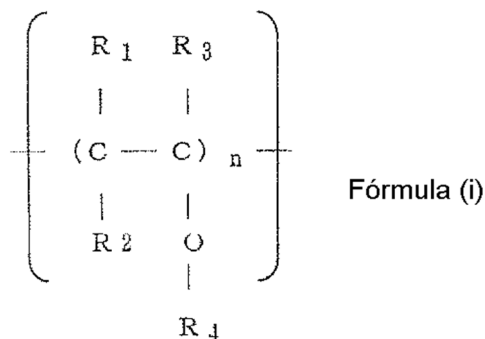
Z: R410A (refrigerante convencional)

O: Oligómero de HFO-1234yf

- 25 A: Se preparó como lubricante FVC68D (que contiene un aditivo de presión extrema) fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd. que consiste principalmente en un compuesto de éter de polivinilo que tiene una unidad constitucional representada por la Fórmula (i) a continuación y que tiene una viscosidad cinemática a 40°C de aproximadamente 70 cSt.

- 30 B: Se preparó como aceite base un lubricante que no contenía un aditivo de presión extrema (el aceite tenía la misma unidad constitucional y viscosidad cinemática que el A anterior).

[Quím. 2]



Las formulaciones de composiciones refrigerantes de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se muestran en la Tabla 1 a continuación. Cada componente se mezcló para obtener una composición refrigerante.

Tabla 1

	Refrigerante			Oligómero	Lubricante	
	X	Y	Z	O	A	B
Ejemplo Comparativo 1	100				100	
Ejemplo Comparativo 2	50	50			100	
Ejemplo Comparativo 3			100		100	
Ejemplo 1	100			3		100
Ejemplo 2	50	50		3		100

Los valores numéricos en la Tabla 1 son partes en peso.

Ejemplo de ensayo 1

Medida de las propiedades de soporte de carga

- 5 Esta medida se realizó de acuerdo con el método de ensayo Falex en base a ASTM D3233. Específicamente, se comprimió un muñón de acero rotatorio entre dos bloques en V estacionarios con la parte comprimida sumergida en la composición refrigerante preparada anteriormente. La velocidad de rotación del muñón de acero rotatorio se ajustó a  $290 \pm 10$  rpm, y la carga de compresión de los bloques se aumentó hasta que el muñón de acero rotatorio se rompió. La carga en el punto de rotura se determinó que era la propiedad de soporte de carga mínima, y los resultados se
- 10 evaluaron en 3 niveles, a a c.

Medida de la cantidad de polvo de abrasión

- 15 Esta medida se realizó de acuerdo con el método de ensayo Falex en base a ASTM D3233. Específicamente, se comprimió un muñón de acero rotatorio entre dos bloques en V estacionarios con la parte comprimida sumergida en la composición refrigerante preparada anteriormente. La velocidad de rotación del muñón de acero rotatorio se ajustó a  $290 \pm 10$  rpm, y la carga de compresión de los bloques se ajustó a 90,7 kg (200 lb) durante un periodo de ejecución de 1 minuto. Después, el aparato de ensayo se hizo funcionar durante 10 minutos bajo una carga de 453,6 kg (1.000 lb). La cantidad de polvo de abrasión formado a partir del muñón de acero rotatorio se midió y evaluó en 3 niveles, a a c.

- 20 Los criterios comunes para la evaluación de la medida de soporte de carga mínimo y la medida de la cantidad de polvo de abrasión se muestran a continuación.

Nivel a: Similar o ligeramente superior a la capacidad de deslizamiento del estándar (R410A)

Nivel b: Ligeramente inferior al estándar

Nivel c: Significativamente inferior al estándar, requiriéndose tomar medidas

Tabla 2

	Capacidad de soporte de carga mínima	Cantidad de polvo de abrasión
Ejemplo Comparativo 1	b	c
Ejemplo Comparativo 2	b	b
Ejemplo Comparativo 3	Estándar	Estándar
Ejemplo 1	a	a
Ejemplo 2	a	a

- 25 Ejemplos Comparativos 1 a 3

El refrigerante del Ejemplo Comparativo 3 fue el estándar (R410A), y no exhibió problemas en capacidad de deslizamiento.

- 30 Los Ejemplos Comparativos 1 y 2, en los que solo se usaron HFO-1234yf, y un refrigerante mixto de HFO-1234yf y HFC32, respectivamente, exhibieron valores de soporte de carga mínimo más bajos que el Ejemplo Comparativo 3, pero ello no fue un nivel problemático.

Sin embargo, el Ejemplo Comparativo 1 exhibió una cantidad de polvo de abrasión que requirió alguna mejora.

(Ejemplos 1 y 2)

Los resultados de ensayo de los Ejemplos 1 y 2, en los que se usó el oligómero mencionado anteriormente en lugar del aditivo de presión extrema para lubricantes de refrigerantes convencionales, muestran que la capacidad de soporte de carga mínima fue mejorada en aproximadamente 5 a 10% y la cantidad de polvo de abrasión fue disminuida.

- 5 Estos resultados indican que añadiendo el oligómero descrito anteriormente a una composición que comprende un refrigerante de HFO y un lubricante, se obtuvo una capacidad de deslizamiento (lubricidad) del mismo nivel que la composición refrigerante convencional (R410A + lubricante que contiene aditivo de presión extrema) o un nivel ligeramente mejorado.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de una composición refrigerante de HFO para al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en acondicionadores de aire móviles, frigoríficos, congeladores turbo, congeladores para contenedores, acondicionadores de aire domésticos y acondicionadores de aire industriales,
- 5 en donde la composición refrigerante de HFO comprende al menos un tipo de refrigerante de HFO y un polímero de propeno halogenado representado por  $C_3H_aF_bCl_c$  (a condición de que  $a + b + c = 6$ ,  $a =$  un número entero de 1 a 3,  $b =$  un número entero de 3 a 5, y  $c =$  un número entero de 0 a 1) que es un oligómero que tiene un peso molecular de 200 a 900.
2. El uso de la composición refrigerante de HFO según la reivindicación 1,
- 10 en donde el refrigerante de HFO es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 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. El uso de la composición refrigerante de HFO según la reivindicación 1,
- 15 en donde la composición refrigerante de HFO comprende el oligómero en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del refrigerante de HFO.
4. El uso de la composición refrigerante de HFO según la reivindicación 1,  
en donde la composición refrigerante de HFO comprende además un lubricante.
5. El uso de la composición refrigerante de HFO según la reivindicación 4,
- 20 en donde el lubricante es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en glicoles de polialquileno, ésteres de polioliol, éteres de polivinilo y alquilbencenos, que tienen una viscosidad cinemática a 40°C de 5 a 400 cSt.