

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 775**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2012 PCT/EP2012/073665**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079458**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2012 E 12795781 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 2785812**

54 Título: **Uso nuevo para composiciones que comprenden HFC-134a y HFO-1234yf**

30 Prioridad:

01.12.2011 EP 11191468

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

24.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FLOHR, FELIX y
RAU, HELGE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 795 775 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 nuevo para composiciones que comprenden HFC-134a y HFO-1234yf

5 La presente invención se refiere a un uso nuevo de composiciones de hidrofluorocarbonos, que son adecuadas, en particular como reemplazo o sustituto directo de R-404A (es una mezcla de HFC "casi azeotrópica" de 52% en peso de R-143a, 44% en peso R-125 y 4% en peso de R-134a), R-507 (es una mezcla azeotrópica 50-50 de R-125 y R-143a) y R-22. La presente invención también se refiere a una composición azeotrópica específica.

R-404A y R-507 son refrigerantes útiles pero tienen un GWP (potencial de calentamiento global) de 3.300. R-22 tiene algún impacto en el ozono.

10 La publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2010047189 describe composiciones similares a azeótropos de HFO-1234yf y HFC-134a. HFO-1234yf es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$. HFC-134a es 1,1,1,2-tetrafluoroetano, $\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{F}$.

El documento US-A1-2010/0122545 enseña el reemplazo de refrigerantes de alto GWP con composiciones de hidrofluorocarbono de reemplazo que incluyen una mezcla de HFO-1234yf y HFC-134a.

15 La invención ahora pone a disposición usos nuevos para composiciones refrigerantes que tienen un potencial de agotamiento de ozono cero, que son adecuadas como sustitutos directos de R-404A y R-507, especialmente para aplicaciones de refrigeración a baja temperatura.

La invención también proporciona nuevas composiciones que son azeótropos y se pueden usar como sustitutos de directos R-404A, R-507 y R-22, especialmente para aplicaciones de refrigeración a baja temperatura.

Según la presente invención, el uso de un hidrofluorocarbono se proporciona de acuerdo con las reivindicaciones.

20 Más preferiblemente, la invención se refiere al uso de una composición de hidrofluorocarbono que consiste en

HFO-1234yf: 56,5% en peso, y

HFC-134a: 43,5% en peso

Como un sustituto directo de R-404A, R-507 y R-22.

25 El uso de las composiciones de hidrofluorocarbono se puede realizar en un método para enfriar un artículo que comprende condensar las composiciones de hidrofluorocarbono dadas anteriormente en un aparato diseñado para la operación con R-404A o R-507 o R-22 y posteriormente evaporar la composición en la proximidad del artículo a enfriar.

El uso de las composiciones de hidrofluorocarbono se puede realizar alternativamente en un método para calentar un artículo que comprende condensar las composiciones dadas anteriormente en un aparato diseñado para la operación con R-404A o R-507 o R-22 cerca de un artículo y posteriormente, evaporar la composición de hidrofluorocarbono.

30 Los métodos de enfriamiento y calentamiento se pueden realizar con las composiciones de hidrofluorocarbono mencionadas anteriormente mezclada con uno o más aditivos, especialmente mezclada con al menos un lubricante. Los lubricantes adecuados se dan a continuación.

Una composición de hidrofluorocarbono especialmente preferida consiste en

HFO-1234yf: igual o mayor que 56,5 igual o menor que 56,7% en peso, y

35 HFC-134a: igual o superior a 43,3 igual o inferior a 43,5% en peso.

La composición de hidrofluorocarbono más preferida consiste en

HFO-1234yf: 56,5% en peso, y

HFC-134a: 43,5% en peso.

Todos los porcentajes dados anteriormente son relativos al peso total de la composición.

40 Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones de hidrofluorocarbono según la invención cuando se usan para reemplazar R-404A y R-507 en los sistemas de refrigeración existentes, ofrecen buenas características de retorno de aceite mientras mantienen un buen rendimiento, en particular con respecto al COP y, en consecuencia, el consumo de energía. El cambio de temperatura de las composiciones de hidrofluorocarbono según la invención es
45 cero o prácticamente cero, por lo tanto, cuando las composiciones de hidrofluorocarbono, si se desea junto con al menos un aditivo, especialmente junto con al menos un lubricante, se usan como refrigerante, el sobrecalentamiento al final del proceso de evaporación se puede reducir significativamente y, de ahí la temperatura de evaporación

ES 2 795 775 T3

elevada. Las composiciones se pueden usar de forma segura con equipos de refrigeración diseñados para usar con R-404A, R-507 y R-22.

5 Las composiciones de hidrofluorocarbono según la invención son generalmente no inflamables, especialmente cuando se prueban de acuerdo con la norma ASHRAE Standard 34-2007. La no inflamabilidad se encuentra generalmente en las fases líquida y vapor. Las composiciones de hidrofluorocarbono preferidas no son inflamables tanto en fase líquida como en fase vapor en el peor de los casos de fraccionamiento, por ejemplo según la norma Standard ASHRAE 34-2007.

10 Las composiciones de hidrofluorocarbono según la invención tienen generalmente una presión de vapor medida a 55 °C igual o inferior a aproximadamente 25 bares de presión absoluta. Se ha encontrado que las composiciones de hidrofluorocarbono que tienen esta presión tienen una eficiencia de transferencia de calor particular.

Las composiciones de hidrofluorocarbono según la invención generalmente no tienen cambio de temperatura, o tienen un cambio de temperatura, definido como la diferencia de temperatura entre el punto de burbuja y el punto de rocío a la temperatura de ebullición y la presión de ebullición correspondiente de la composición, que es inferior a 0,1 °C. Para muchas de las composiciones de hidrofluorocarbono, es aproximadamente cero.

15 La Tabla 1 a continuación da el comportamiento de la temperatura de presión y el deslizamiento de una composición de hidrofluorocarbono que consiste en 56,5% en peso de HFO-1234yf y 43,5% en peso de HFC-134a. El comportamiento de la temperatura de presión de R-404A y R-507 se da como referencia.

Tabla 1

Temperatura de ebullición °C	R507	R404A	R1234yf/R134a 56,5/43,5 %
	Cambio de temperatura a Temperatura de ebullición K	Cambio de temperatura a Temperatura de ebullición K	Cambio de temperatura a Temperatura de ebullición K
-50	0,00	0,77	0,08
45	0,00	0,74	0,06
40	0,00	0,71	0,05
-35	0,00	0,68	0,03
-30	-0,01	0,65	0,02
-23	-0,01	0,63	0,01
-20	-0,01	0,60	0,01
-15	-0,01	0,58	0,00
-10	-0,02	0,55	0,00
-5	-0,02	0,53	0,00
0	-0,02	0,51	0,00
5	-0,02	0,49	0,00
10	-0,03	0,47	0,00
15	-0,03	0,44	0,01
20	-0,03	0,42	0,01
25	-0,03	0,40	0,02
30	-0,03	0,38	0,02
35	-0,04	0,36	0,02
40	-0,04	0,33	0,03
45	-0,04	0,31	0,03
50	-0,03	0,28	0,03
55	-0,03	0,25	0,03
60	-0,03	0,21	0,03
65	-0,02	0,17	0,02

20 Las composiciones de hidrofluorocarbono según la invención se pueden combinar, por ejemplo, con aditivos o auxiliares utilizados en refrigeración, tales como, en particular, un lubricante para proporcionar composiciones refrigerantes. Los lubricantes adecuados incluyen en particular aquellos que son adecuados para usar con R-404A, R-507 o R-22. Los ejemplos de lubricantes que se pueden combinar adecuadamente con las composiciones de

hidrofluorocarbano según la invención se seleccionan de aceite mineral, por ejemplo aceites minerales nafténicos, lubricantes de aceites de alquilbenceno y aceites de poliol éster o mezclas de los mismos.

5 Cuando las composiciones de hidrofluorocarbano de HFO-1234yf y HFC-134a para uso según la invención, se combinan con un aditivo, en particular un lubricante, como se describe aquí anteriormente, la composición resultante es una composición refrigerante; las composiciones de hidrofluorocarbano que contienen además un aditivo, especialmente el lubricante, es decir, las composiciones refrigerantes resultantes, incluyen la composición de hidrofluorocarbano y el aditivo, que preferiblemente es un lubricante, tal que la relación en peso de la composición de hidrofluorocarbano/aditivo es generalmente igual o mayor que 99:1 igual o menor que 80:20 (peso/peso), preferiblemente igual o mayor que 98,5:1,5, igual o menor que 95:5 (peso/peso).

10 Un aparato preferido que está diseñado para usar con R-404A, R-507 o R-22 contiene una composición refrigerante que comprende una composición de hidrofluorocarbano que consiste en igual o mayor que 56,3 a igual o menor que 56,7% en peso de HFO-1234yf e igual o mayor que 43,3 a igual o menor que 43,7% en peso de HFC-134a y en donde los componentes de la composición refrigerante suman 100% en peso.

15 Un aparato especialmente preferido que está diseñado para usar con R-404A o R-507 o R-22 contiene una composición refrigerante que comprende una composición de hidrofluorocarbano que consiste en igual o mayor que 56,5 a igual o menor que 56,7% en peso de HFO-1234yf y

igual o mayor que 43,3, igual o menor que 43,5% en peso de HFC-134a, y en donde los componentes de la composición refrigerante suman 100% en peso.

20 El aparato más preferido que está diseñado para usar con R-404A o R-507 o R-22 contiene una composición refrigerante que comprende una composición de hidrofluorocarbano que consiste en 56,5% en peso de HFO-1234yf y 43,5% en peso de HFC-134a en donde los componentes de la composición refrigerante se añaden hasta 100% en peso.

25 El aparato que está diseñado para usar con R-404A o R-507 o R-22 contiene así una composición refrigerante que también contiene un lubricante. Los lubricantes se mencionan anteriormente; los lubricantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en aceite mineral, aceite de alquilbenceno y aceites de poliol éster o mezclas de los mismos.

El aparato de refrigeración que está diseñado para usar con R-404A o R-507 o R-22 según la invención es preferiblemente adecuado para proporcionar refrigeración a baja temperatura.

30 Se entiende que "refrigeración a baja temperatura" significa en particular enfriar un cuerpo para ser enfriado a una temperatura de -45 °C a -20 °C. Las composiciones refrigerantes según la invención y el aparato de refrigeración según la invención son particularmente adecuados para enfriar un cuerpo para ser enfriado a una temperatura de -35 °C a -20 °C.

Las composiciones refrigerantes para uso en la invención y el aparato de refrigeración para uso en la invención también son adecuados para la "refrigeración normal", se entiende que dignifica en particular el enfriamiento de un cuerpo para ser enfriado a una temperatura de más de -20°C a +5 °C.

35 En una realización particular, el aparato de refrigeración para uso en la invención, se ha usado con R-404A o R-507 o R-22, y R-404A o R-507 o R-22, se han reemplazado por las composiciones de hidrofluorocarbano para su uso en la invención. En un aspecto particular del aparato de refrigeración según esta realización, se usó un lubricante, en particular como se describió anteriormente, se usó con R-404A o R-507 o R-22, y dicho lubricante se ha mantenido al menos parcialmente en el aparato para usar con la composición.

40 Las composiciones de hidrofluorocarbano para usar en la invención se usan como reemplazos directos para R-404A o R-507 o R-22.

En caso de que la divulgación de cualquier patente, solicitudes de patente y publicaciones que se incorpore al presente por referencia entre en conflicto con la descripción de la presente solicitud en la medida en que pueda dejar un término poco claro, la presente descripción tendrá prioridad.

45 Los ejemplos que se presentan a continuación tienen la intención de ilustrar la invención sin limitarla.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención): refrigeración con una composición

50 En un aparato que funciona con un ciclo de refrigeración simple que contiene una composición que consiste en 56,5% en peso de HFO-1234yf y 43,5% en peso de HFC-134a (en adelante también denominado "composición"), la evaporación de la composición refrigerante se lleva a cabo a -30 °C y la condensación se lleva a cabo a temperaturas variables (30/35/40/45 °C). El sobrecalentamiento es de 5K y el subenfriamiento es de 2K. La eficiencia del compresor a las diferentes temperaturas se da en la tabla 2 a continuación.

Ejemplo 2 (comparación): refrigeración con refrigerantes de la técnica anterior

Siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, se da la capacidad de enfriamiento volumétrico de R-404A y R-507 a diferentes temperaturas para comparación.

- 5 Los resultados de los ejemplos 1 y 2 se muestran en la Tabla 2. Es evidente que la composición según la invención se acerca más a la capacidad de enfriamiento volumétrico de R-404A y R-507 y es superior a la técnica anterior de los reemplazos de R22 de agotamiento sin ozono.

Tabla 2

Refrigerante	t. evap. °C	t. cond. °C	p. evap. bar	Relación p. cond/p.evap	Eficiencia del compresor	COP	Qvol.kJ/m3
R404A	-30	30	2,02	7,06	0,82	2,28	1158,36
	-30	35	2,02	8,01	0,82	2,00	1077,91
	-30	40	2,02	9,05	0,82	1,74	995,91
R507	-30	45	2,02	10,18	0,82	1,51	909,65
	-30	30	2,13	6,86	0,82	2,29	1201,24
	-30	35	2,13	7,78	0,82	2,00	1115,44
Composición	-30	40	2,13	8,78	0,82	1,74	1027,10
	-30	45	2,13	9,89	0,82	1,50	935,71
	-30	30	1,09	9,07	0,82	2,42	714,81
	-30	35	1,09	9,23	0,82	2,14	671,37
	-30	40	1,09	10,52	0,82	1,86	627,15
	-30	45	1,09	11,93	0,82	1,66	582,05

T. evap. Temperatura de evaporación
T cond. Temperatura de condensación
P evap. Presión de evaporación
P cond. Presión de condensación
COP Coeficiente de rendimiento
Qvol. Capacidad volumétrica

Se puede ver en la tabla 2 que el coeficiente de rendimiento (COP) de la mezcla azeotrópica es comparablemente alto.

Ejemplo 3: Sustitución del refrigerante R-404A

5 Se opera un aparato de refrigeración que usa R-404A como una composición de hidrofluorocarbono y usando un
aceite mineral como lubricante. Para sustituir R-404A por la composición azeotrópica de hidrofluorocarbono de la
invención, se desconecta la alimentación del aparato de refrigeración. Se recupera el R-404A en el aparato. El aceite
mineral se verifica y, si es necesario, se elimina. En este caso, se determina su cantidad y se compara con la carga
de aceite recomendada para determinar aproximadamente la cantidad de aceite que queda en el aparato. El aceite
10 gastado se reemplaza por la cantidad apropiada de aceite limpio. Si se desea, el aparato se enciende mientras se
realiza el procedimiento de cambio de aceite hasta alcanzar el nivel deseado de aceite gastado. Se realiza una prueba
de fugas de 24 horas aplicando nitrógeno seco. Si la presión después de 24 horas tiene un nivel residual aceptable,
se aplica vacío al aparato, y después de haber evacuado los componentes de bajo punto de ebullición en el aparato,
se introduce la cantidad apropiada de la composición azeotrópica de hidrofluorocarbono de HFC-1234yf y HFC-134a,
preferiblemente en forma líquida. El aparato se enciende, se verifica el nivel de refrigerante y aceite mineral y, si es
15 necesario, se añade refrigerante y/o aceite. Se añade una etiqueta al aparato.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de hidrofluorocarbono que consiste en igual o mayor que 56,3 a igual o menor a 56,7% en peso de HFO-1234yf e igual o mayor a 43,3 a igual o menor a 43,7% en peso de HFC-134a como reemplazo directo de R-404A, R-507 o R-22.
- 5 2. El uso de la reivindicación 1, en donde la composición de hidrofluorocarbono consiste en igual o mayor que 56,5% en peso a igual o menor que 56,7% en peso de HFO-1234yf e igual o mayor que 43,3% en peso a igual o menor que 43,5% en peso de HFC-134a, en donde los contenidos de HFO-1234yf y HFC-134a suman 100% en peso.
3. El uso de la reivindicación 2, en donde la composición de hidrofluorocarbono consiste en 56,5% en peso de HFO-1234yf y 43,5% en peso de HFC-134a.
- 10 4. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición de hidrofluorocarbono se usa mezclada con un lubricante.
5. El uso de la reivindicación 4, en donde el lubricante se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral, aceite de alquilbenceno y aceite de poliol éster.
- 15 6. El uso de la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en donde la relación en peso de la composición de hidrofluorocarbono al lubricante es de 99:1 a 80:20.