

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 811**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

B65D 90/04 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C09D 171/00 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

F17C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2017 PCT/FR2017/050618**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.09.2017 WO17162962**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2017 E 17715239 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3433323**

54 Título: **Recipiente para el almacenamiento de una composición que comprende tetrafluoropropeno y a un método para su almacenamiento**

30 Prioridad:

22.03.2016 FR 1652437

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

09.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOUSSAND, BÉATRICE;
RACHED, WISSAM y
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 810 811 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

Recipiente para el almacenamiento de una composición que comprende tetrafluoropropeno y a un método para su almacenamiento

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método para el almacenamiento de una composición que comprende tetrafluoropropeno. La presente invención se refiere también a un recipiente para almacenar una composición que comprende tetrafluoropropeno. En particular, la presente invención se refiere a un recipiente y a un método para almacenar de forma estable una composición que comprende tetrafluoropropeno.

Antecedentes tecnológicos de la invención

- 10 En los últimos años, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, en lo sucesivo, denominado igualmente HFO-1234yf) ha llamado la atención como nuevo refrigerante para reemplazar refrigerantes tales como, por ejemplo, clorofluorocarbonos (CFC), hidroc fluorocarbonos (HCFC) o hidrofluorocarbonos (HFC), que son gases con efecto invernadero. En general, los compuestos del tipo hidroc fluoropropeno, hidrofluoropropeno pueden ser inestables y generar la formación de coproductos en presencia de agua, ácido u oxígeno. Se conoce principalmente por el
- 15 documento US 9.228.128 un método de estabilización del 1,1,2,3-tetracloropropeno en presencia de morfina o de uno de sus derivados o de fosfato de trialquilo.

- En cuanto al HFO-1234yf se almacena generalmente en estado gaseoso y/o en estado líquido y se transporta en un recipiente cerrado bajo presión. Bajo ciertas condiciones, el HFO-1234yf se puede degradar y/o polimerizar en presencia de oxígeno. El documento US2015/0051426 describe principalmente el almacenamiento de HFO-1234yf en un contenedor en el que la concentración de oxígeno se mantiene por debajo de 1000 ppm en volumen para evitar su degradación y polimerización.
- 20

- La presencia de depósitos sólidos asociados a la degradación del HFO-1234yf durante su almacenamiento o su transporte puede impedir su uso posterior como refrigerante. Además, en caso de la presencia de un estabilizador en la composición, es necesario retirar el estabilizador antes de la utilización del HFO-1234yf, lo que complica su uso y aumenta los riesgos asociados a la presencia residual del estabilizador.
- 25

Los documentos US 4442246, EP 0006334 y WO 2014/197215 describen recipientes de metal y que comprenden una superficie interior recubierta con una resina a base de polioliol o poliéter. Sin embargo, estos documentos no describen composiciones que comprendan tetrafluoropropeno.

- 30 Por tanto, existe la necesidad de implementar un método de almacenamiento que permita evitar los inconvenientes de los métodos conocidos.

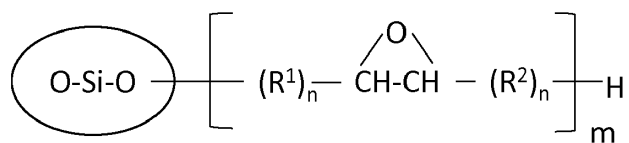
Sumario de la invención

- Según un primer aspecto, la invención proporciona un recipiente que contiene una composición que comprende tetrafluoropropeno, siendo dicho recipiente de metal y comprendiendo una superficie interior, estando dicha superficie interior en contacto con dicha composición al menos parcialmente recubierta con una resina de tipo poliéter o polioliol, comprendiendo ventajosamente dicha composición al menos 15% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición.
- 35

Según un modo de realización preferido, la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de monómeros que comprenden un grupo funcional oxirano o fenol.

- 40 Preferiblemente, la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de monómeros que comprenden un resto siloxirano.

En particular, la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de monómeros que comprenden un resto siloxirano de fórmula (I)



(I)

- 45 en la que R^1 y R^2 son independientemente uno del otro, e independientemente para cada unidad n y m , un grupo arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{18}$, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, cicloalquilo de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, cicloalqueno de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, alqueno de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, carbonilo de fórmula $\text{R}^3\text{-C(O)-R}^4$, éster de fórmula $\text{R}^3\text{-C(O)-O-R}^4$, éter de fórmula $\text{R}^3\text{-O-R}^4$; una amina de fórmula $\text{R}^3\text{-N-R}^4$,

ES 2 810 811 T3

- 5 pudiendo ser R^2 igualmente un grupo aldehído de fórmula $R^3-C(O)-H$; eligiéndose R^3 y R^4 independientemente uno del otro entre un grupo arilo de C_6-C_{18} , alquilo de C_1-C_{20} , cicloalquilo de C_3-C_{20} , cicloalqueno de C_3-C_{20} o alqueno de C_2-C_{20} ; m es un número entero de 1 a 30, ventajosamente de 1 a 20, preferiblemente de 5 a 10; y n es independientemente para R^1 y R^2 un número entero de 1 a 30, ventajosamente de 1 a 20, preferiblemente de 5 a 10.
- Según otro modo de realización preferido, la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de condensados de un compuesto **A** con un compuesto **B**, siendo el compuesto **A** un compuesto de fenol sustituido o no sustituido y siendo el compuesto **B** un compuesto de fórmula $R^1C(O)R^2$ en la que R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, alquilo de C_1-C_{20} , arilo de C_6-C_{20} , cicloalquilo de C_3-C_{20} , alqueno de C_2-C_{20} .
- 10 Preferiblemente, el compuesto **A** es el fenol C_6H_5OH y el compuesto **B** es formaldehído.
- Según un modo de realización preferido, al menos 90% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición está recubierta por dicha resina de tipo poliéter o polioliol, ventajosamente al menos 95% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición está recubierta por dicha resina de tipo poliéter o polioliol, preferiblemente al menos 98% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición está recubierta por dicha resina de tipo poliéter o polioliol, en particular al menos 99% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición está recubierta por dicha resina de tipo poliéter o polioliol, más particularmente toda la superficie interior del recipiente en contacto con dicha composición está recubierta por dicha resina de tipo poliéter o polioliol.
- 15 Según un modo de realización preferido, el recipiente es de acero.
- Según un modo de realización preferido, el recipiente es de acero al carbono.
- 20 Según un modo de realización preferido, la composición comprende menos de 10.000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, ventajosamente menos de 5000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, preferiblemente menos de 1000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, en particular de 0,1 ppm a 100 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más particularmente de 1 a 20 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición.
- 25 Según un modo de realización preferido, la composición tiene un contenido de ácido, calculado en equivalente de ácido clorhídrico, inferior a 100 ppm en peso en base al peso total de la composición, ventajosamente inferior a 50 ppm en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente inferior a 10 ppm en peso en base al peso total de la composición, en particular de 0,01 ppm a 2 ppm en peso en base al peso total de la composición.
- Según un modo de realización preferido, la composición está compuesta de una fase gaseosa y una fase líquida.
- 30 Según un modo de realización preferido, la composición comprende un contenido de aire gaseoso de 0,1% a 5% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, ventajosamente de 0,5% a 3% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, preferiblemente del 0,01% al 2% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa.
- Según un modo de realización preferido, la composición comprende al menos 90% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, ventajosamente al menos 95% en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente al menos 98% en peso en base al peso total de la composición, en particular al menos 99,5% en peso en base al peso total de la composición.
- Según un modo de realización preferido, el tetrafluoropropeno es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno o 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 40 Según un modo de realización preferido, el recipiente es un recipiente cerrado resistente a una presión de prueba, estando comprendida dicha presión de prueba entre 10 y 100 bares, ventajosamente entre 15 y 70 bares, preferiblemente entre 20 y 60 bares, en particular de 40 a 50 bares.
- Según un modo de realización preferido, dicho recipiente tiene forma cilíndrica y está montado dentro de un marco de acero, respetando dicho marco las dimensiones de los contenedores ISO según las normas ISO 1496-1:2013.
- 45 Según un segundo aspecto, la invención proporciona un método para el almacenamiento de una composición que comprende tetrafluoropropeno, comprendiendo dicho método el suministro de un recipiente de metal cuya superficie interior está al menos parcialmente recubierta por una resina de tipo poliéter o polioliol; y el llenado de dicho recipiente con una composición que comprende tetrafluoropropeno.
- Según un modo de realización preferido, el recipiente es de acero al carbono y el revestimiento es una resina de poliéter o polioliol según la invención; y ventajosamente el tetrafluoropropeno es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno o 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 50 Según un tercer aspecto, la invención proporciona un dispositivo para cargar un circuito de climatización o refrigeración, o para reemplazar una mezcla refrigerante contenida en un circuito de climatización o un circuito de

refrigeración, comprendiendo dicho dispositivo un primer recipiente según la invención y un segundo recipiente que comprende un lubricante, comprendiendo ventajosamente dicho dispositivo igualmente uno o varios conductos adecuados para conectar dichos primer y segundo recipientes al circuito de climatización o refrigeración, siendo preferiblemente el circuito de climatización un circuito de climatización de un vehículo.

5 Descripción detallada de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un recipiente. El recipiente puede tener cualquier forma, sin embargo, el recipiente es preferiblemente cilíndrico. El recipiente comprende una superficie interior. Preferiblemente, el recipiente contiene una composición que comprende tetrafluoropropeno. Dicho recipiente es preferiblemente de metal. El recipiente puede estar compartimentado opcionalmente, por ejemplo, para contener en cada uno de los compartimentos composiciones que comprenden diferentes cantidades de tetrafluoropropeno o para contener, por ejemplo, en un compartimento una composición que comprende tetrafluoropropeno y en otro compartimento otro compuesto, por ejemplo un lubricante, u otro compuesto fluorado, tal como un hidrofluorocarbono, un hidroclorofluorocarbono o un hidroclorocarbono.

El recipiente puede ser adecuado para el transporte de una composición que comprende tetrafluoropropeno y/o para el almacenamiento de una composición que comprende tetrafluoropropeno. Este último puede ser obtenido, por ejemplo, a partir de una unidad de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno o de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

El recipiente puede estar provisto de una o varias válvulas que permitan su llenado y/o vaciado. Por ejemplo, puede estar colocada una válvula de entrada para que el recipiente sea alimentado con un flujo que contiene una composición que comprende tetrafluoropropeno. El recipiente puede estar equipado igualmente con una o varias válvulas de salida que permiten vaciar dicho recipiente de la composición que contiene. Por ejemplo, la composición se puede retirar del recipiente para alimentar un dispositivo de purificación de la composición que comprende tetrafluoropropeno o para alimentar un segundo recipiente según la presente invención y adaptado para el transporte de una composición que comprende tetrafluoropropeno. La composición se puede retirar igualmente del recipiente para alimentar un circuito de climatización. Por tanto, el recipiente según la presente invención puede ser una cuba de almacenamiento de una composición que comprende tetrafluoropropeno o un recipiente que cumple las normas de transporte ISO. Dicho recipiente es preferiblemente un recipiente cerrado resistente a la presión. El recipiente puede ser una botella o cartucho o un pequeño contenedor resistente a la presión, cuyo volumen puede ser preferiblemente inferior a 1 m³, ventajosamente inferior a 0,1 m³, preferiblemente inferior a 0,01 m³. Alternativamente, el recipiente puede ser una cuba de almacenamiento o de transporte cuyo volumen puede ser superior a 0,5 m³, ventajosamente superior a 100 m³, preferiblemente superior a 1000 m³, en particular superior a 5000 m³. Preferiblemente, la cuba de almacenamiento o de transporte puede ser de forma esférica o cilíndrica. El recipiente según la presente invención puede comprender una pared térmicamente aislante.

Preferiblemente, dicha superficie interior del recipiente en contacto con dicha composición que comprende tetrafluoropropeno está al menos parcialmente recubierta por una resina de tipo poliéter o polioliol.

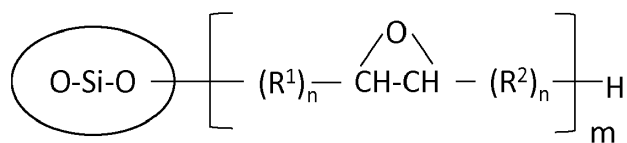
Según un modo de realización preferido, al menos 90% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición puede estar recubierta con una resina de tipo poliéter o polioliol, ventajosamente al menos 95% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición puede estar recubierta con una resina de tipo poliéter o polioliol, preferiblemente al menos 98% de dicha superficie interna en contacto con dicha composición puede estar recubierta con una resina de tipo poliéter o polioliol, en particular al menos 99% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición puede estar recubierta con una resina de tipo poliéter o polioliol. Más particularmente, toda la superficie interior en contacto con dicha composición contenida en dicho recipiente puede estar recubierta con una resina del tipo poliéter o polioliol. Esto permite minimizar los contactos entre dicha composición y el acero. En efecto, un contacto prolongado entre la composición que comprende tetrafluoropropeno y el acero, principalmente el hierro contenido en el acero, puede favorecer la formación de hidrógeno, principalmente si la composición comprende agua o ácido clorhídrico.

Según un modo de realización preferido, la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de monómeros que comprenden un grupo funcional oxirano o fenol.

Ventajosamente, el grupo funcional oxirano puede estar unido a uno o varios óxidos metálicos. El óxido metálico puede ser sílice, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de antimonio, óxido de zinc, óxido de hierro u óxido de molibdeno. Preferiblemente, el grupo funcional oxirano puede estar unido a óxido de aluminio o sílice.

Según modo de realización preferido, la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de monómeros que comprenden un resto siloxirano.

Preferiblemente, la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de monómeros que comprenden un resto siloxirano de fórmula (I)



(I)

en la que R¹ y R² son independientemente uno del otro, e independientemente para cada unidad n y m, un grupo arilo de C₆-C₁₈, alquilo de C₁-C₂₀, cicloalquilo de C₃-C₂₀, cicloalqueno de C₃-C₂₀, alqueno de C₂-C₂₀, carbonilo de fórmula R³-C(O)-R⁴, éster de fórmula R³-C(O)-O-R⁴, éter de fórmula R³-O-R⁴; una amina de fórmula R³-N-R⁴, pudiendo ser R² igualmente un grupo aldehído de fórmula R³-C(O)-H; eligiéndose R³ y R⁴ independientemente uno del otro entre un grupo arilo de C₆-C₁₈, alquilo de C₁-C₂₀, cicloalquilo de C₃-C₂₀, cicloalqueno de C₃-C₂₀ o alqueno de C₂-C₂₀; m es un número entero de 1 a 30, ventajosamente de 1 a 20, preferiblemente de 5 a 10; y n es independientemente para R¹ y R² un número entero de 1 a 30, ventajosamente de 1 a 20, preferiblemente de 5 a 10.

El término «alquilo» designa un radical monovalente procedente de un alcano, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono. El término «cicloalquilo» designa un radical monovalente procedente de un cicloalcano que comprende de 3 a 20 átomos de carbono. El término «arilo» designa un radical monovalente procedente de un areno que comprende de 6 a 18 átomos de carbono. El término «alqueno» designa un radical monovalente de 2 a 20 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono. El término «halógeno» se refiere a un grupo -F, -Cl, -Br o -I. El término «cicloalqueno» se refiere a un radical monovalente procedente de un cicloalqueno que comprende de 3 a 20 átomos de carbono. Los grupos alquilo de C₁-C₂₀, alqueno de C₂-C₂₀, alquilo de C₂-C₂₀, cicloalquilo de C₃-C₂₀, cicloalqueno de C₃-C₂₀, arilo de C₆-C₁₈ pueden estar sustituidos o no con uno o varios sustituyentes -OH, halógeno, -NR^aC(O)R^b, -C(O)NR^aR^b, -NR^aR^b, -OR^a, -CO₂R^a, -OC(O)OR^a, -OC(O)R^a, -C(O)H, -C(O)R^a, donde R^a y R^b son independientemente uno del otro hidrógeno, alquilo de C₁-C₂₀ no sustituido, alqueno de C₂-C₂₀ no sustituido, cicloalquilo de C₃-C₂₀ no sustituido, cicloalqueno de C₃-C₂₀ no sustituido, arilo de C₆-C₁₈ no sustituido. En los sustituyentes -NR^aR^b, R^a y R^b pueden formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo saturado o insaturado, aromático o no, que comprende de 5 a 10 eslabones.

Según otro modo de realización preferido, la resina de tipo poliéter o polioli se obtiene a partir de condensados de un compuesto **A** con un compuesto **B**, siendo el compuesto **A** un compuesto de fenol sustituido o no sustituido y siendo el compuesto **B** un compuesto de fórmula R⁵C(O)R⁶, en la que R⁵ y R⁶ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₂₀, cicloalquilo de C₃-C₂₀, alqueno de C₂-C₂₀. El compuesto de fenol sustituido puede estar sustituido con uno cualquiera de los sustituyentes mencionados anteriormente. Preferiblemente, el compuesto **A** es un fenol no sustituido. Ventajosamente, el compuesto **B** es un compuesto de fórmula R⁵C(O)R⁶, en la que R⁵ y R⁶ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₁₀, arilo de C₆-C₁₀, cicloalquilo de C₃-C₁₀, alqueno de C₂-C₁₀. Preferiblemente, el compuesto **B** es un compuesto de fórmula R⁵C(O)R⁶, en la que R⁵ y R⁶ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₅, arilo de C₆-C₁₀, cicloalquilo de C₃-C₆, alqueno de C₂-C₅. En particular, el compuesto **B** es un compuesto de fórmula R⁵C(O)R⁶, en la que R⁵ y R⁶ son hidrógeno.

Preferiblemente, el compuesto **A** es fenol C₆H₅OH y el compuesto **B** es formaldehído.

Según un modo de realización preferido, el recipiente puede ser de acero. Ventajosamente, el recipiente es de acero al carbono o acero inoxidable. Preferiblemente, el recipiente es de acero al carbono.

Ventajosamente, dicha composición comprende al menos 15% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición. Preferiblemente, dicha composición comprende al menos 40% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, más preferiblemente al menos 60% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, en particular al menos 70% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, más particularmente al menos 80% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición.

Según un modo de realización particular, dicha composición puede comprender al menos 90% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, ventajosamente al menos 95% en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente al menos el 98% en peso en base al peso total de la composición, en particular al menos 99.5% en peso en base al peso total de la composición.

Preferiblemente, el tetrafluoropropeno puede ser 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Por tanto, dicha composición puede comprender al menos 15% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición. Preferiblemente, dicha composición comprende al menos 40% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, más preferiblemente al menos 60% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, en particular al menos 70% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, más particularmente al menos 80% en peso de 2,3,3,3-

ES 2 810 811 T3

- 5 tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición. Según un modo de realización particular, dicha composición puede comprender al menos 90% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, ventajosamente al menos 95% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, preferiblemente al menos 98% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, en particular al menos 99,5% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición.
- 10 Alternativamente, dicha composición puede comprender al menos 15% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición. Preferiblemente, dicha composición comprende al menos 40% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, más preferiblemente al menos 60% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, en particular al menos 70% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, más particularmente al menos 80% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición. Según una realización particular, dicha composición puede comprender al menos 90% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, ventajosamente al menos 95% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, preferiblemente al menos 98% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, en particular al menos 99,5% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición.
- 15 Dicha composición contenida en el recipiente puede comprender menos de 10000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, ventajosamente menos de 5000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, preferiblemente menos de 1000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más preferiblemente menos de 500 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, en particular menos de 100 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más particularmente menos de 50 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición.
- 20 Ventajosamente, dicha composición puede comprender de 0,01 a 500 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, preferiblemente de 0,05 a 250 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición. En particular de 0,1 ppm a 100 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más particularmente de 1 a 20 ppm de agua en base al peso total de la composición.
- 25 Según un modo de realización preferido, dicha composición puede comprender un contenido de aire gaseoso de 0,1% a 5% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, ventajosamente de 0,5% a 3%, preferiblemente de 0,01% a 2% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa.
- 30 Preferiblemente, dicha composición puede comprender menos de 10.000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, ventajosamente menos de 5000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, preferiblemente menos de 1000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más preferiblemente menos de 500 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, en particular menos de 100 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más particularmente menos de 50 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición; y un contenido de aire gaseoso de 0,1% a 5% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, ventajosamente de 0,5% a 3% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, preferiblemente de 0,01% a 2% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa.
- 35 En particular, dicha composición puede comprender de 0,01 a 500 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, preferiblemente de 0,05 a 250 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, en particular de 0,1 ppm a 100 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más particularmente de 1 a 20 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición; y un contenido de aire gaseoso de 0,1% a 5% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, ventajosamente de 0,5% a 3% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, preferiblemente de 0,01% a 2% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa.
- 40 Según un modo de realización preferido, la composición puede tener un contenido de ácido, calculado en equivalente de ácido clorhídrico, inferior a 100 ppm en peso de ácido en base al peso total de la composición, ventajosamente inferior a 50 ppm en peso de ácido en base al peso total de la composición, preferiblemente inferior a 10 ppm en peso de ácido en base al peso total de la composición, en particular de 0,01 ppm a 2 ppm en peso de ácido en base al peso total de la composición.
- 45 Ventajosamente, dicha composición puede tener un contenido de ácido, calculado en equivalente de ácido clorhídrico, inferior a 100 ppm en peso en base al peso total de la composición, ventajosamente inferior a 50 ppm en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente inferior a 10 ppm en peso en base al peso total de la composición, en particular de 0,01 ppm a 2 ppm en peso en base al peso total de la composición; y puede comprender menos de 10.000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, ventajosamente menos de 5000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, preferiblemente menos de 1000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más preferiblemente menos de 500 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, en particular menos de 100 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más particularmente menos de 50 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición. Alternativamente, dicha composición puede tener un contenido de ácido, calculado en equivalente de ácido
- 50
- 55

5 clorhídrico, inferior a 100 ppm en peso en base al peso total de la composición, ventajosamente inferior a 50 ppm en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente inferior a 10 ppm en peso en base al peso total de la composición, en particular de 0,01 ppm a 2 ppm en peso en base al peso total de la composición; y puede comprender de 0,01 a 500 ppm de agua en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente de 0,05 a 250 ppm en peso en base al peso total de la composición, en particular 0,1 ppm a 100 ppm en peso en base al peso total de la composición, más particularmente de 1 a 20 ppm en peso en base al peso total de la composición.

10 Dicha composición puede tener un contenido de ácido, calculado en equivalente de ácido clorhídrico, inferior a 100 ppm en peso en base al peso total de la composición, ventajosamente inferior a 50 ppm en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente inferior a 10 ppm en peso en base al peso total de la composición, en particular de 0,01 ppm a 2 ppm en peso en base al peso total de la composición; y un contenido de aire gaseoso de 0,1% a 5% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, ventajosamente de 0,5% a 3% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, preferiblemente de 0,01% a 2% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa.

15 Preferiblemente, dicha composición puede tener un contenido de ácido, calculado como equivalente de ácido clorhídrico, inferior a 100 ppm en peso en base al peso total de la composición, ventajosamente inferior a 50 ppm en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente inferior a 10 ppm en peso en base al peso total de la composición, en particular de 0,01 ppm a 2 ppm en peso en base al peso total de la composición; y un contenido de aire gaseoso de 0,1% a 5% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, ventajosamente de 0,5% a 3% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, preferiblemente de 0,01% a 2% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa; y puede comprender de 0,01 a 500 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, preferiblemente de 0,05 a 250 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, en particular de 0,1 ppm a 100 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más particularmente de 1 a 20 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición.

25 Preferiblemente, dicha composición puede tener un contenido de ácido, calculado como equivalente de ácido clorhídrico, inferior a 100 ppm en peso en base al peso total de la composición, ventajosamente inferior a 50 ppm en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente inferior a 10 ppm en peso en base al peso total de la composición, en particular de 0,01 ppm a 2 ppm en peso en base al peso total de la composición; y un contenido de aire gaseoso de 0,1% a 5% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, ventajosamente de 0,5% a 3% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, preferiblemente de 0,01% a 2% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa; y puede comprender menos de 10000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, ventajosamente menos de 5000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, preferiblemente menos de 1000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más preferiblemente menos de 500 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, en particular menos de 100 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más particularmente menos de 50 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición.

30 Dicho recipiente puede ser un recipiente cerrado resistente a una presión de prueba, pudiendo estar comprendida dicha presión de prueba entre 10 y 100 bares, ventajosamente entre 15 y 70 bares, preferiblemente entre 20 y 60 bares, en particular entre 40 y 50 bares.

40 Preferiblemente, cuando dicha composición está contenida en el recipiente, puede estar compuesta de una fase gaseosa y una fase líquida. En particular, la fase gaseosa y la fase líquida pueden tener la misma composición química, es decir que la proporción de tetrafluoropropeno en la fase líquida y en la fase gaseosa sea sustancialmente idéntica, cuando dicha composición comprende al menos 95% en peso de tetrafluoropropeno, preferiblemente al menos 98% en peso de tetrafluoropropeno, en particular al menos 99,5% en peso de tetrafluoropropeno.

45 Según un modo de realización preferido, dicho recipiente tiene forma cilíndrica y está montado dentro de un marco de acero, respetando dicho marco las dimensiones de los contenedores ISO según las normas ISO 1496-1:2013.

50 Según otro modo de realización preferido, dicho recipiente es un cartucho resistente a dicha presión de prueba mencionada anteriormente. Preferiblemente, el volumen interno del cartucho que contiene una composición que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno o 1,3,3,3-tetrafluoropropeno es inferior a 1 m³, ventajosamente inferior a 0,1 m³, preferiblemente inferior a 0,01 m³.

55 Según un segundo aspecto, la invención proporciona un método para el almacenamiento de una composición que comprende tetrafluoropropeno, comprendiendo dicho método el suministro de un recipiente de metal cuya superficie interior está al menos parcialmente recubierta por una resina de tipo poliéter o polioli; y el llenado de dicho recipiente con una composición que comprende tetrafluoropropeno. El recipiente y la composición son tales como se definen en el primer aspecto de la presente invención.

Según un modo de realización preferido, el recipiente es de acero al carbono y la resina es como se define anteriormente en la descripción detallada de la invención, y ventajosamente el tetrafluoropropeno es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un dispositivo. Dicho dispositivo comprende un recipiente, preferiblemente una botella o un cartucho o un contenedor pequeño, según la presente invención y un segundo recipiente que comprende un lubricante. El dispositivo según la invención se puede adaptar así a la preparación de una mezcla refrigerante que comprende un lubricante y tetrafluoropropeno. El dispositivo según la invención también se puede adaptar a la carga de un circuito de climatización, preferiblemente de automóvil, o de refrigeración. Preferiblemente, el lubricante se puede adaptar a la climatización de automóviles. Como lubricantes, se pueden utilizar en particular polialqueno-glicoles, poliolésteres y/o poliviniléteres. Dicho dispositivo comprende igualmente conectores que conectan, independientemente o no, cada uno de los recipientes a un recipiente o a un circuito de climatización o refrigeración en el que el lubricante de dicho segundo recipiente está mezclado con dicha composición que comprende tetrafluoropropeno contenido en dicho recipiente según la presente invención.

Ejemplos

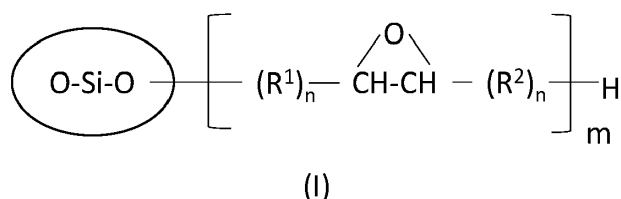
Piezas de acero al carbono recubiertas totalmente de una resina obtenida a partir de un monómero que comprende un grupo funcional de tipo siloxirano o de una resina obtenida a partir de condensados de fenol y formaldehído se introducen en tubos de vidrio sellados. Se introducen por pesada en cada tubo 5000 ppm de ácido clorhídrico 0,1 N. El tubo sellado se coloca en nieve carbónica para facilitar la extracción y la transferencia del fluido refrigerante al mismo. La botella que contiene el fluido refrigerante se conecta al tubo sellado, se extrae el conjunto del dispositivo y se verifica la estanqueidad. El fluido se descomprime luego en una botella tampón de volumen conocido. Se puede así introducir una masa determinada de fluido en el tubo sellado. Esta masa se calcula en función de la diferencia de presión, de la temperatura y del volumen tampón. Se verifica con ayuda de un manómetro que el producto ha sido bien transferido y se sella el tubo. El tubo así sellado se pesa, luego se coloca en una funda metálica y se coloca en una estufa a 85°C durante 14 días o durante 1 mes. En este ejemplo, el fluido refrigerante es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

La observación visual de los tubos no muestra ningún cambio de color del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno líquido después de 14 días o 1 mes. No se detecta ningún coproducto en el fluido refrigerante. La resina obtenida a partir de un monómero que comprende un grupo funcional de tipo siloxirano muestra después de un mes una ligera coloración. La resina obtenida a partir de condensados de fenol con formaldehído, por otro lado, no muestra ningún cambio de aspecto después de 1 mes. Un recipiente revestido de una resina obtenida a partir de condensados de fenol con formaldehído permite el almacenamiento o el transporte de tetrafluoropropeno de manera prolongada sin degradación.

30

REIVINDICACIONES

1. Recipiente que contiene una composición que comprende tetrafluoropropeno, siendo dicho recipiente de metal y comprendiendo una superficie interior, estando dicha superficie interior en contacto con dicha composición al menos parcialmente recubierta con una resina de tipo poliéter o polioliol, comprendiendo ventajosamente dicha composición al menos 15% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición.
2. Recipiente según la reivindicación anterior, caracterizado por que la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de monómeros que comprenden un grupo funcional oxirano o fenol.
3. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de monómeros que comprenden un resto siloxirano.
4. Recipiente según la reivindicación anterior, caracterizado por que la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de monómeros que comprenden un resto siloxirano de fórmula (I)



en la que R¹ y R² son independientemente uno del otro, e independientemente para cada unidad n y m, un grupo arilo de C₆-C₁₈, alquilo de C₁-C₂₀, cicloalquilo de C₃-C₂₀, cicloalqueno de C₃-C₂₀, alqueno de C₂-C₂₀, carbonilo de fórmula R³-C(O)-R⁴, éster de fórmula R³-C(O)-O-R⁴, éter de fórmula R³-O-R⁴; una amina de fórmula R³-N-R⁴, pudiendo ser R² igualmente un grupo aldehído de fórmula R³-C(O)-H; eligiéndose R³ y R⁴ independientemente uno del otro entre un grupo arilo de C₆-C₁₈, alquilo de C₁-C₂₀, cicloalquilo de C₃-C₂₀, cicloalqueno de C₃-C₂₀ o alqueno de C₂-C₂₀; m es un número entero de 1 a 30, ventajosamente de 1 a 20, preferiblemente de 5 a 10; y n es independientemente para R¹ y R² un número entero de 1 a 30, ventajosamente de 1 a 20, preferiblemente de 5 a 10.

5. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la resina de tipo poliéter o polioliol se obtiene a partir de condensados de un compuesto **A** con un compuesto **B**, siendo el compuesto **A** un compuesto fenol sustituido o no y siendo el compuesto **B** un compuesto de fórmula R⁵C(O)R⁶ en la que R⁵ y R⁶ son independientemente hidrógeno, alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₂₀, cicloalquilo de C₃-C₂₀ o alqueno de C₂-C₂₀.
6. Recipiente según la reivindicación anterior, caracterizado por que el compuesto **A** es fenol C₆H₅OH y el compuesto **B** es formaldehído.
7. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos 90% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición está recubierta con dicha resina de tipo poliéter o polioliol, ventajosamente al menos 95% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición está recubierta con dicha resina de tipo poliéter o polioliol, preferiblemente al menos 98% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición está recubierta con dicha resina de tipo poliéter o polioliol, en particular al menos 99% de dicha superficie interior en contacto con dicha composición está recubierta con dicha resina de tipo poliéter o polioliol, más particularmente toda la superficie interior del recipiente en contacto con dicha composición está recubierta con dicha resina de tipo poliéter o polioliol.
8. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el recipiente es de acero.
9. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el recipiente es de acero al carbono.
10. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición comprende menos de 10.000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, ventajosamente menos de 5000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, preferiblemente menos de 1000 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, en particular de 0,1 ppm a 100 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición, más particularmente de 1 a 20 ppm en peso de agua en base al peso total de la composición.
11. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición está compuesta por una fase gaseosa y una fase líquida.

12. Recipiente según la reivindicación anterior, caracterizado por que la composición comprende un contenido de aire gaseoso de 0,1% a 5% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, ventajosamente de 0,5% a 3% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa, preferiblemente de 0,01% a 2% en volumen en base al volumen total de la fase gaseosa.
- 5 13. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición tiene un contenido de ácido, calculado en equivalente de ácido clorhídrico, inferior a 100 ppm en peso en base al peso total de la composición, ventajosamente inferior a 50 ppm en peso en base al peso total de la composición, preferiblemente inferior a 10 ppm en peso en base al peso total de la composición, en particular de 0,01 ppm a 2 ppm en peso en base al peso total de la composición.
- 10 14. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición comprende al menos 90% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, ventajosamente al menos 95% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, preferiblemente al menos 98% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición, en particular al menos 99,5% en peso de tetrafluoropropeno en base al peso total de la composición.
- 15 15. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tetrafluoropropeno es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno o 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
16. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el recipiente es un recipiente cerrado que resiste una presión de prueba, estando comprendida dicha presión de prueba entre 10 y 100 bares, ventajosamente entre 15 y 70 bares, preferiblemente entre 20 y 60 bares, en particular de 40 a 50 bares.
- 20 17. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho recipiente tiene forma cilíndrica y está montado dentro de un marco de acero, respetando dicho marco de acero las dimensiones de los contenedores ISO según las normas ISO 1496-1:2013.
- 25 18. Método para el almacenamiento de una composición que comprende tetrafluoropropeno, comprendiendo dicho método el suministro de un recipiente de metal, cuya superficie interior está al menos parcialmente recubierta con una resina de tipo poliéter o poliol; y el llenado de dicho recipiente con una composición que comprende tetrafluoropropeno.
19. Método según la reivindicación anterior, caracterizado por que el recipiente es de acero al carbono y el revestimiento es una resina tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6; y ventajosamente el tetrafluoropropeno es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno o 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 30 20. Dispositivo para cargar un circuito de climatización o para reemplazar una mezcla refrigerante contenida en un circuito de climatización o refrigeración, comprendiendo dicho dispositivo un primer recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y un segundo recipiente que comprende un lubricante, comprendiendo ventajosamente dicho dispositivo igualmente uno o varios conductos adecuados para unir dichos primer y segundo recipientes al circuito de climatización o refrigeración, siendo preferiblemente el circuito de climatización un circuito de climatización de un vehículo.
- 35