

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 599**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2015** **E 17173437 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020** **EP 3239269**

54 Título: **Composición que comprende HFC y HFO**

30 Prioridad:

**25.09.2014 JP 2014195670**

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

**21.04.2021**

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:

**SHIBANUMA, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

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

**ES 2 820 599 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición que comprende HFC y HFO

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende HFC y HFO. HFC denota hidrofluorocarbono y HFO denota hidrofluoroolefina.

**Antecedentes de la técnica**

10 En medio de la discusión mundial sobre el calentamiento global como un tema muy serio, el desarrollo de equipos de refrigeración y aire acondicionado ambientalmente preferibles se ha vuelto cada vez más importante. Los refrigerantes tienen un impacto en el calentamiento y están muy involucrados en el desempeño de los equipos de refrigeración y aire acondicionado; por lo tanto, juegan un papel importante en las técnicas para reducir las emisiones de dióxido de carbono, lo que afecta al calentamiento.

En los últimos años, ha habido varias propuestas para el propeno parcialmente fluorado (HFO) que tiene un doble enlace en la molécula, que tiene un potencial de calentamiento global (PCG) más bajo que el CFC (clorofluorocarbono), el HCFC (hidroclorofluorocarbono) y el HFC conocidos convencionalmente.

15 Los ejemplos conocidos de HFO incluyen, HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) y HFO-1234ze (E- o Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno).

Estas sustancias se usan individualmente o en forma de una composición (mezcla) para diversas aplicaciones. Como tales composiciones, por ejemplo, se conocen composiciones que comprenden una mezcla de HFC y HFO, como se describe en los siguientes documentos.

20 El documento WO2010/002020 (JP2011-525205A) describe una composición refrigerante que comprende de 36 a 50 % en masa de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y de 50 a 64 % en masa de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

El documento WO2011/093521 (JP2013-501820A) describe una composición refrigerante que comprende de 30 a 50 % en masa de difluorometano (HFC-32) y de 70 a 50 % en masa de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

25 El documento WO2010/002014 (JP2011-525204A) describe una composición refrigerante que comprende difluorometano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), en donde la relación de HFC-32/HFC-125/HFO-1234yf está en un intervalo rodeado de puntos (0/21/79 % en masa), (16,6/25,3/58,1 % en masa) y (0/28,4/71,6 % en masa) en un diagrama ternario de la composición del refrigerante, y el La composición comprende esencialmente HFC-32.

30 El documento WO2012/151238 (JP2014-514423A) describe una composición de transferencia de calor que comprende (a) de 20% a 30 % en peso de HFC-32, (b) de 20 % a 30 % en peso de HFC-125, (c) de 0 % a 15 % en peso de HFO-1234yf y de 10 % a 30 % en peso de HFO-1234ze, y (d) de 15 % a 30 % en peso de HFC-134a, con el porcentaje en peso basado en el total de los componentes (a) a (d) en la composición.

35 El documento US-A-2013/186115 describe un sistema de refrigeración que comprende HCFC-22 y un lubricante, y además una composición refrigerante que puede usarse como un reemplazo parcial o total del HCFC-22 en este sistema. Entre otros, describe la eliminación al menos parcial de HCFC-22 y su sustitución por una composición de transferencia de calor que comprende (a) HFC-32, (b) HFO-1234ze y (c) HFC-152a y/o HFC-134a.

El documento US-A-2012/065437 en general se refiere a un método para producir 1234yf y especialmente para la producción del mismo con alta pureza. Entre una variedad de compuestos de impurezas se enumeran los que incluyen 3,3,3-trifluoropropino.

40 El documento FR-A-3 000 096 divulga genéricamente composiciones que comprenden 1234yf y al menos una composición adicional elegida entre una variedad más amplia de alternativas que incluyen, entre otras, HFC-125, HCC-40 y CFC-115. Las composiciones específicas descritas incluyen las que contienen HFO-1234yf y HCC-40 o CFC-115.

45 El documento WO 2010/059677 describe composiciones de tetrafluoropropeno, y especialmente una composición que comprende HFO-1234yf o HFO-1234ze en combinación con uno o más compuestos HFC, donde los compuestos HFC incluyen HFC-32, HFC-125, HFC-134a y HFC-152.

El documento WO 2011/163117 describe composiciones de transferencia de calor que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, difluorometano, pentafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano para su uso en refrigeración, aire acondicionado, sistemas de bomba de calor y otras aplicaciones de transferencia de calor.

El documento WO 2007/126414 se refiere a composiciones para su uso en sistemas de refrigeración, aire acondicionado y bombas de calor, cuyas composiciones comprenden una fluoroolefina y al menos otro componente, incluyendo composiciones que comprenden HFO-1234yf en combinación con HFC-32 y/o HFC-134a.

5 Aunque CFC y HCFC tienen un rendimiento de lubricación, el rendimiento de lubricación de una composición que comprende una mezcla de HFC y HFO es más bajo que los de CFC y/o HCFC. En particular, cuando dicha composición se usa como composición refrigerante, el rendimiento de lubricación en su conjunto se asegura generalmente mediante el uso de un aceite lubricante (aceite refrigerante) en combinación. A este respecto, es deseable mejorar el rendimiento de lubricación de la composición que comprende una mezcla de HFC y HFO antes de usar un aceite lubricante en combinación. Esta mejora se ha convertido en un problema.

10 El documento WO2012151238 describe composiciones que comprenden HFO-1234yf, HFO-1234ze, HFC-32, HFC-125 y HFC-134a

### Sumario de la invención

#### Problema técnico

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición que comprende una mezcla de HFC y HFO, y que tenga un rendimiento de lubricación mejorado.

#### Solución al problema

El presente inventor realizó una extensa investigación para lograr el objeto anterior y, en consecuencia, descubrió que el objeto anterior puede lograrse mediante una composición que comprende HFC y HFO, y que además comprende un tercer componente específico. Por lo tanto, la presente invención se ha completado.

20 Es decir, la presente invención se refiere a la composición que comprende:

- 1) HFC-32, HFC-125, HFC-134a y HFO-134.
- 2) HFO-1234yf y HFO-1234ze, y
- 3) al menos uno de HHCC-40, HCFC-22, HCFC-124, CFC-115, HCFC-1122, CFC-1113, y 3,3,3-trifluoropropino.

#### Efectos ventajosos de la invención

25 Las composiciones de la presente invención tienen un rendimiento de lubricación mejorado porque comprenden HFC y HFO, y además comprenden un tercer componente específico (al menos uno de sustancias específicas que contienen cloro y 3,3,3-trifluoropropino, es decir, al menos uno de HCFC-1122, HCFC-124, CFC-1113, HCC-40, HCFC-22, CFC-115, y 3,3,3-trifluoropropino. Las composiciones de la presente invención son útiles como composiciones refrigerantes, por ejemplo.

#### 30 Breve descripción de la figura

La figura 1 es una vista esquemática de un probador de fricción y abrasión de tipo de empuje (tipo pin en disco) utilizado en una prueba de abrasión en los ejemplos y ejemplos comparativos.

#### Descripción de realizaciones

35 Las composiciones de la presente invención comprenden HFO y HFO, y además, comprende un tercer componente específico (al menos una de sustancias específicas que contienen cloro y 3,3,3-trifluoropropino, es decir, al menos uno de HCFC-1122, HCFC-124, CFC-1113, HCC-40, HCFC-22, CFC-115 y 3,3,3-trifluoropropino). Los componentes que constituyen la composición de la presente invención se definen en la Tabla 1.

Tabla 1

Código	Estructura	Nombre químico
HFC-134a	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	1,1,1,2-tetrafluoroetano
HFC-134	CF <sub>2</sub> HCF <sub>2</sub> H	1,1,2,2-tetrafluoroetano
HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Difluorometano
HFC-125	CH <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>	Pentafluoroetano

Código	Estructura	Nombre químico
HFO-1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	2,3,3,3-tetrafluoropropeno
HFO-1234ze	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	E- o Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno
HCFC-1122	$\text{CF}_2=\text{chcl}$	2,2-difluoro-1-cloroetileno
HCFC-124	$\text{CF}_3\text{CFCIH}$	1,1,1,2-tetrafluoroetano
HCC-40	$\text{CH}_3\text{Cl}$	Clorometano
CFC-1113	$\text{CF}_2=\text{cclf}$	Clorotrifluoroetileno
HCFC-22	$\text{CHF}_2\text{Cl}$	Clorodifluorometano
CFC-115	$\text{CF}_2\text{CICF}_3$	Cloropentafluoroetano
-	$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	3,3,3-trifluoropropino

La composición de la presente invención comprende HFC y HFO, en donde la composición comprende:

- 1) HFC-32, HFC-125, HFC-134a y HFC-134 como el HFC;
- 2) HFO-1234yf y HFO-1234ze; como el HFO; y
- 3) al menos uno de HCC-40, HCFC-22, HCFC-124, CFC-115, HCFC-1122, CFC-1113, y 3,3,3-trifluoropropino como tercer componente.

En comparación con una composición que comprende solo una combinación de HFC y HFO mencionada anteriormente, la composición de la invención tiene un rendimiento de lubricación mejorado porque comprende, además de la combinación de HFC y HFO mencionada anteriormente, al menos uno de HCC-40, HCFC-22, HCFC-124, CFC-115, HCFC-1122, CFC-1113 y 3,3,3-trifluoropropino como tercer componente.

En la presente invención, HFO-1234yf y HFO-1234ze se usan mezclados en cualquier proporción para su uso. Es preferible que el contenido de HFO-1234yf sea de 1 a 99 % en masa, y el contenido de HFO-1234ze sea de 99-1 % en masa, cuando la cantidad total de HFOs es de 100 % en masa.

En la presente invención, las opciones para el tercer componente incluyen preferiblemente al menos seis miembros: HCC-40, HCFC-22, HCFC-124, CFC-115, HCFC-1122 y CFC-1113, y pueden incluir además 3,3,3-trifluoropropino. El contenido de cada uno de estos terceros componentes no está limitado; sin embargo, entre los terceros componentes, los contenidos de CFC-1113 y CFC-115 son preferiblemente más altos. Cuando se usa una composición que comprende HCC-40 como composición refrigerante, HCC-40 puede reaccionar con el aluminio, que se supone que se usa como material de tubería de un refrigerador, y de ese modo producir una sustancia explosiva. Por lo tanto, cuando se contiene HCC-40, su contenido es preferiblemente  $\leq 1$  % en masa cuando la cantidad total de HFC, HFO y el tercer componente (al menos uno de HCC-40, HCFC-22, HCFC-124, CFC-115, HCFC-1122, CFC-1113 y 3,3,3-trifluoropropino) es 100 % en masa.

En la presente invención, la cantidad total de HFC y HFO es preferiblemente  $\geq 95$  % en masa cuando la cantidad total de HFC, HFO y el tercer componente (al menos uno de HCC-40, HCFC-22, HCFC-124, CFC-115, HCFC-1122, CFC-1113 y 3,3,3-trifluoropropino) es 100 % en masa. En otras palabras, el contenido del tercer componente es preferiblemente  $< 5$  % en masa. Aunque el rendimiento de lubricación se mantiene incluso cuando el contenido del tercer componente es  $\geq 5$  % en masa, se prefiere  $< 5$  % en masa para mantener las propiedades de la composición de la mezcla de HFC y HFO.

Las composiciones de la presente invención tienen un rendimiento de lubricación mejorado porque comprenden HFC y HFO, y además comprenden un tercer componente específico (al menos una de las sustancias específicas que contienen cloro y 3,3,3-trifluoropropino, es decir, al menos uno de HCFC-1122, HCFC-124, CFC-1113, HCC-40, HCFC-22, CFC-115 y 3,3,3-trifluoropropino).

Las composiciones presentes pueden usarse para diversas aplicaciones, tales como composiciones refrigerantes, propulsores de aerosol, agentes espumantes, agentes de soplado, disolventes, agentes de limpieza, medios de

dispersión, agentes de secado por desplazamiento, agentes abrasivos de pulido, medios de polimerización, agentes de hinchamiento y agentes de extinción de incendios.

5 Entre estas aplicaciones, las composiciones presentes pueden usarse particularmente adecuadamente como composiciones refrigerantes porque tienen un rendimiento de lubricación mejorado. Por ejemplo, las composiciones presentes pueden usarse adecuadamente en diversos refrigeradores, tales como aires acondicionados de automóviles, refrigeradores de máquinas expendedoras, aires acondicionados comerciales y domésticos, bombas de calor de gas (GHP) y bombas de calor eléctricas (EHP). Cuando se usa como composición refrigerante, la composición de la presente invención puede contener además un aceite refrigerante, si es necesario. El contenido de aceite refrigerante, cuando se usa, se establece preferiblemente dentro del intervalo de 10-50 % en masa de la composición refrigerante.

**Ejemplos**

La presente invención se describe en detalle a continuación con referencia a un ejemplo y ejemplo comparativo. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos.

15 En el ejemplo y el ejemplo comparativo, se evaluó el rendimiento de lubricación de cada composición a partir de los resultados de una prueba de abrasión y una prueba de horneado. Los métodos de la prueba de abrasión y la prueba de horneado son los que se describen a continuación.

Prueba de abrasión

Usando un probador de fricción y abrasión de tipo de empuje (tipo pin-en-disco: ver Fig. 1), la pérdida de abrasión se midió mediante la prueba de abrasión usando cada composición.

20 Prueba de hornear

La carga de horneado se midió mediante la prueba de horneado utilizando cada composición, en la que se presionó una varilla (material del eje) contra un disco giratorio (material de rodamiento) mientras se aplicaba una carga. La carga de horneado se evaluó como un valor relativo cuando la carga de horneado en el Ejemplo comparativo se consideró como 100.

25 Ejemplo de referencia y ejemplo comparativo

Las composiciones del Ejemplo de referencia y el Ejemplo comparativo se prepararon según las formulaciones mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo de referencia	Ejemplo comparativo
HFC-32 (25 % en masa)	99,5 % en masa	100 % en masa
HFC-125 (25 % en masa)		
HFC-134a + HFC-134 (10 % en masa)		
HFO-1234ze (39,5 % en masa)		
HCC-40 (0,05 % en masa)	0,5 % en masa	-
HCFC-1122 (0,05 % en masa)		
HCFC-22 (0,05 % en masa)		
HCFC-124 (0,05 % en masa)		
CFC-1113 (0,05 % en masa)		
CFC-115 (0,25 % en masa)		

## ES 2 820 599 T3

La Tabla 3 muestra a continuación los resultados de la prueba.

Tabla 3

	Ejemplo de referencia	Ejemplo comparativo
Prueba de abrasión (pérdida por abrasión)	4,0 $\mu\text{m}$	4,3 $\mu\text{m}$
Prueba de horneado (carga)	107	100

Los resultados de la Tabla 3 revelaron que el rendimiento de lubricación mejoró al añadir un tercer componente.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende:

(1) HFO-1234yf y HFO-1234ze;

(2) HFC-32, HFC-125, HFC-134a, and HFC-134; y

5 (3) al menos uno de HCC-40, HCFC-22, HCFC-124, CFC-115, HCFC-1122, CFC-1113, y 3,3,3-trifluoropropina.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde la cantidad total de (1) y (2) es  $\geq 95$  % en masa, basado en la cantidad total de (1) - (3).

3. La composición de la reivindicación 1 o 2, que es una composición refrigerante.

10 4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además un aceite refrigerante en una cantidad de 10-50 % en masa en la composición.

5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que contiene  $\leq 1$  % en masa de HCC-40, basado en la cantidad total de (1) - (3).

6. Uso de una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-5 como una composición refrigerante.

15

Fig. 1

