

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 636**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 105/38 (2006.01)

C10M 107/24 (2006.01)

C10M 107/34 (2006.01)

F25B 1/00 (2006.01)

C10N 40/30 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2016** **E 19164021 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **04.09.2024** **EP 3536760**

54 Título: **Composición que contiene una mezcla de hidrocarburos fluorados y método para producir la misma**

30 Prioridad:

19.02.2015 JP 2015030991

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
17.12.2024

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:

ITANO, MITSUSHI;
KUROKI, HITOMI;
TSUCHIYA, TATSUMI y
YAMADA, YASUFU

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 901 636 T5

DESCRIPCIÓN

Composición que contiene una mezcla de hidrocarburos fluorados y método para producir la misma

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición que comprende una mezcla que contiene hidrocarburos fluorados que se usan como, por ejemplo, un refrigerante, y a un método para producir la composición. La presente invención también incluye un caso en el que la composición consiste en los tres componentes básicos contenidos en la mezcla, a saber, difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a).

Antecedentes de la técnica

- 10 Los refrigerantes utilizados recientemente, por ejemplo, como para aire acondicionado, dispositivos de refrigeración y refrigeradores son mezclas de hidrocarburos fluorados que no contienen cloro en sus estructuras moleculares, tales como el difluorometano (CH_2F_2 , R32, punto de ebullición: -52°C), pentafluoroetano (CF_3CHF_2 , R125, punto de ebullición: -48°C), 1,1,1-trifluoroetano (CF_3CH_3 , R143a, punto de ebullición: -48°C), 1,1,1,2-tetrafluoroetano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, R134a, punto de ebullición: -26°C) y 1,1-difluoroetano (CHF_2CH_3 , R152a, punto de ebullición: -24°C).
- 15 Entre los hidrocarburos fluorados anteriores, se ha propuesto, por ejemplo, un refrigerante mixto ternario de R32/R125/R134a en el cual sus proporciones son 23/25/52% en peso (R407C), y un refrigerante mixto ternario de R125/143a/R134a en el cual sus proporciones son 44/52/4% en peso (R404A), y actualmente se usa R404A ampliamente como refrigerante para congelación y almacenamiento refrigerado (por ejemplo, el documento de patente japonesa JP-B-2869038 y el documento de patente de Estados Unidos US-B-8,168,077).
- 20 Sin embargo, el potencial de calentamiento global (GWP) de R404A es tan alto como 3922, que es igual o mayor que el de CHClF_2 (R22), que es un hidrocarburo fluorado que contiene cloro. Por lo tanto, existe el deseo de desarrollar, como refrigerantes alternativos a R404A, una composición de refrigerante y refrigerante que tenga, por ejemplo, una no inflamabilidad similar a la de R404A, una capacidad de refrigeración que pueda reemplazar a la de R404A, una relación de capacidad de refrigeración a la energía consumida en un ciclo de refrigeración (coeficiente de rendimiento (COP)) que es igual o superior al de R404A, y un GWP más bajo que el de R404A.
- 25 El documento EP-A-0 811 670 divulga una mezcla refrigerante ternaria que se puede usar como sustituto para R22 y un aparato de bomba de calor que utiliza la misma, la mezcla refrigerante ternaria estando en un intervalo de composición definido por una línea recta A que conecta puntos a_1 (R32/R134a = 43/57 % en peso) y a_2 (R125/R134a = 73/27 % en peso), una línea B que conecta los puntos b_1 (R32/R134a = 21/79 % en peso) y b_2 (R125/R134a = 55/45 % en peso), una línea D que conecta el punto d_1 (R32/R125 = 60/40 % en peso) y un vértice de R134a, y una línea E que conecta los puntos e_1 (R32/R125 = 53/47 % en peso) y e_2 (R32/R134a = 19/81 % en peso) en un diagrama de composición ternaria de R32, R125 y R134a.
- 30

Compendio de la invención

Problema técnico

- 35 Un objeto de la presente invención es proporcionar, como refrigerantes alternativos al R404A que se usa ampliamente en la actualidad, una composición de refrigerante y refrigerante que tenga, por ejemplo, una no inflamabilidad similar a la del R404A, una capacidad de refrigeración que pueda reemplazar a la de R404A, un COP igual o superior al de R404A, y un GWP más bajo que el de R404A. La definición de no inflamabilidad en la presente especificación cumple con la norma estadounidense ASHRAE Standard 34-2013.

Solución al problema

- 40 Los presentes inventores realizaron una extensa investigación para lograr el objetivo anterior, y encontraron que el objetivo anterior se puede lograr mediante una composición que contiene hidrocarburos fluorados, la relación de la composición de los hidrocarburos fluorados contenidos en la mezcla cayendo dentro de un triángulo que tiene tres puntos específicos como vértices en un diagrama de composición ternaria (Fig. 1), en el que la suma de las concentraciones de difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) es 100% en peso. La presente invención se ha llevado a cabo mediante investigación adicional basada en los hallazgos anteriores.
- 45

- 50 Específicamente, la presente invención proporciona una composición que comprende una mezcla que contiene hidrocarburos fluorados, comprendiendo la mezcla $\geq 99,5$ % en peso de un total de difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), y la relación de la composición de R32, R125, y R134a en la mezcla cae dentro de un triángulo que tiene los puntos A, F y G como vértices en un diagrama de composición ternaria en el que la suma de R32, R125 y R134a es 100% en peso.

A: R32/R125/R134a = 37,3/17,0/45,7 % en peso

F: R32/R125/R134a = 30,7/10,9/58,4 % en peso

G: R32/R125/R134a = 29,4/14,1/56,5 % en peso.

en donde la relación de composición de R32, R125 y R134a en la mezcla está en los intervalos de (32,5±1) % en peso de R32, (15,0±1) % en peso de R125 y (52,5±2) % en peso de R134a.

5 También, la invención proporciona el uso de la composición anterior (también "la presente composición" de ahora en adelante en el presente documento) en al menos uno de refrigeradores, congeladores, enfriadores de agua, máquinas de hielo, vitrinas de refrigeración, vitrinas de congelación, unidades de congelación y refrigeración, dispositivos de refrigeración para almacenes de congelación y refrigeración, enfriadores (unidades de refrigeración), refrigeradores de turbo, y refrigeradores de tornillo

10 Incluso adicionalmente, la invención proporciona un método de refrigeración que comprende hacer operar un ciclo de refrigeración que usa la presente composición, así como un dispositivo de refrigeración que comprende la presente composición.

Más adicionalmente, la invención proporciona un método para producir la presente composición que comprende mezclar R32, R125 y R134a en las proporciones y cantidades especificadas.

15 Las realizaciones preferidas de la invención son como se definieron en las reivindicaciones dependientes adjuntas y/o en la descripción detallada a continuación.

Efectos ventajosos de la invención

20 La presente invención hace posible obtener una composición que comprende una mezcla que contiene hidrocarburos fluorados que tiene, por ejemplo, una no inflamabilidad similar a la de R404A, una capacidad de refrigeración que puede reemplazar la de R404A, un COP igual o superior al de R404A, y un GWP más bajo que el de R404A debido a que la relación de composición de la mezcla cae dentro de un triángulo que tiene los siguientes tres puntos como vértices en un diagrama de composición ternaria de R32, R125 y R134a indicados por las coordenadas triangulares de la Figura 1:

punto A (R32/R125/R134a = 37,3/17,0/45,7 % en peso),

punto F (R32/R125/R134a = 30,7/10,9/58,4 % en peso), y

25 punto G (R32/R125/R134a = 29,4/14,1/56,5 % en peso).

En la presente composición, la relación de composición de R32, R125 y R134a en la mezcla está en los intervalos de (32,5±1) % en peso de R32, (15,0±1) % en peso de R125 y (52,5±2) % en peso de R134a.

Breve descripción de los dibujos

30 La figura 1 ilustra un diagrama de composición ternaria para R32, R125 y R134a en el que se muestran las composiciones presentes de mezclas (en orden del mayor al menor intervalo triangular, un triángulo definido por los puntos A, F y G, un triángulo definido por los puntos A, D y E, y un triángulo definido por los puntos A, B y C).

35 La figura 2 ilustra un diagrama de composición ternaria para R32, R125 y R134a en el que se muestra P: línea de borde no inflamable ASHRAE, Q: región inflamable ASHRAE, y R: región no inflamable ASHRAE. El diagrama también muestra la relación entre el rango permitido (incluido el error permitido) establecido para cada refrigerante en la producción de un refrigerante mixto y los criterios para determinar si el refrigerante mixto está clasificado como un refrigerante mixto que no es inflamable según ASHRAE o un refrigerante mixto que es inflamable según ASHRAE.

La figura 3 ilustra una vista esquemática de un aparato utilizado en una prueba de inflamabilidad.

Descripción de las realizaciones

40 La composición presente comprende una mezcla que contiene hidrocarburos fluorados, comprendiendo la mezcla ≥ 99,5 % en peso de un total de difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), y la relación de la composición de R32, R125 y R134a en la mezcla cae dentro de un triángulo que tiene los siguientes tres puntos como vértices en un diagrama de composición ternaria (Fig. 1) en el que la suma de las concentraciones de R32, R125 y R134a es de 100% en peso:

45 punto A (R32/R125/R134a = 37,3/17,0/45,7 % en peso),

punto F (R32/R125/R134a = 30,7/10,9/58,4 % en peso), y

punto G (R32/R125/R134a = 29,4/14,1/56,5 % en peso).

en donde la relación de composición de R32, R125 y R134a en la mezcla está en los intervalos de (32,5±1) % en peso de R32, (15,0±1) % en peso de R125 y (52,5±2) % en peso de R134a.

La composición presente tiene, por ejemplo, una no inflamabilidad similar a la de R404A, una capacidad de refrigeración que puede reemplazar a la de R404A, un COP igual o superior al de R404A, y un GWP más bajo que el de R404A.

- 5 Más específicamente, dado que la composición presente no es inflamable según ASHRAE como R404A (los detalles de la definición, se describen más adelante), es más segura que los refrigerantes inflamables y se puede utilizar en una amplia gama de aplicaciones.

La capacidad de refrigeración de la composición presente puede reemplazar la de R404A. Más específicamente, la capacidad de refrigeración de la presente composición es preferiblemente $\geq 94\%$, más preferiblemente $\geq 95\%$, e incluso más preferiblemente $\leq 100\%$, con respecto a la de R404A.

- 10 El COP de la composición presente es igual o superior al de R404A ($\geq 100\%$), más preferiblemente ≥ 105 e incluso más preferiblemente ≥ 110 , con respecto al de R404A.

Además, la presente composición tiene un GWP ≤ 1500 , y por lo tanto puede reducir notablemente la carga sobre el medio ambiente desde una perspectiva de calentamiento global en comparación con otros refrigerantes de uso general.

- 15 R404A es un refrigerante actualmente ampliamente utilizado para congelación y almacenamiento refrigerado, y la composición de la presente invención puede ser un refrigerante alternativo a R404A.

- 20 En la composición presente, la mezcla descrita anteriormente puede consistir en tres componentes básicos, a saber, difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), o puede comprender uno o más componentes que son diferentes de los tres componentes básicos (denominados "otros componentes") además de los tres componentes básicos. A continuación, se hace referencia a difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) como a los "tres componentes básicos" y se hace referencia a uno o más componentes que son diferentes de los tres componentes básicos como a "otros componentes". Otros componentes se describen en detalle más adelante. La composición presente puede consistir en la mezcla, o puede comprender cualquier aditivo descrito más adelante, tal como un aceite refrigerante, además de la mezcla.

- 25 Cuando la mezcla contiene otros componentes, la mezcla contiene preferiblemente otros componentes en cantidades tales que las funciones de los tres componentes básicos no se vean afectadas. Desde este punto de vista, el contenido de otros componentes en la mezcla es $\leq 0,5\%$ en peso, preferiblemente $\leq 0,3\%$ en peso, y más preferiblemente $\leq 0,1\%$ en peso.

Mezcla que contiene hidrocarburos fluorados

- 30 En la composición presente (Realización 1), la relación de composición de los hidrocarburos fluorados contenidos en la mezcla cae dentro de un triángulo que tiene los puntos A, F y G como vértices en un diagrama de composición ternaria (Fig. 1) en el que la suma de las concentraciones de R32, R125 y R134a es 100% en peso:

- 35 Como se describe en detalle a continuación, en la figura 1, una línea recta que pasa por dos puntos, es decir, el punto A y el punto F, muestra una línea de borde no inflamable ASHRAE; una línea recta que pasa por dos puntos, es decir, el punto A y el punto G, muestra una línea que indica una relación de composición en la que el GWP es 1500; y una línea recta que pasa por dos puntos, es decir, el punto F y el punto G, muestra una línea que indica una relación de composición en la que la capacidad de refrigeración es del 94% con respecto a la de R404A.

Con vistas a mejorar la capacidad de refrigeración, son realizaciones preferidas las Realizaciones 2 o 3, en las que el intervalo del triángulo es menor que el intervalo del triángulo de la Realización 1.

- 40 En la Realización 2, la relación de composición de los hidrocarburos fluorados contenidos en la mezcla cae dentro de un triángulo que tiene los siguientes tres puntos como vértices en un diagrama de composición ternaria (figura 1) en la que la suma de las concentraciones de R32, R125 y R134a es 100% en peso:

punto A (R32/R125/R134a = 37,3/17,0/45,7 % en peso),

punto D (R32/R125/R134a = 31,4/11,5/57,1 % en peso), y

punto E (R32/R125/R134a = 30,2/14,4/55,4 % en peso).

- 45 En la Realización 2, una línea recta que pasa a través de dos puntos, a saber, el punto D y el punto E, muestra una línea que indica una relación de composición en la que la capacidad de refrigeración es del 95% con respecto a la de R404A.

En la Realización 3, la relación de composición de los hidrocarburos fluorados contenidos en la mezcla cae dentro de un triángulo que tiene los siguientes tres puntos como vértices en un diagrama de composición ternaria (figura 1) en la que la suma de las concentraciones de R32, R125 y R134a es 100% en peso:

- 50 punto A (R32/R125/R134a = 37,3/17,0/45,7 % en peso),

punto B (R32/R125/R134a = 34,0/13,9/52,1 % en peso) y

punto C (R32/R125/R134a = 33,3/15,5/51,2 % en peso).

En la Realización 3, una línea recta que pasa por dos puntos, es decir, el punto B y el punto C, muestra una línea que indica una relación de composición en la que la capacidad de refrigeración es del 100% con respecto a la de R404A.

- 5 El significado técnico de cada punto en la figura 1 se describe en detalle a continuación.

En la figura 1, cuando el % en peso de R32 = x, el % en peso de R125 = y, y el % en peso de R134a = z, un segmento de línea que indica una línea de borde no inflamable ASHRAE se aproxima por un segmento de línea representado por las siguientes ecuaciones.

- 10 Línea de borde no inflamable ASHRAE: una línea recta que pasa por dos puntos, a saber, el punto A y el punto F (segmento de línea P de la figura 1)

$$y = 0,9286x - 17,643$$

$$z = 100 - x - y$$

$$19 \leq x \leq 61$$

La clasificación de inflamabilidad ASHRAE de los refrigerantes se describe a continuación.

- 15 La clasificación de inflamabilidad de los refrigerantes según ASHRAE se realiza según la norma ANSI/ASHRAE Standard 34-2013. Los refrigerantes clasificados como de Clase 1 son refrigerantes no inflamables. Es decir, que la composición de la presente invención no es inflamable según ASHRAE significa que la mezcla que contiene hidrocarburos fluorados utilizados en la presente invención (en particular, los tres componentes básicos) se clasifica como de Clase 1 en la clasificación de inflamabilidad.

- 20 Más específicamente, se realiza una prueba de fugas durante el almacenamiento, transporte y uso en base a ANSI/ASHRAE 34-2013 para especificar el peor de los casos de fraccionamiento por inflamabilidad (WCFF). Cuando la composición de WCFF se puede identificar como no inflamable en una prueba basada en ASTM E681-09 (un método de prueba estándar para los límites de concentración de inflamabilidad de los productos químicos (vapores y gases)), se clasifica como de Clase 1.

- 25 En la figura 1, el lado R125 del segmento de línea AF se clasifica como un refrigerante mixto que no es inflamable según ASHRAE, mientras que el lado R32 del segmento de línea AF se clasifica como un refrigerante mixto que es inflamable según ASHRAE (Clase 2: refrigerantes mixtos ligeramente inflamables, Clase 3: refrigerantes mixtos inflamables).

Sin embargo, en la producción de un refrigerante mixto, se establece un rango permisible (incluido un error permitido) para cada refrigerante. Por lo tanto, incluso si la composición central del refrigerante mixto está en el lado R125 del segmento de línea AF de la figura 1, cuando los rangos permitidos no están todos en el lado R125 del segmento de línea AF, el refrigerante mixto no se define como un refrigerante mixto que no es inflamable según ASHRAE.

- 30 Por ejemplo, en el caso donde R32 = (32,5 ± 1) % en peso, R125 = (15,0 ± 1) % en peso, y R134a = (52,5 ± 2) % en peso, todos los rangos permitidos están en el lado R125 desde el segmento de línea AF como se muestra en la figura 2, y por lo tanto, el caso se clasifica como un refrigerante mixto que no es inflamable según ASHRAE. Por otro lado, en el caso en que R32 = (32,0 ± 1) % en peso, R125 = (15,0 ± 1) % en peso, y R134a = (55,0 ± 2) % en peso, los rangos permitidos están parcialmente en el lado R32 desde el segmento de línea AF, y por lo tanto, un refrigerante mixto en el que se establecen estos rangos permitidos se clasifica como un refrigerante mixto que es inflamable según ASHRAE.

- 40 En la figura 1, cuando el % en peso de R32 = x, el % en peso de R125 = y, y el % en peso de R134a = z, un segmento de línea indica una relación de composición a la que GWP = 1500 que se aproxima por un segmento de línea representado por las siguientes ecuaciones.

Segmento de línea que indica una relación de composición en la que GWP = 1500: una línea recta que pasa por dos puntos, es decir, puntos A y G (segmento de línea L de la Fig. 1)

$$y = 0,3644x + 3,400$$

$$z = 100 - x - y$$

- 45 $0 \leq x \leq 70,8$

Además, los segmentos de línea que indican relaciones de composición en las que la capacidad de refrigeración es del 94%, 95% y 100% con respecto a la de R404A se aproximan por segmentos de línea representados por las siguientes ecuaciones.

Segmento de línea que indica una relación de composición en la que la capacidad de refrigeración es del 94% con

respecto a la de R404A: una línea recta que pasa por dos puntos, es decir, el punto F y el punto G (segmento de línea Z de la figura 1)

$$y = -2,35x + 83,25$$

$$25 \leq x \leq 35$$

- 5 Segmento de línea que indica una relación de composición en la cual la capacidad de refrigeración es del 95% con respecto a R404A: una línea recta que pasa por dos puntos, es decir, el punto D y el punto E (segmento de línea Y de la figura 1)

$$y = -2,35x + 85,25$$

$$25 \leq x \leq 35$$

- 10 Segmento de línea que indica una relación de composición en la que la capacidad de refrigeración es del 100% con respecto a R404A: una línea recta que pasa por dos puntos, es decir, el punto B y el punto C (segmento de línea X de la figura 1)

$$y = -2,26x + 90,8$$

$$30 \leq x \leq 35$$

- 15 Componentes distintos de los tres componentes básicos

La mezcla contenida en la composición presente puede contener además una pequeña cantidad de agua además de los tres componentes básicos (R32, R125 y R134a). La cantidad de agua es preferiblemente $\leq 0,1$ partes en peso (pbw), por 100 partes pbw de la mezcla. Cuando la mezcla contiene una pequeña cantidad de agua, los dobles enlaces en las moléculas de hidrocarburos fluorados insaturados que pueden estar contenidos en la composición pueden estar presentes de forma estable, y la oxidación de los hidrocarburos fluorados insaturados es menos probable que ocurra, lo que resulta en una mejor estabilidad de la composición.

- 20 La mezcla contenida en la composición presente puede contener otro(s) componente(s) hidrocarburo(s) fluorado(s) que son diferentes de los tres componentes básicos, además de los tres componentes básicos (R32, R125 y R134a). El(los) hidrocarburo(s) fluorado(s) como otro(s) componente(s) no están particularmente limitado(s), y son, por ejemplo, al menos un hidrocarburo fluorado seleccionado de HCFC-1122, HCFC-124, CFC-1113 y 3,3,3-trifluoropropino.

- 25 La mezcla contenida en la composición presente puede contener, además de los tres componentes básicos (R32, R125 y R134a), al menos un compuesto orgánico halogenado representado por la fórmula (1): $(C_mH_nX_p)$, en donde cada X es independientemente F, Cl o Br, m es 1 o 2, p es ≥ 1 y $(2m + 2) \geq n + p$, como otro(s) componente(s). El al menos un compuesto orgánico halogenado como otro(s) componente(s) no está particularmente limitado. Ejemplos preferibles incluyen difluoroclorometano, clorometano, 2-cloro-1,1,1,2,2-pentafluoroetano, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano, 2-cloro-1,1-difluoroetileno, y trifluoroetileno.

- 30 La mezcla contenida en la composición presente puede contener, además de los tres componentes básicos (R32, R125 y R134a), al menos un compuesto orgánico de la fórmula $C_mH_nX_p$ (2), en donde cada X es independientemente un átomo distinto de halógeno, m es 1 o 2, p es ≥ 1 y $(2m + 2) \geq n + p$, como otro(s) componente(s). El al menos un compuesto orgánico como otro(s) componente(s) no está particularmente limitado. Ejemplos preferibles incluyen propano e isobutano.

- 35 Como se describió anteriormente, cuando la mezcla contiene otros componentes, el contenido de los otros componentes en la mezcla, ya sea que se utilicen los otros componentes individualmente o en una combinación de dos o más, es preferiblemente $\leq 0,5\%$ en peso, preferiblemente $\leq 0,3\%$ en peso, y más preferiblemente $\leq 0,1\%$ en peso, con respecto al contenido total.

Aditivos opcionales

La composición presente puede contener apropiadamente diversos aditivos además de la mezcla.

- 45 La composición presente puede contener además un aceite refrigerante. El aceite refrigerante no está particularmente limitado y puede seleccionarse adecuadamente de los aceites refrigerantes utilizados comúnmente. En este caso, un aceite refrigerante que sea más excelente en términos de, por ejemplo, el efecto de mejorar la miscibilidad con la mezcla, la estabilidad de la mezcla, etc., puede seleccionarse de manera apropiada, si es necesario.

- 50 Aunque no hay una limitación particular, la estabilidad de la mezcla puede evaluarse mediante un método comúnmente utilizado. Ejemplos de tales métodos incluyen un método de evaluación que utiliza la cantidad de iones de flúor libres como un índice según el estándar ASHRAE 97-2007 y similares. Existe, por ejemplo, otro método de evaluación que utiliza el número total de ácido como índice. Este método se puede realizar, por ejemplo, según la norma ASTM D 974-06.

Como tipo de aceite refrigerante se prefiere, específicamente, por ejemplo, al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en polialquilenglicol (PAG), éster de poliol (POE) y éter de polivinilo (PVE).

El aceite refrigerante que se va a usar puede tener, por ejemplo, una viscosidad cinemática a 40°C de 5 a 400 cSt. Cuando el aceite refrigerante tiene una viscosidad cinemática dentro de este rango, es preferible en términos de lubricidad.

La concentración del aceite refrigerante no está particularmente limitada, y puede ser generalmente de 10 a 50% en peso, con respecto a la composición completa.

La composición presente puede contener además uno o más marcadores. El uno o más marcadores se agregan a la composición presente en una concentración detectable de manera que, cuando la composición presente se diluye, se contamina, o sufre cualquier otro cambio, el cambio se puede rastrear. No hay limitación en los trazadores. Ejemplos preferidos incluyen hidrofluorocarburos, hidrocarburos deuterados, hidrofluorocarburos deuterados, perfluorocarburos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos, cetonas, y óxido nitroso (N₂O). Particularmente preferidos son los hidrofluorocarburos o fluoroéteres.

La composición presente puede contener además un compatibilizador. El tipo de compatibilizador no está particularmente limitado. Los ejemplos preferibles incluyen éteres de polioxialquilenglicol, amidas, nitrilos, cetonas, clorocarburos, ésteres, lactonas, éteres de arilo, fluoroéteres, y 1,1,1-trifluoroalcanos. Son particularmente preferidos los éteres de polioxialquilenglicol.

La composición presente puede contener además uno o más tintes fluorescentes ultravioleta. No hay limitación en los tintes fluorescentes ultravioleta. Ejemplos preferibles incluyen naftalimida, cumarina, antraceno, fenantreno, xanteno, tioxanteno, naftoxanteno y fluoresceína, y derivados de los mismos. Tanto la naftalimida como la cumarina, o ambas, son particularmente preferibles.

La composición presente puede contener además, por ejemplo, un estabilizador, y/o un inhibidor de la polimerización, si es necesario.

Ejemplos de estabilizadores incluyen, pero no están particularmente limitados a, (i) compuestos alifáticos, tales como el nitrometano y nitroetano; y compuestos nitro aromáticos, tales como el nitrobenceno y nitroestireno; (ii) éteres, tales como 1,4-dioxano; aminas, tales como 2,2,3,3,3-pentafluoropropilamina y difenilamina; butilhidroxileno y benzotriazol. Los estabilizadores pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

La concentración del estabilizador varía según el tipo de estabilizador, pero puede determinarse dentro de un rango en el que las propiedades de la composición no se vean deterioradas. La concentración del estabilizador es generalmente preferiblemente de 0,01 a 5 pbw, y más preferiblemente de 0,05 a 2 pbw, por 100 pbw de la mezcla.

Ejemplos de inhibidores de la polimerización incluyen, pero no están particularmente limitados a, 4-metoxi-1-naftol, hidroquinona, hidroquinonometil éter, dimetil-t-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-p-cresol y benzotriazol.

La concentración del inhibidor de la polimerización generalmente es preferiblemente de 0,01 a 5 pbw, y más preferiblemente de 0,05 a 2 pbw, por 100 pbw de la mezcla.

En una realización de la presente invención, un objeto puede refrigerarse mediante un método que comprende la etapa de hacer funcionar un ciclo de refrigeración usando la composición presente. Por ejemplo, la composición presente puede circular a través de un compresor para formar el ciclo de refrigeración.

También es posible producir un aparato para formar un ciclo de refrigeración en el que la composición presente circule a través de un compresor.

Ejemplos de dispositivos de refrigeración que pueden usar la composición presente incluyen, pero no están limitados a, refrigeradores, congeladores, enfriadores de agua, máquinas de hielo, vitrinas de refrigeración, vitrinas de congelación, unidades de congelación y refrigeración, dispositivos de refrigeración utilizados, por ejemplo, para almacenes de congelación y refrigeración, enfriadores (unidades de refrigeración), refrigeradores de turbo, y refrigeradores de tornillo.

Método para producir la composición

El método para producir la composición presente comprende mezclar R32, R125 y R134a de tal manera que la relación de la composición de la misma se ajuste para que caiga dentro de un triángulo que tenga los siguientes tres puntos como vértices en un diagrama de composición ternaria (figura 1) en la que la suma de las concentraciones de R32, R125 y R134a es 100% en peso:

punto A (R32/R125/R134a = 37,3/17,0/45,7 % en peso),

punto F (R32/R125/R134a = 30,7/10,9/58,4 % en peso), y

punto G (R32/R125/R134a = 29,4/14,1/56,5 % en peso).

En la presente composición, la relación de composición de R32, R125 y R134a en la mezcla está en los intervalos de (32,5±1) % en peso de R32, (15,0±1) % en peso de R125 y (52,5±2) % en peso de R134a.

- 5 El método para producir la composición de la presente Realización 2 comprende mezclar R32, R125, y R134a de forma tal que la relación de la composición de la misma se ajusta para caer dentro de un triángulo que tiene los tres puntos siguientes como vértices en un diagrama de composición ternaria (Fig. 1) en el que la suma de las concentraciones de R32, R125 y R134a es $\geq 100\%$ en peso.

punto A (R32/R125/R134a = 37,3/17,0/45,7 % en peso),

punto D (R32/R125/R134a = 31,4/11,5/57,1 % en peso), y

- 10 punto E (R32/R125/R134a = 30,2/14,4/55,4 % en peso).

El método para producir la composición de la presente Realización 3 comprende mezclar R32, R125 y R134a de tal manera que la relación de la composición de la misma se ajuste para que caiga dentro de un triángulo que tenga los siguientes tres puntos como vértices en un diagrama de composición ternaria (Fig. 1) en la que la suma de las concentraciones de R32, R125 y R134a es 100% en peso:

- 15 punto A (R32/R125/R134a = 37,3/17,0/45,7 % en peso),

punto B (R32/R125/R134a = 34,0/13,9/52,1 % en peso), y

punto C (R32/R125/R134a = 33,3/15,5/51,2 % en peso).

Las composiciones de las Realizaciones 1-3 se pueden producir mediante los métodos anteriores.

Ejemplos

- 20 La presente invención se describe en detalle a continuación con referencia a los ejemplos.

Ejemplos 1-13 y Ejemplos comparativos 1-12 (los ejemplos 1-3 y 9-13 no forman parte de la presente invención)

El GWP de cada uno de R404A y los refrigerantes mixtos de R32, R125 y R134a se evaluaron según los valores descritos en el cuarto informe del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC).

- 25 La COP y la capacidad de refrigeración de cada uno de R404A y los refrigerantes mixtos de R32, R125 y R134a se determinaron mediante la realización de cálculos teóricos del ciclo de refrigeración para el refrigerante y los refrigerantes mixtos utilizando el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología (NIST) y la Termodinámica de Fluidos de Referencia y Base de datos de propiedades de transporte (Refprop 9.0) bajo las siguientes condiciones.

Temperatura de evaporación -40°C

Temperatura de condensación 40°C

- 30 Temperatura de sobrecalentamiento 20 K

Temperatura de sobreenfriamiento 0 K

Eficacia del compresor 70%.

En la figura 1, las proporciones de los componentes de las composiciones de los Ejemplos se indican mediante triángulos sólidos (▲).

- 35 Las tablas 1 y 2 muestran el GWP, el COP y la capacidad de refrigeración calculados en base a estos resultados. Con respecto al COP y la capacidad de refrigeración, se muestran los porcentajes relativos al de R404A.

El coeficiente de rendimiento (COP) se calculó según la siguiente ecuación.

$$\text{COP} = \frac{\text{capacidad de refrigeración}}{\text{capacidad de calefacción/cantidad de energía eléctrica consumida}}$$

- 40 La inflamabilidad de la mezcla de los tres componentes básicos utilizados en la composición se evaluó según la norma estadounidense ASHRAE Standard 34-2013. La prueba de inflamabilidad se realizó según la norma ASTM E681-09. La figura 2 muestra una línea de borde no inflamable (P), una región inflamable (Q) y una región no inflamable (R).

- 45 Se utilizó un matraz de vidrio esférico de 12 l para poder observar visualmente y registrar fotográficamente el estado de combustión. Cuando se generó una presión excesiva por combustión, se permitió que el gas escapara por el tapón superior. La ignición se logró mediante la descarga eléctrica de electrodos dispuestos a un tercio de la distancia desde el fondo.

ES 2 901 636 T5

Condiciones de la prueba

Recipiente de prueba: 280 mm ϕ esférico (volumen interno: 12 litros)

Temperatura de ensayo: $(60 \pm 3)^{\circ}\text{C}$

Presión: $(101,3 \pm 0,7)$ kPa

5 Agua: $(0,0088 \pm 0,0005)$ g/por gramo de aire seco

Relación de mezcla de composición/aire: 1% en volumen incrementos $\pm 0,2\%$ en volumen

Mezcla de composición: $\pm 0,1\%$ en peso

Método de encendido: descarga de CA, voltaje: 15 kV, corriente eléctrica: 30 mA, transformador de neón

Distancia entre electrodos: 6,4 mm (1/4 pulgada)

10 Chispa: $(0,4 \pm 0,05)$ segundos

Criterios de evaluación: cuando la propagación de la llama se extiende en un ángulo de más de 90° desde el punto de ignición, se evaluó como inflamable.

La relación en la composición de R32, R125 y R134a (x/y/z % en peso) en el límite de no inflamabilidad casi satisface la relación representada por las siguientes ecuaciones (1) a (3).

15 $19 \leq x \leq 61$ (1)

$$y = 0,9286x - 17,643 \text{ (2)}$$

$$z = 100 - x - y \text{ (3)}$$

Los resultados revelaron que la presente composición no es inflamable y no causa combustión, incluso cuando se mezcla con aire en cualquier proporción.

Tabla 1

Elemento		Unidad	R404A	Ejemplo												
				Ejemplo 1 de referencia	Ejemplo 2 de referencia	Ejemplo 3 de referencia	4	5	6	7	8	Ejemplo 9 de referencia	Ejemplo 10 de referencia	Ejemplo 11 de referencia	Ejemplo 12 de referencia	13
Composición	R32	% en masa	0	Punto A	Dentro de Δ ABC	Punto B	Punto C	Dentro de Δ ADE	Dentro de Δ ADE	Dentro de Δ ADE	Dentro de Δ ADE	Dentro de Δ ADE	Punto D	Punto E	Punto F	Punto G
	R125	% en masa	44,0	37,3	34,0	34,0	33,3	32,5	32,5	33,0	33,0	32,0	31,4	30,2	30,7	29,4
	R134a	% en masa	4,0	17,0	15,0	13,9	15,5	14,5	15,0	14,5	15,0	13,0	11,5	14,4	10,9	14,1
	R143a	% en masa	52,0	0	0	0	51,2	53,0	52,5	52,5	52,0	55,0	57,1	55,4	58,4	56,5
GWP		Año	3922	1500	1484	1461	1500	1485	1495	1481	1491	1458	1431	1500	1424	1500
	Realización	Coefficiente de realización	100	111	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112
		Capacidad de refrigeración	100	106	101	100	100	98	99	99	99	97	95	95	94	94
Inflamable/no inflamable			No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable

Tabla 2

Elemento		Unidad	R404A	Ejemplos comparativos											
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Composición	R32	% En masa	0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	20,0	25,0	30,0	35,0	20,0	25,0	35,0
	R125	% En masa	44,0	47,0	35,0	23,0	11,7	1,0	38,5	26,5	14,5	3,0	37,0	24,5	1,0
	R134a	% En masa	4,0	33,0	40,0	47,0	53,3	59,0	41,5	48,5	55,5	62,0	43,0	50,5	64,0
	R143 _a	% En masa	52,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GWP		Año	3922	2252	1966	1680	1408	1149	2076	1790	1504	1228	2045	1748	1186
Realización	Coefficiente de realización	% (con relación al de R404A)	100	107	109	111	112	113	109	110	112	113	109	111	113
	Capacidad de refrigeración	% (con relación al de R404A)	100	100	100	100	100	100	95	95	95	95	94	94	94
Inflamable/no inflamable			No inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	Inflamable	Inflamable	No inflamable	No inflamable	No inflamable	Inflamable	No inflamable	No inflamable	Inflamable

En los Ejemplos comparativos 1 a 5, se obtuvieron composiciones con relaciones de composición en las que la capacidad de refrigeración era del 100% con respecto a la de R404A. Las composiciones de los Ejemplos comparativos 1 a 3 tenían un GWP de > 1500, y las composiciones de los Ejemplos comparativos 4 y 5 fueron inflamables.

- 5 En los Ejemplos comparativos 6 a 9, se obtuvieron composiciones con relaciones de composición en las que la capacidad de refrigeración era del 95% con respecto a la de R404A. Las composiciones de los Ejemplos comparativos 6 a 8 tenían un GWP de > 1500, y la composición del Ejemplo comparativo 9 fue inflamable.

- 10 En los Ejemplos comparativos 10 a 12, se obtuvieron composiciones con relaciones de composición en las que la capacidad de refrigeración era del 94% con respecto a la de R404A. Las composiciones de los ejemplos comparativos 10 y 11 tuvieron un GWP de > 1500, y la composición del ejemplo comparativo 12 fue inflamable.

Descripción de los números de referencia

- A: relación de composición del Ejemplo 1
- B: relación de composición del Ejemplo 3
- C: relación de composición del Ejemplo 4
- 15 D: relación de composición del Ejemplo 10
- E: relación de composición del Ejemplo 11
- F: relación de composición del Ejemplo 12
- G: relación de composición del Ejemplo 13
- L: segmento de línea de aproximación del segmento de línea que indica GWP = 1500
- 20 X: segmento de línea de aproximación del segmento de línea que indica una relación de composición en la que la capacidad de refrigeración es del 100% (con respecto a la de R404A)
- Y: segmento de línea de aproximación del segmento de línea que indica una relación de composición en la que la capacidad de refrigeración es del 95% (con respecto a la de R404A)
- 25 Z: segmento de línea de aproximación del segmento de línea que indica una relación de composición en la que la capacidad de refrigeración es del 94% (con respecto a la de R404A)
- P: línea de borde no inflamable ASHRAE
- Q: región inflamable ASHRAE
- R: región no inflamable ASHRAE
- 1: fuente de ignición
- 30 2: entrada de la muestra
- 3: muelles
- 4: matraz de vidrio de 12 litros.
- 5: electrodos
- 6: agitador
- 35 7: cámara aislada

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una mezcla que contiene hidrocarburos fluorados, comprendiendo la mezcla $\geq 99,5$ % en peso de un total de difluorometano (R32), pentafluoroetano (R125), y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), y la relación de composición de R32, R125 y R134a en la mezcla cae dentro de un triángulo que tiene los puntos A, F y G como vértices en un diagrama de composición ternaria en el que la suma de R32, R125, y R134a es 100% en peso:
 - A: R32/R125/R134a = 37,3/17,0/45,7 % en peso
 - F: R32/R125/R134a = 30,7/10,9/58,4 % en peso
 - G: R32/R125/R134a = 29,4/14,1/56,5 % en peso.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende además al menos uno de HCFC-1122, HCFC-124, CFC-1113, y 3,3,3-trifluoropropino.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde la mezcla comprende además al menos un compuesto orgánico halogenado de la fórmula $C_mH_nX_p$ (1), en donde cada X independientemente es F, Cl, o Br, m es 1 o 2, p es ≥ 1 y $(2m + 2) \geq n + p$.
4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la mezcla comprende además agua.
5. La composición de la reivindicación 1, en donde la mezcla consiste en R32, R125, y R134a.
6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la mezcla tiene un GWP de ≤ 1500 , y la capacidad de refrigeración de la mezcla es $\geq 94\%$ en relación con la de R404A.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende un aceite refrigerante.
8. La composición de la reivindicación 7, en donde el aceite refrigerante, comprende al menos un polímero seleccionado de polietilenglicol (PAG), éster de poliol (POE) y éter de polivinilo (PVE).
9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende al menos una sustancia seleccionada de trazadores, compatibilizadores, tintes fluorescentes de ultravioleta, estabilizantes, e inhibidores de la polimerización.
10. El uso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en al menos uno de refrigeradores, congeladores, enfriadores de agua, máquinas de hielo, vitrinas de refrigeración, vitrinas de congelación, unidades de congelación y refrigeración, dispositivos de refrigeración para almacenes de congelación y refrigeración, enfriadores (unidades de refrigeración), refrigeradores de turbo, y refrigeradores de tornillo.
11. Un método de refrigeración que comprende operar un ciclo de refrigeración usando la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
12. Un dispositivo de refrigeración, que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
13. Un método para producir una composición como se define en la reivindicación 1, que comprende mezclar R32, R125 y R134a en las relaciones y cantidades especificadas.

Fig. 1

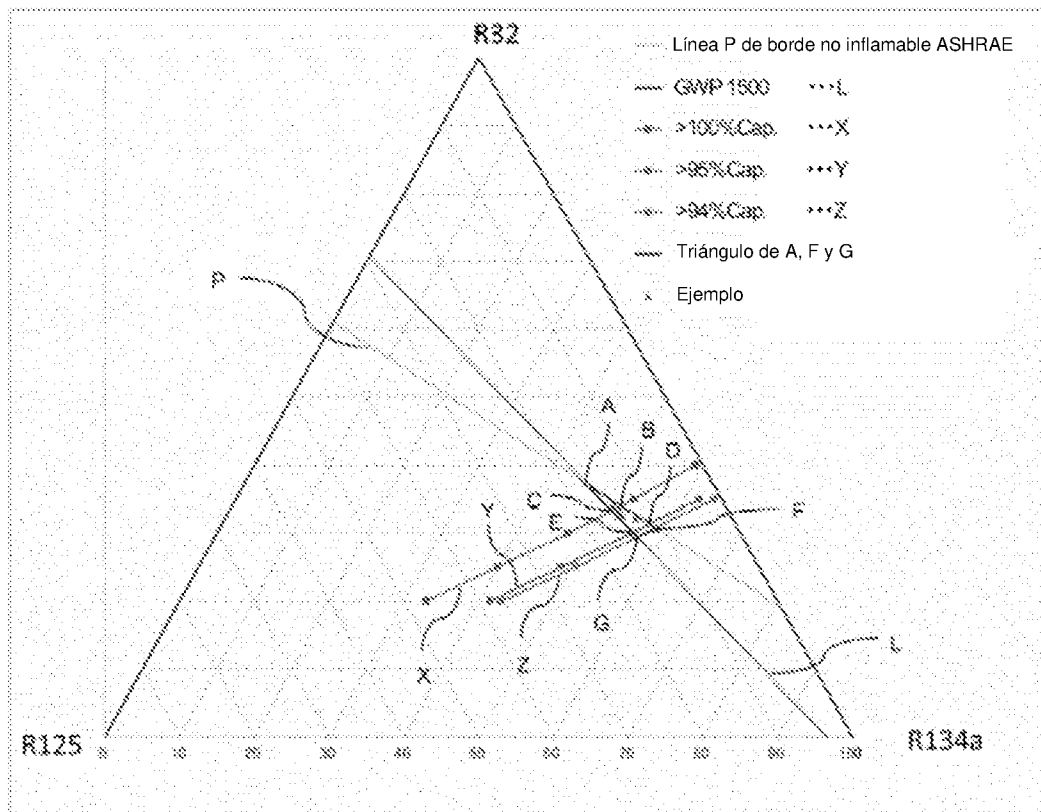


Fig. 2

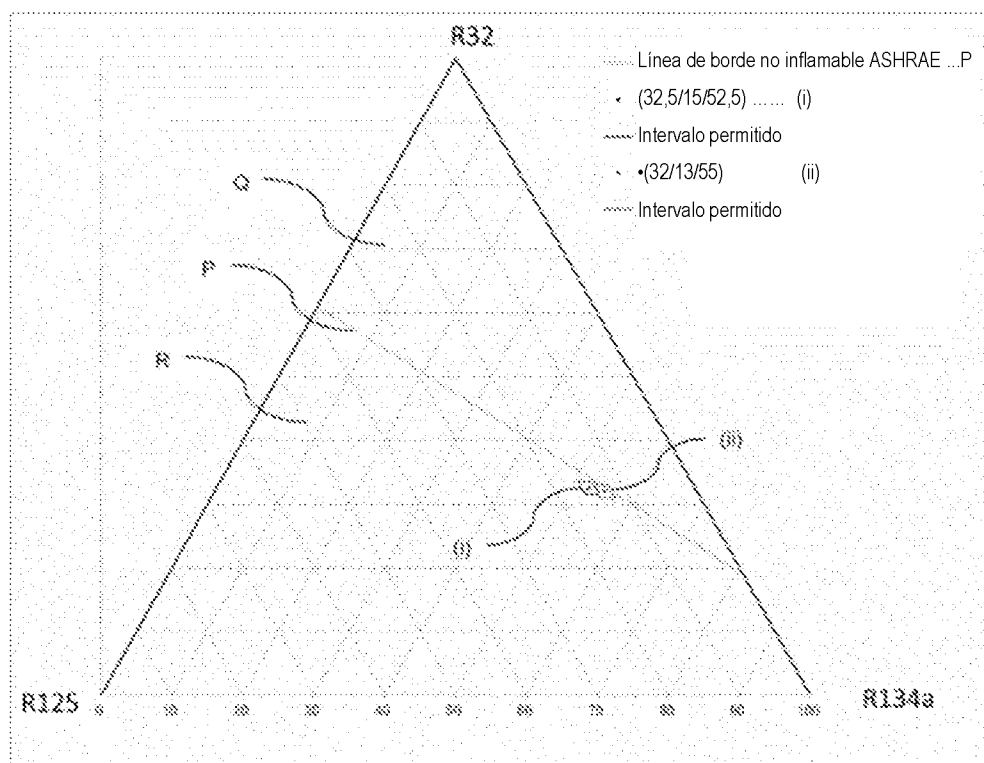


Fig. 3

