



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 989 516**

⑮ Int. Cl.:  
**C09K 5/04**  
(2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2015 E 20204335 (2)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2024 EP 3805336**

⑮ Título: **Refrigerador que comprende una composición de HFC y HFO**

⑯ Prioridad:

**25.09.2014 JP 2014195670**

⑯ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.11.2024**

⑮ Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)**  
Osaka Umeda Twin Towers South, 1-13-1, Umeda,  
Kita-ku  
Osaka-Shi, Osaka 530-0001, JP

⑯ Inventor/es:

**SHIBANUMA, TAKASHI**

⑯ 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 2 989 516 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

Refrigerador que comprende una composición de HFC y HFO

### Campo técnico

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

### Antecedentes de la técnica

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.

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 PTL 1 a PTL 4.

El documento PTL 1 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 PTL 2 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).

El documento PTL 3 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.

El documento PTL 4 describe una composición de transferencia de calor que comprende (a) 20-30% de HFC-32, (b) 20-30% de HFC-125, (c) 0-15% de HFO-1234yf y 10-30% de HFO-1234ze, y (d) 15-30% en peso de HFC-134a, con el % en peso basado en el total de los componentes (a) a (d) en la composición.

El documento PTL 5 describe una composición de transferencia de calor que comprende a) 33-55 % en peso de HFC-32, b) ≥ 25 % en peso de HFO-1234ze y c) >0 a 30 % en peso. % de HFC-152a, HFC-134a y combinaciones de los mismos, siempre que la cantidad de cada uno de (a)-(c) se seleccione de manera que la composición tenga una velocidad de combustión < 10, un potencial de calentamiento global < 500 y una capacidad dentro del 10% de la capacidad de refrigeración del R-22 en un sistema que contenga R-22.

El documento PTL 6 divulga composiciones para uso en sistemas de refrigeración, aire acondicionado y bombas de calor en donde la composición comprende HFO-1234yf o HFO-1234ze en combinación con al menos otro compuesto. El otro compuesto puede ser, por ejemplo, HFC-32.

El documento PTL 7 se refiere a una composición consistente en: (A) un componente refrigerante consistente esencialmente en (1) al menos un refrigerante que tiene un OEL de < 400; y (2) una combinación de refrigerantes, cada uno de los cuales tiene un OEL de > 400, consistente esencialmente en (i) HFC-134a; (ii) HFC-32; (iii) trans-HFO-1234ze; y opcionalmente (iv) al menos uno de HFC-134 y HFC-125; siempre que el HFC-134a sea ≤ 26 wt. % del componente refrigerante y el total de HFC-134a y HFC-134 sea ≥ 20 % en peso del componente refrigerante; y opcionalmente (B) un componente no refrigerante.

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.

**Lista de citas****Literatura sobre patentes**

PTL 1: WO 2010/002020 (JP-A-2011-525205)

PTL 2: WO 2011/093521 (JP-A-2013-501820)

5 PTL 3: WO 2010/002014 (JP-A-2011-525204)

PTL 4: WO 2012/151238 (JP-A-2014-514423)

PTL 5: US-A-2013/186115

PTL 6: WO 2010/059677

PTL 7: WO 2013/192069

**10 Sumario de la invención****Problema técnico**

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

**Solución al problema**

15 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.

Es decir, la presente invención se refiere a un refrigerador, que comprende una composición que comprenden

1) al menos uno de los HFO-1234yf y HFO-1234ze,

20 2) HFC-32, y

3) HCC-40, HCFC-22 y 3,3,3-trifluoropropino,

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

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

**25 Efectos ventajosos de la invención**

Las composiciones presentes en el refrigerador de la presente invención tienen un rendimiento de lubricación mejorado porque comprenden HFC y HFO, y además comprenden un tercer componente específico (3,3,3-trifluoropropina, HCC-40 y HCFC-22). Las composiciones son útiles como composiciones refrigerantes.

**Breve descripción de la figura**

30 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 HFC y HFO; y además comprende un tercer componente específico (3,3,3-trifluoropropina, HCC-40 y HCFC-22). Los componentes que constituyen la composición de la presente invención se definen en la Tabla 1.

Tabla 1

Código	Estructura	Nombre químico
HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Difluorometano

HFO-1234yf	CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	2,3,3,3-tetrafluoropropeno
HFO-1234ze	CF <sub>3</sub> CH = CHF	E- o Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno
HCC-40	CH <sub>3</sub> Cl	Clorometano
HCFC-22	CHF <sub>2</sub> Cl	Clorodifluorometano
-	CF <sub>3</sub> C≡CH	3,3,3-trifluoropropino

### Composición

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

- 1) HFC-32 como HFC;
- 5 2) al menos uno de los HFO-1234yf y HFO-1234ze como HFO; y
- 3) HCC-40, HCFC-22 y 3,3,3-trifluoropropina como tercer componente, en donde la cantidad total de (1) y (2) es  $\geq$  95 % en masa, basada en la cantidad total de (1)-(3).

En comparación con una composición que comprende solo una combinación de HFC y HFO mencionada anteriormente, la presente composición tiene un rendimiento de lubricación mejorado porque comprende, además de la combinación de HFC y HFO, mencionada anteriormente, HCC-40, HCFC-22 y 3,3,3-trifluoropropino como tercer componente.

HFO-1234yf y HFO-1234ze se pueden usar solos o mezclados en cualquier proporción para su uso. Cuando se mezclan HFO-1234yf y HFO-1234ze, es preferible que el contenido de HFO-1234yf sea de 1 a 99% en masa, y el contenido de HFO-1234ze sea de 99 a 1% en masa, cuando la cantidad total de HFOs es de 100% en masa.

15 El tercer componente incluye HCC-40, HCFC-22 y 3,3,3-trifluoropropino. El contenido de cada uno de estos terceros componentes no está limitado. 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, su contenido es preferiblemente  $\leq$  1.

cuando la cantidad total de HFC, HFO y el tercer componente (HCC-40, HCFC-22, y 3,3,3-trifluoropropino) es 100% en masa.

20 La cantidad total de HFC y HFO es  $\geq$  95 % masa cuando la cantidad total del HFC, el HFO y el tercer componente (es 100 % 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.

25 La presente composición tiene un rendimiento de lubricación mejorado porque comprenden HFC y HFO, y además comprenden un tercer componente específico (HCC-40, HCFC-22 y 3,3,3-trifluoropropino).

La composición se utiliza como composición refrigerante en un frigorífico.

Entre estas aplicaciones, las composiciones de la presente invención pueden usarse particularmente adecuadamente como composiciones refrigerantes porque tienen un rendimiento de lubricación mejorado. Por ejemplo, la composición puede usarse adecuadamente en diversos refrigeradores, tales como aires acondicionados de automóviles, refrigeradores de máquinas expendedadoras, 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 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 a 50% en masa de la composición refrigerante.

### Ejemplo

35 La presente invención se describe en detalle a continuación con referencia a Ejemplos y Ejemplos comparativos.

En el Ejemplo y los Ejemplos comparativos, 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.

#### Prueba de hornear

- 5 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.

#### Ejemplo de referencia 1 y ejemplo comparativo 1

- 10 Las composiciones del Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 1 se prepararon según las formulaciones mostradas en la Tabla 2, y la Tabla 3 muestra los resultados de la prueba.

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
HFC-32 (69,5% en masa)	99,5% en masa	100% en masa
HFO-1234yf (30% en masa)		
HCC-40 (0,25% en masa)		
HCFC-22 (0,2% en masa)	0,5% en masa	-
1,1,1-trifluoropropino (0,05% en masa)		

Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
Prueba de abrasión (pérdida por abrasión)	4,1 $\mu\text{m}$	4,4 $\mu\text{m}$
Prueba de horneado (carga)	106	100

15

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

**REIVINDICACIONES**

1. Un refrigerador, que comprende una composición que comprende:
  - (1) al menos uno de los HFO-1234yf y HFO-1234ze;
  - (2) HFC-32; y
  - 5 (3) HCC-40, HCFC-22 y 3,3,3-trifluoropropina,  
en donde la cantidad total de (1) y (2) es  $\geq$  95% en masa, basado en la cantidad total de (1) - (3).
2. El refrigerador de la reivindicaciones 1, en donde la composición es una composición refrigerante.
3. El refrigerador de la reivindicación 1 o 2, que comprende además un aceite refrigerante en una cantidad de 10-50% en masa en la composición.
- 10 4. El refrigerador de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que contiene  $\leq$  1% en masa de HCC-40, basado en la cantidad total de (1) - (3).

Fig. 3

