



(10) **DE 20 2009 019 103 U1** 2016.08.11

(12) **Gebrauchsmusterschrift**

(21) Aktenzeichen: **20 2009 019 103.6**
(22) Anmeldetag: **30.06.2009**
(67) aus Patentanmeldung: **EP 09 77 3598.9**
(47) Eintragungstag: **30.06.2016**
(45) Bekanntmachungstag im Patentblatt: **11.08.2016**

(51) Int Cl.: **C09K 5/00 (2006.01)**

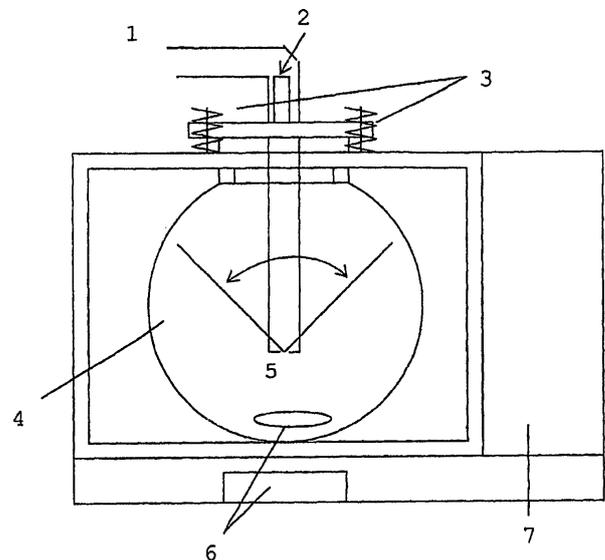
(30) Unionspriorität:
61/129,500 **01.07.2008** **US**

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:
**HOFFMANN - EITLE Patent- und Rechtsanwälte
PartmbB, 81925 München, DE**

(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:
DAIKIN INDUSTRIES, LTD, Osaka, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Kühlmittelzusammensetzung, umfassend 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC134a) und 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HF01234yf)**



(57) Hauptanspruch: Kühlmittelzusammensetzung, umfassend 36–50 Gew.-% 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC134a) und 50–64 Gew.-% 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO1234yf).

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung betrifft eine gemischte Kühlmittelzusammensetzung, umfassend 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC134a) und 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO1234yf) zur Verwendung in Kühl- und Klimaanlage-Systemen.

Hintergrund

[0002] Mit der globalen Erwärmung, die ein zunehmendes ernsthaftes Problem weltweit wird, wurde die Entwicklung von umweltfreundlichen Kühl- und Klimaanlage-Systemen zunehmend wichtig. Kühlmittel haben einen großen Einfluss nicht auf die globale Erwärmung, sondern auch auf die Leistung von Kühl- und Klimaanlage-Systemen. Daher spielt die Auswahl eines Kühlmittels eine wichtige Rolle bei der Verminderung der Kohlendioxidemissionen, die zur globalen Erwärmung beitragen.

[0003] Es wurden verschiedene teilweise fluoridierte Propene mit einer Doppelbindung im Molekül mit einem geringeren globalen Erwärmungspotential (GWP) als die bekannten Chlorfluorkohlenstoffe (CFCs), Chlorfluorkohlenwasserstoffe (HFCs) und Fluorkohlenwasserstoffe (HFCs) vorgeschlagen.

[0004] 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO1234yf) ist auch ein solches Propen (siehe beispielsweise Patentliteraturen 1 und 2). Dieses Kühlmittel ist entflammbar und entzündet sich bei einer Konzentration von 6,5 bis 12,5 Vol.% in Luft bei 21°C.

Liste der Druckschriften

Patentliteratur

[0005]

PTL 1: WO2005/105947

PTL 2: WO2006/094303

Zusammenfassung der Erfindung

Technisches Problem

[0006] Wenn das Kühlmittel entflammbar ist, ist die Verwendung eines sehr sicheren Materials im elektrischen System erforderlich, und eine obere Grenze wird bezüglich der Menge des in die Anlage zu gebenden Kühlmittels eingestellt. Ein Ziel dieser Erfindung liegt darin, ein nicht-entzündbares Kühlmittel anzugeben, das eine ausgezeichnete Handhabbarkeit hat und frei von den obigen Erfordernissen ist, während die Kühlfähigkeit aufrechterhalten bleibt.

Lösung des Problems

[0007] Die Erfinder dieser Erfindung haben eine intensive Forschung in Bezug auf die obigen Probleme durchgeführt und haben festgestellt, dass diese Probleme gelöst werden können durch Verwendung einer Kühlmittelzusammensetzung, die 36–50 Gew.-% 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC134a) und 50–64 Gew.-% 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO1234yf), und bevorzugt 36–42 Gew.-% HFC134a und 58–64 Gew.-% HFO1234yf, umfasst, in einer Anlage, in der das Kühlmittel unter Bildung eines Kühlmittelkreislaufes durch einen Kompressor zirkuliert. Die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage dieser Feststellung vollendet. Insbesondere stellt die vorliegende Erfindung folgende nicht entflammbare Kühlmittelzusammensetzung bereit.

Punkt 1. Kühlmittelzusammensetzung, umfassend 36–50 Gew.-% 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC134a) und 50–64 Gew.-% 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO1234yf).

Punkt 2. Kühlmittelzusammensetzung nach Punkt 1, die 36–42 Gew.-% 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC134a) und 50–64 Gew.-% 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO1234yf) umfasst.

Punkt 3. Kühlmittelzusammensetzung nach Punkt 1 oder 2, die ferner einen Polymerisationsinhibitor umfasst.

Punkt 4. Kühlmittelzusammensetzung nach einem beliebigen der Punkte 1–3, die ferner ein Trocknungsmittel umfasst.

Punkt 5. Kühlmittelzusammensetzung nach einem beliebigen der Punkte 1–4, die ferner einen Stabilisator umfasst.

Punkt 6. Verfahren zum Betreiben einer Kühlvorrichtung, das die Zirkulierung der Kühlmittelzusammensetzung nach einem beliebigen der Punkte 1–5 durch einen Kompressor umfasst.

Punkt 7. Verfahren zur Herstellung der Kühlmittelzusammensetzung nach Punkt 1, das das Vermischen von 36–50 Gew.-% 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC134a) und 50–64 Gew.-% 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO 1234yf) umfasst.

Punkt 8. Kühlvorrichtung, umfassend die Kühlmittelzusammensetzung nach einem beliebigen der Punkte 1–5.

Vorteilhafte Wirkung der Erfindung

[0008] Die folgenden Wirkungen können durch die Kühlmittelzusammensetzung dieser Erfindung erzielt werden.

(1) Die erfindungsgemäße Kühlmittelzusammensetzung erzielt bei Verwendung als Kühlmittel für eine Wärmepumpenanlage im Vergleich zu dem neu vorgeschlagenen HFO1234yf die gleiche oder eine verbesserte Zyklusleistung.

(2) Die erfindungsgemäße Kühlmittelzusammensetzung ist nicht entflammbar. Daher ist eine Modifizierung der Anlagenspezifikation, wie beispielsweise die Verwendung eines hochsicheren Materials, nicht notwendig.

(3) Die erfindungsgemäße Kühlmittelzusammensetzung hat kein ozonabbauendes Potential (ODP); daher trägt sie nicht zum Abbau der Ozonschicht bei, selbst wenn sie nach der Verwendung nicht vollständig aufgesammelt wird.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0009] Fig. 1 ist eine Konfigurationsansicht der Anlage, die bei einem Flammtest verwendet wird.

Beschreibung der Merkmale

[0010] Die hiesigen Erfinder führten intensive Forschungen bezüglich der Beziehung zwischen der Entflammbarkeit und dem Mischungsverhältnis von HFO1234yf mit entflammbarem Bereich und HFC134a ohne entflammbaren Bereich durch. Die Entflammbarkeit wird nach dem Verfahren gemäß Testbeispiel 2 bewertet.

[0011] Als Ergebnis haben sie festgestellt, dass die Kühlmittelzusammensetzung, die 36–50 Gew.-% 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC134a) und 50–64 Gew.-% 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO1234yf) umfasst (die Kühlmittelzusammensetzung enthält HFC134a/HFO1234yf in einem Verhältnis von 36/64 bis 50/50 Gew.-%) nicht entflammbar ist, während die Kühlmittelleigenschaft aufrechterhalten bleibt. Weiterhin erzielt die Kühlmittelzusammensetzung mit 36–42 Gew.-% HFC134a und 58–64 Gew.-% HFO1234yf (die Kühlmittelzusammensetzung enthält HFC134a/HFO1234yf in einem Verhältnis von 36/64 bis 42/58) noch exzellentere Wirkungen, und die Kühlmittelzusammensetzung mit 38–42 Gew.-% HFC134a und 58–62 Gew.-% HFO1234yf (Kühlmittelzusammensetzung mit HFC134a/HFO1234yf in einem Verhältnis von 38/62 bis 42/58 Gew.-%) erzielt die besten Wirkungen.

[0012] HFC134a hat ein GWP (Integration Time Horizon; ITH = 100yr) von 1430, während das GWP von HFO 1234yf 4 ist. Wenn der Gehalt von HFC134a in dem gemischten Kühlmittel 36–50 Gew.-% beträgt, hat das gemischte Kühlmittel ein GWP von weniger als etwa der Hälfte von dem von HFC134a alleine.

[0013] Die erfindungsgemäße nicht entflammbare Zusammensetzung hat eine hohe Stabilität. Falls notwendig, können Stabilisatoren zugegeben werden, um das Erfordernis einer hohen Stabilität unter strengen Bedingungen zu erfüllen.

[0014] Beispiele solcher Stabilisatoren schließen (i) aliphatische Nitro-Verbindungen wie Nitromethan und Nitroethan; und aromatische Nitro-Verbindungen wie Nitrobenzol und Nitrostyrol; (ii) Ether wie 1,4-Dioxan und Amine wie 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylamin und Diphenylamin; Butylhydroxyxylo, Benzotriazol, etc. ein. Die Stabilisatoren können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0015] Die Menge des Stabilisators kann in Abhängigkeit vom Typ des Stabilisators variieren, solange dies die Leistung der nicht-flammbaren Zusammensetzung nicht beeinträchtigt. Im allgemeinen ist die Menge des

Stabilisators bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-Teile und mehr bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile der Mischung aus HFC134a und HFO1234f.

[0016] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann weiterhin einen Polymerisationsinhibitor enthalten. Beispiele hierfür schließen 4-Methoxy-1-naphthol, Hydrochinon, Hydrochinonmethylether, Dimethyl-t-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, Benzotriazol, etc ein.

[0017] Im allgemeinen ist die Menge des Polymerisationsinhibitors bevorzugt etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-Teile und weiter bevorzugt etwa 0,05 bis etwa 2 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile der Mischung aus HFC134a und HFO1234yf.

[0018] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann weiterhin ein Trocknungsmittel enthalten.

[0019] Ein Kühlzyklus kann durch Zirkulieren der erfindungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzung durch einen Kompressor gebildet werden. Es ist ebenfalls möglich, eine Anlage zur Ausbildung eines Kühlzyklus herzustellen, worin die erfindungsgemäße Kühlmittelzusammensetzung durch einen Kompressor zirkuliert wird.

[0020] Beispiele für Kühlsysteme, das die erfindungsgemäße Kühlmittelzusammensetzung verwenden können, enthalten, ohne hierauf beschränkt zu sein, Auto-Klimaanlagen, Kühleinheiten für Warenautomaten, industrielle/Haushalts-Klimaanlagen, Gas-Wärmepumpen (GHP)/elektrische Wärmepumpen (EHP), etc.

Beispiele

[0021] Diese Erfindung wird detailliert unten unter Bezugnahme auf die Beispiele beschrieben; jedoch ist diese Erfindung nicht hierauf beschränkt.

Testbeispiel 1

[0022] Als Kühlmittel wurden HFC134a und HFO1234yf im folgenden Verhältnis verwendet (HFC134a/HFO1234yf): 40/60 Gew.-% in Beispiel 1 und 50/50 Gew.-% in Beispiel 2. Unter Verwendung einer Wärmepumpenanlage mit einer eingestuftem Kühlkapazität von 4 kw wurde der Betrieb bei einer Verdampfungstemperatur des Kühlmittels im Verdampfer von 10°C, einer Kondensationstemperatur des Kühlmittels im Kondensator von 45°C und einem Grad an Überhitzung und Unterkühlung von 0°C durchgeführt. Zum Vergleich wurde die Wärmepumpenanlage unter Verwendung von HFO1234yf (Vergleichsbeispiel 1) unter den gleichen Bedingungen wie oben mit der Ausnahme der Einstellung des Grades an Überhitzung auf 2,4°C betrieben.

[0023] Auf Basis der obigen Ergebnisse wurde der Leistungskoeffizient (COP) und die Kühlwirkung unter Verwendung der folgenden Formel erhalten:

$$\text{COP} = \text{Kühlkapazität} / \text{Kühlverbrauch}$$

$$\text{Kühlwirkung} = \text{Kühlkapazität} / \text{Kühlmittelzirkulationsmenge}$$

[0024] Tabelle 1 zeigt COP und Kühlwirkungen der Kühlmittel, verwendet bei den Beispielen 1 und 2 in Bezug auf jene des Kühlmittels, das im Vergleichsbeispiel 1 (= 100) verwendet wurde.

Tabelle 1

		COP-Verhältnis	Kühlmittelwirkungsverhältnis	Verdampfungsdruck (MPa)	Kondensationsdruck (MPa)
Beispiel 1	HFC134a/HFO1234yf (40/60 Gew.-%)	101	110	0,46	1,22
Beispiel 2	HFC134a/HFO1234yf (50/50 Gew.-%)	101	111	0,46	1,23
Vergleichsbeispiel 1	HFO1234yf	100	100	0,43	1,23

Testbeispiel 2

[0025] Die Entflammbarkeit der gemischten Kühlmittel, die das erfindungsgemäße Kühlmittel ausmachen, wurde bewertet durch Messen des Flambereiches unter Verwendung einer Messvorrichtung entsprechend ASTM E681-2001. Siehe **Fig. 1**.

[0026] Es wurde ein kugelförmiger 12 l-Glaskolben verwendet, so dass der Verbrennungszustand visuell beobachtet und photographisch als Video aufgezeichnet werden kann. Bei Erzeugung eines übermäßigen Drucks durch Verbrennung konnte das Gas über einen oberen Deckel entweichen. Die Zündung wurde durch Entladung von Elektroden, die bei einem Drittel des Abstandes vom Boden angeordnet waren, erzielt.

Testbehälter: 280 mm ϕ kugelförmig

(Innenvolumen: 12 l)

Testtemperatur: 60°C $\pm 3^\circ\text{C}$

Druck: 101,3 kPa $\pm 0,7$ kPa

Wasser: 0,0088 g pro Gramm trockener Luft $\pm 0,0005$ g

Mischungsverhältnis von Kühlmittel/Luft:

1 Vol.% Inkremente $\pm 0,2$ Vol. %

Kühlmittelmischung: $\pm 0,1$ Gew.-%

Zündverfahren: AC-Entladung

Elektrodenintervall: 6,4 mm (1/4 inch)

Funken: 0,4 s $\pm 0,05$ s

Bewertungskriterien: Wenn eine Flamme sich über einen Winkel von 90° oder mehr vom Verbrennungspunkt erstreckt, wurde dies als entflammbar (Propagation) bewertet.

[0027] Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Entflammbarkeits-Bewertung der Mischung aus HFC134a/HFO1234yf. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Grenze zwischen nicht entflammbar und entflammbar bei einem HFC 134a/HFO1234yf-Verhältnis von 36/64 Gew.-% erhalten wurde, und dass die Zusammensetzung mit 36 Gew.-% oder mehr HFC134a nicht entflammbar ist, selbst wenn sie in einem beliebigen Verhältnis mit Luft vermischt wird. Daher ist es relevant, dass das erfindungsgemäße Kühlmittel nicht entflammbar ist.

Tabelle 2

Konzentration von HFC134a im gemischten Gas	Konzentration des gemischten Gases in Luft				
	7 Vol. %	8 Vol. %	9 Vol. %	10 Vol. %	11 Vol. %
34 Gew.-%	nicht entflammbar	nicht entflammbar	entflammbar	nicht entflammbar	nicht entflammbar
	entflammbar	entflammbar		entflammbar	entflammbar
35 Gew.-%	nicht entflammbar	nicht entflammbar	entflammbar	nicht entflammbar	nicht entflammbar
36 Gew.-%	nicht entflammbar	nicht entflammbar	nicht entflammbar	nicht entflammbar	nicht entflammbar

Industrielle Anwendbarkeit

[0028] Die erfindungsgemäße gemischte Kühlmittelzusammensetzung ist wirksam als Kühlmittelzusammensetzung für Kühlanlagen und Klimaanlage systeme.

Bezugszeichenliste

- 1 Zündquelle
- 2 Probeneinlaß
- 3 Federn
- 4 12 l-Glasbehälter
- 5 Elektroden
- 6 Rührer
- 7 Isolationskammer

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- ASTM E681-2001 [0025]

Schutzansprüche

1. Kühlmittelzusammensetzung, umfassend 36–50 Gew.-% 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC134a) und 50–64 Gew.-% 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO1234yf).
2. Kühlmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, die 36–42 Gew.-% 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC134a) und 50–64 Gew.-% 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO1234yf) umfasst.
3. Kühlmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zusammensetzung besteht aus einer Mischung aus HFC134a und HFO1234yf und
 - wahlweise einem Polymerisationsinhibitor,
 - wahlweise einem Trocknungsmittel und
 - wahlweise einem Stabilisator.
4. Kühlmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–3, die ferner einen Polymerisationsinhibitor umfasst.
5. Kühlmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–4, die ferner ein Trocknungsmittel umfasst.
6. Kühlmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–5, die ferner einen Stabilisator umfasst.
7. Kühlvorrichtung, umfassend die Kühlmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

[Figur 1]

