

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 842 700**

51 Int. Cl.:

<b>C09K 3/30</b>	(2006.01)
<b>C09K 5/04</b>	(2006.01)
<b>C11D 7/30</b>	(2006.01)
<b>C11D 7/50</b>	(2006.01)
<b>A62D 1/00</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/12</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/14</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2015 PCT/JP2015/072664**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16047297**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2015 E 15760360 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2020 EP 3015526**

54 Título: **Composición basada en hidrofluoroolefina y uso de la misma**

30 Prioridad:

**26.09.2014 JP 2014196451**

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

**14.07.2021**

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)  
Umeda Center Bldg., 4-12, Nakazaki-Nishi 2-  
chome Kita-ku  
Osaka-shi, Osaka 530-8323, JP**

72 Inventor/es:

**TAKAHASHI, KAZUHIRO;  
TSUCHIYA, TATSUMI y  
YAMADA, YASUFU**

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 2 842 700 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 basada en hidrofluoroolefina y uso de la misma

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición basada en haloolefinas y su uso.

**5 Antecedentes de la técnica**

Los hidrofluorocarbonos (HFC), tales como HFC-125 y HFC-32, se han utilizado ampliamente como importantes sustitutos de p. ej. CFC y HCFC, que se conocen como sustancias que agotan la capa de ozono. Los ejemplos conocidos de dichos sustitutos incluyen "HFC-410A", que es una mezcla de HFC-32 y HFC-125, "HFC-404A", que es una mezcla de HFC-125, HFC-134a y HFC-143a.

- 10 Dichos sustitutos tienen varias aplicaciones, tales como medios de transferencia de calor, refrigerantes, agentes espumantes, disolventes, agentes de limpieza, propulsores y extintores de incendios, y se consumen en grandes cantidades. Sin embargo, dado que estas sustancias tienen un potencial de calentamiento global (GWP) varios miles de veces mayor que el del CO<sub>2</sub>, a muchas personas les preocupa que su difusión pueda afectar al calentamiento global. Como medida contra el calentamiento global, las sustancias se recogen después de su uso; sin embargo, no  
15 todas pueden recogerse y no se puede ignorar su difusión debido a fugas. Para uso en refrigerantes o medios de transferencia de calor, aunque se ha estudiado la sustitución con CO<sub>2</sub> o sustancias basadas en hidrocarburos, los refrigerantes de CO<sub>2</sub> tienen muchas dificultades para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero globales, incluido el consumo de energía, debido a la necesidad de equipos grandes debido a la baja eficiencia de los refrigerantes de CO<sub>2</sub>. Las sustancias basadas en hidrocarburos también plantean problemas de seguridad debido a  
20 su alta inflamabilidad.

Las hidrofluoroolefinas con un bajo potencial de calentamiento están atrayendo la atención recientemente como sustancias que pueden resolver estos problemas. Hidrofluoroolefina es un nombre genérico para hidrocarburos insaturados que contienen hidrógeno, flúor y cloro, e incluye sustancias de las siguientes fórmulas químicas. La descripción entre paréntesis que sigue a cada fórmula química indica el número de refrigerante que se utiliza normalmente para fines refrigerantes.  
25

CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub> (HFO-1216yc o hexafluoropropeno),

CF<sub>3</sub>CF=CHF (HFO-1225ye),

CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> (HFO-1234yf),

CF<sub>3</sub>CH=CHF (HFO-1234ze),

30 CF<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub> (HFO-1243zf)

CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub> (HCFO-1233xf),

CF<sub>2</sub>CICCl=CH<sub>2</sub> (HCFO-1232xf),

CF<sub>3</sub>CH=CHCl (HCFO-1233zd),

CF<sub>3</sub>CCl=CHCl (HCFO-1223xd),

35 CCIF<sub>2</sub>CCl=CHCl (HCFO-1222xd),

CFCl<sub>2</sub>CCl=CH<sub>2</sub> (HCFO-1231xf) y

CH<sub>2</sub>CICCl=CCl<sub>2</sub> (HCO-1230xa).

De éstos, los fluoropropenos son sustancias particularmente prometedoras como candidatos para refrigerantes o medios de transferencia de calor con un bajo GWP; sin embargo, a veces pueden descomponerse gradualmente con el tiempo y, por lo tanto, no son muy estables. Por consiguiente, estas sustancias tienen el problema de reducir gradualmente el rendimiento dependiendo de la situación o el entorno cuando se utilizan en diversas aplicaciones.  
40

Para mejorar la estabilidad de los fluoropropenos, se conoce un método para añadir un compuesto fenólico a una composición que contiene HFO-1234yf y CF<sub>3</sub>I (véase, por ejemplo, publicación internacional WO2005/103187).

El documento US-A-2013/099154 (EP-A-2 591 061) se refiere a combinaciones de fluidos de transferencia de calor de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y éster de poliol (POE), que pueden contener una variedad de otros componentes refrigerantes y preferiblemente tienen un bajo contenido de agua.  
45

El documento US-A-2014/070129 (EP-A-2 709 972) describe una composición que es útil como, p. ej., refrigerante o

fluido de transferencia de calor, y que comprende (i) 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y (ii) 0,001-5% en peso en total de HFO-1234ze y/o 3,3,3-trifluoropropeno, donde el vapor de la composición no es inflamable a al menos una temperatura de 20-100°C cuando se mezcla con al menos una concentración en el intervalo de 3-22% en volumen de aire que tiene una humedad relativa de 50%.

5 El documento US 2006/0043331 A1 describe composiciones de transferencia de calor que comprenden 1-40% en peso de CO<sub>2</sub> y 99-60% en peso de un compuesto de fórmula XCF<sub>z</sub>R<sub>3-z</sub> (I) en donde X es alquilo C<sub>2-3</sub> insaturado y opcionalmente sustituido, cada R es independientemente H, F, Cl, Br o I, y z es 1-3. Los compuestos preferidos (I) son HFO-1234yf y HFO-1234ze, y las composiciones pueden contener opcionalmente co-refrigerantes incluyendo agua.

10 El documento US-A-2011/039016 (EP-A-2 483 362) se refiere a composiciones que comprenden (a) al menos una olefina fluorada que tiene un valor de MRI menor que el etano; y (b) al menos un componente adicional seleccionado de hidrofluorocarbonos (HFC), éteres, alcoholes, aldehídos, cetonas, formiato de metilo, ácido fórmico, agua, trans-1,2-dicloroetileno, dióxido de carbono, dimetoximetano (DME), un segundo fluoroalqueno diferente del primer fluoroalqueno y combinaciones de los mismos.

**Sumario de la invención**

15 Problema técnico

El método anterior de la publicación internacional WO 2005/103187 puede mejorar la estabilidad del HFO-1234yf por el efecto del compuesto fenólico; sin embargo, todavía tiene un problema de manipulación durante la mezcla. El método para mejorar la estabilidad mediante la adición de un compuesto fenólico como se describe anteriormente también puede reducir el rendimiento de los fluoropropenos por el efecto del compuesto fenólico y tiene un problema para mejorar la estabilidad a la vez que se mantiene el rendimiento.

20 La presente invención se logró basándose en lo anterior, y un objeto de la presente invención es proporcionar una composición basada en haloolefina que comprende una haloolefina altamente estable en la que se inhiben la descomposición y oxidación, y la composición basada en haloolefina se usa en un medio de transferencia de calor, refrigerante, agente espumante, disolvente, agente de limpieza, propulsor o extintor de incendios. Otro objeto de la presente invención es el uso de la composición basada en haloolefina altamente estable en un medio de transferencia de calor, refrigerante, agente espumante, disolvente, agente de limpieza, propulsor o extintor de incendios.

Solución al problema

30 Como resultado de una extensa investigación para lograr el objeto anterior, los autores de la presente invención encontraron que el objeto anterior se puede lograr usando una composición que contiene una haloolefina y agua, y completaron la invención.

Específicamente, la presente invención se refiere a una composición basada en hidrofluoroolefina adecuada para su uso en al menos una aplicación seleccionada de medios de transferencia de calor, refrigerantes, agentes espumantes, disolventes, agentes de limpieza, propulsores y extintores de incendios, cuya composición comprende una hidrofluoroolefina, agua y oxígeno, en donde, basado en la cantidad total de la hidrofluoroolefina,

35 (i) el contenido de agua es de 3-200 ppm en masa, y

(ii) el contenido de oxígeno es ≤ 0,35% en moles;

y la hidrofluoroolefina es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y, basado en la cantidad total de hidrofluoroolefina, de 0,1 a <10.000 ppm en masa de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

40 Además, la invención se refiere al uso de la composición anterior para al menos una aplicación seleccionada de medios de transferencia de calor, refrigerantes, agentes espumantes, disolventes, agentes de limpieza, propulsores y extintores de incendios.

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

Efectos ventajosos de la invención

45 La composición basada en haloolefina de la presente invención se usa para al menos una aplicación seleccionada de medios de transferencia de calor, refrigerantes, agentes espumantes, disolventes, agentes de limpieza, propulsores y extintores de incendios, y contiene agua como un componente esencial. Debido a que la composición contiene agua, se mejora la estabilidad de la haloolefina. Específicamente, dado que el doble enlace en la molécula de la haloolefina puede estar presente de forma estable, y la haloolefina no produce oxidación fácilmente, no es probable que se pierda el rendimiento de la haloolefina durante un periodo de tiempo largo. Por consiguiente, dado que la composición puede proporcionar un rendimiento adecuado como un medio de transferencia de calor, refrigerante, agente espumante, disolvente, agente de limpieza, propulsor o extintor de incendios, es adecuada para cualquiera de estas aplicaciones.

Además, en la presente invención, la composición basada en haloolefina que contiene una haloolefina y agua se utiliza como un medio de transferencia de calor, refrigerante, agente espumante, disolvente, agente de limpieza, propulsor y extintor de incendios. Como se ha descrito anteriormente, dado que la haloolefina en la composición de haloolefina es estable, no es probable que se reduzca el rendimiento. Por consiguiente, la composición es adecuada para cualquiera de las aplicaciones, incluido un medio de transferencia de calor, refrigerante, agente espumante, disolvente, agente de limpieza, propelente y extintor de incendios.

### Descripción de realizaciones

En lo sucesivo se explican en detalle las realizaciones de la presente invención.

La composición basada en haloolefina utilizada para al menos una aplicación seleccionada de medios de transferencia de calor, refrigerantes, agentes espumantes, disolventes, agentes de limpieza, propulsores y extintores de incendios (en adelante, denominada "composición") comprende una hidrofluoroolefina, agua y oxígeno, en donde, basado en la cantidad total de la hidrofluoroolefina,

(i) el contenido de agua es de 3-200 ppm en masa, y

(ii) el contenido de oxígeno es  $\leq 0,35\%$  en moles;

y la hidrofluoroolefina es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y, basado en la cantidad total de hidrofluoroolefina, de 0,1 a  $<10.000$  ppm en masa de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Debido a que la composición contiene agua como un componente esencial, el doble enlace en la molécula de la haloolefina puede estar presente de manera estable y la oxidación de la haloolefina no ocurre fácilmente. Como resultado, se mejora la estabilidad de la haloolefina.

Puede usarse la haloolefina producida por un método conocido. Uno de dichos ejemplos incluye un método para someter el fluoroalcano a deshidrofluoración en presencia de un catalizador (un método descrito, por ejemplo, en el documento JP-A-2012-500182). Específicamente, dado que la haloolefina es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), se utilizan 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y/o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano como materiales de partida y se someten a una reacción de deshidrofluoración en presencia de un catalizador para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

En la producción de la haloolefina de acuerdo con el método anterior, también se puede producir un subproducto además de la haloolefina objetivo. En este caso, el producto resultante puede purificarse para eliminar el subproducto y obtener el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno objetivo con alta pureza. Alternativamente, la haloolefina se puede obtener en el estado que contiene el subproducto sin realizar purificación o reduciendo la pureza de la purificación. Cuando se produce 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de acuerdo con el método de producción anterior, se producen los isómeros E y Z del 1,3,3,3-tetrafluoropropeno como subproductos. En este caso, los subproductos pueden eliminarse purificando el producto resultante para obtener el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno objetivo con alta pureza, o los isómeros E y Z del 1,3,3,3-tetrafluoropropeno pueden estar contenidos como subproductos. Por consiguiente, cuando la haloolefina se produce por deshidrofluoración del fluoroalcano en presencia de un catalizador, puede contener un subproducto. En el método de producción anterior, como catalizadores se pueden usar catalizadores de cromo, tales como óxido de cromo u óxido de cromo fluorado y otros catalizadores metálicos, y la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 200-500°C.

La cantidad de subproducto es de 0,1 a  $<10.000$  ppm en masa basado en el peso total de haloolefina, y el efecto estabilizador de la haloolefina puede no ser inhibido significativamente cuando la cantidad de subproducto está en este intervalo.

El agua no está particularmente limitada y, p. ej., se puede utilizar agua purificada, tal como agua destilada, agua de intercambio iónico, agua filtrada, agua del grifo y agua ultrapura obtenida mediante un dispositivo disponible comercialmente para generar agua pura. Sin embargo, dado que el agua que contiene ácido, tal como HCl, puede corroer el equipo o reducir el efecto de estabilización de la haloolefina, es preferible eliminar, p. ej. el HCl a un nivel indetectable en un método de análisis típico. La cantidad de ácido es preferiblemente  $\leq 10$  ppm en masa, y más preferiblemente  $\leq 1$  ppm en masa basado en la cantidad total de la haloolefina, agua y subproducto en la composición.

Aunque el pH del agua no está particularmente limitado, generalmente está en el intervalo de 6-8. Cuando la cantidad de ácido en el agua está en el intervalo anterior, el pH del agua está generalmente dentro del intervalo de 6-8.

La cantidad de agua en la composición es de 3-200 ppm en masa basado en la cantidad total de la haloolefina. En este intervalo, el efecto de estabilización de la haloolefina se muestra completamente. La cantidad de agua que se encuentra en este intervalo, y más preferiblemente  $<30$  ppm en masa basado en la cantidad total de haloolefina, puede prevenir fácilmente la corrosión del dispositivo y la aceleración de la descomposición de la haloolefina.

La cantidad de agua en la composición es preferiblemente  $>3$  ppm en masa y  $<30$  ppm en masa. En este intervalo, se mejora aún más la estabilidad de la haloolefina en la composición. La cantidad de agua en la composición que es  $<30$

ppm en masa inhibe el impedimento del rendimiento del refrigerante.

El subproducto también se produce en la producción de haloolefina, y la cantidad del subproducto en la composición es de 0,1 a <10.000 ppm en masa basado en la cantidad total de haloolefina. En este intervalo, el efecto de estabilización de la haloolefina se puede mostrar suficientemente.

- 5 La composición puede contener otros aditivos conocidos siempre que no se inhiba el efecto de la presente invención. La cantidad de otros aditivos es preferiblemente  $\leq 50\%$  en masa, y más preferiblemente  $\leq 40\%$  en masa, basado en la cantidad total de la composición.

La composición se puede preparar por cualquier método. Por ejemplo, cada componente se prepara y mezcla en una proporción de composición predeterminada, obteniendo así una composición.

- 10 En la composición, debido a la presencia de agua, el doble enlace de la haloolefina está presente de forma estable, lo que no es probable que produzca oxidación, obteniendo una haloolefina altamente estable. Por consiguiente, la composición se puede almacenar durante un largo periodo de tiempo en comparación con las haloolefinas típicas. Además, debido a la haloolefina altamente estable, el rendimiento de la haloolefina puede no estar significativamente deteriorado. Por consiguiente, la composición puede proporcionar un rendimiento estable como un medio de transferencia de calor, refrigerante, agente espumante, disolvente, agente de limpieza, propulsor o extintor de incendios.
- 15 Específicamente, dado que no es probable que se produzca la descomposición u oxidación de la haloolefina, no es probable que se reduzca el rendimiento reducido en diversas aplicaciones, por lo que se puede mantener un rendimiento estable incluso después de un largo periodo de tiempo. Por consiguiente, la composición puede proporcionar excelentes funciones cuando se usa para cualquiera de las aplicaciones, incluido un medio de transferencia de calor, refrigerante,
- 20 agente espumante, disolvente, agente de limpieza, propulsor y extintor de incendios.

- La composición además contiene oxígeno. La cantidad de oxígeno es  $\leq 0,35\%$  en moles basado en la cantidad total de la haloolefina. Cuando la cantidad de oxígeno está en este intervalo, se mejora aún más la estabilidad de la haloolefina en la composición. Desde este punto de vista, es mejor una cantidad menor de oxígeno en la composición.
- 25 Sin embargo, como se describió anteriormente, dado que la composición contiene agua, la estabilidad de la haloolefina puede mantenerse por el efecto del agua, siempre que la cantidad de oxígeno esté en el intervalo anterior. El límite inferior de la cantidad de oxígeno en la composición es, por ejemplo, 1 ppm, que es el límite de detección de la cromatografía de gases.

- La haloolefina se ha utilizado como un medio de transferencia de calor, refrigerante, agente espumante, disolvente, agente de limpieza, propulsor o extintor de incendios. Dado que la haloolefina en la composición tiene una estabilidad particularmente excelente, la composición es especialmente adecuada para cualquiera de estas aplicaciones.
- 30

- Cuando la composición se usa como un refrigerante o un medio de transferencia de calor, pueden estar contenidos al menos cualquiera, o tanto polialquilenglicol como polioléter como aceite lubricante en la composición. En este caso, la cantidad de aceite lubricante es 10-50% en masa basado en la cantidad total de haloolefina, agua y subproducto en la composición; sin embargo, no está particularmente limitada a este intervalo porque difiere según la especificación del depósito de aceite del congelador. Cuando la cantidad de aceite lubricante está en este intervalo, la estabilidad de la haloolefina no se deteriora. Además, el aceite lubricante puede contener además poliviniléter (PVE) o puede estar formado por poliviniléter solo.
- 35

Los ejemplos de polialquilenglicol (PAG) incluyen "SUNICE P56", producido por Japan Sun Oil Company Ltd. Los ejemplos de polioléter (POE) incluyen "Ze-GLES RB32", producido por JX Nippon Oil & Energy Corporation.

- 40 Es probable que el refrigerante o medio de transferencia de calor convencional que contiene principalmente haloolefina cause descomposición u oxidación cuando esté en contacto con metal, y es probable que pierda rendimiento como refrigerante o medio de transferencia de calor. Sin embargo, cuando la composición anterior se usa como un refrigerante o medio de transferencia de calor, se puede inhibir una reducción en el rendimiento debido a la alta estabilidad de la haloolefina.

#### 45 Ejemplos

La presente invención se explica en detalle a continuación con referencia a los Ejemplos.

Composiciones (1a) - (1c)

- Se prepararon y mezclaron 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (en lo sucesivo, denominado simplemente "HFO-1234yf") y agua para producir tres tipos de composiciones basadas en haloolefinas que contienen agua en cantidades de 10 ppm en masa, 200 ppm en masa y 10.000 ppm en masa con respecto al HFO-1234yf, obteniendo así las composiciones (1a), (1b) y (1c). El HFO-1234yf se produjo, por ejemplo, por el método descrito en el Ejemplo 1 del documento JP-A-2012-500182 y JP-A-2009-126803. El HF generado en la producción anterior se desoxidó utilizando una columna de lavado con agua y una columna alcalina que contiene una solución acuosa de NaOH. La composición resultante basada en haloolefina podría contener un subproducto (por ejemplo, 1,3,3,3-tetrafluoropropeno) generado en la
- 50
- 55 producción de HFO-1234yf.

Composición (1d)

Se obtuvo una composición basada en haloolefina por el mismo método que en el caso de las composiciones (1a) - (1c) excepto que no se añadió agua.

Ensayo de estabilidad de haloolefina 1

5 Las composiciones basadas en haloolefinas descritas anteriormente (1a) - (1d) se sometieron a un ensayo de estabilidad de haloolefinas como se describe a continuación. La composición basada en haloolefina se añadió, de manera que la cantidad de haloolefina fuera 0,01 mol, a un tubo de vidrio (DI  $\Phi$  8 mm x DE  $\Phi$  12 mm x L 300 mm), un lado del cual se selló. El tubo estaba sellado herméticamente. El tubo se dejó reposar en un baño a temperatura constante en una atmósfera de 150°C y se mantuvo durante una semana en este estado. Posteriormente, el tubo se retiró del baño a temperatura constante y se enfrió, y luego se analizó el ácido en el gas dentro del tubo para evaluar la estabilidad de la haloolefina.

Ensayo de estabilidad de haloolefina 2

15 Las composiciones basadas en haloolefinas obtenidas en el ejemplo y el ejemplo comparativo se sometieron a un ensayo de estabilidad de haloolefinas como se describe a continuación. La composición basada en haloolefina se añadió, de manera que la cantidad de haloolefina fuera 0,01 mol, a un tubo de vidrio (DI  $\Phi$  8 mm x DE  $\Phi$  12 mm x L 300 mm), un lado del cual se selló. Posteriormente, se encerró oxígeno en el tubo ajustando. El tubo se dejó reposar en un baño a temperatura constante en una atmósfera de 150°C y se mantuvo durante una semana en este estado. Posteriormente, el tubo se retiró del baño a temperatura constante y se enfrió, y luego se analizó el ácido en el gas dentro del tubo para evaluar la estabilidad de la haloolefina.

20 El ácido en el gas se analizó de acuerdo con el siguiente método. El gas que quedaba en el tubo después del enfriamiento se coaguló completamente usando nitrógeno líquido. Posteriormente, se abrió el tubo y se descongeló gradualmente para recoger el gas en una bolsa de muestra. Se vertieron 5 g de agua pura en la bolsa de muestra y se extrajo el ácido en el agua pura mientras el agua pura se ponía eficazmente en contacto con el gas recogido. El extracto se detectó por cromatografía iónica, y se midieron las cantidades (ppm en masa) de iones fluoruro (F<sup>-</sup>) e iones trifluoroacetato (CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>). La Tabla 1 muestra los resultados del ensayo.

Tabla 1

Muestra N°	Invención o comparación	Composición	Tipo de Haloolefina (HFO-)	Cantidad de oxígeno (% en moles)	Cantidad de agua (ppm en masa)	Cantidad de ácido (ppm en masa)	
						F <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
1	Comparación	(1d)	1234yf	0	0 (N.D.)	<1	<1
2	Comparación	(1a)		0	10	<1	<1
3	Comparación	(1b)		0	200	<1	<1
4	Comparación	(1c)		0	10.000	<1	<1
5	Comparación	(1d)		0,010	0 (N.D.)	70	550
6	Invención	(1a)		0,010	10	35	90
7	Invención	(1b)		0,010	200	10	25
8	Comparación	(1c)		0,010	10.000	<1	10
9	Comparación	(1d)		0,115	0 (N.D.)	300	1850
10	Invención	(1a)		0,115	10	100	330
11	Invención	(1b)		0,115	200	30	100
12	Comparación	(1c)		0,115	10.000	3	20
13	Comparación	(1d)		0,345	0 (N.D.)	1005	5850
14	Invención	(1a)		0,345	10	330	1900
15	Invención	(1b)		0,345	200	110	675
16	Comparación	(1c)		0,345	10.000	50	275

30 La cantidad de oxígeno en cada una de las muestras 5-8 de la Tabla 1 se fijó en 0,010% en moles. Dado que la muestra 5 no contenía agua, la cantidad de ácido en la composición 5 era mayor que la de las muestras 6-8 que contenían agua. Esto indica que, dado que la cantidad de ácido en la muestra 5 era mayor, la descomposición u oxidación del HFO-1234yf, que era una haloolefina, avanzó en comparación con las muestras 6-8. Los resultados indican que el HFO-1234yf, que era una haloolefina, se estabilizó en las composiciones que contenían agua. La

5 cantidad de oxígeno en cada una de las muestras 9-12 era de 0,115% en moles y la cantidad de oxígeno en cada una de las muestras 13-16 era de 0,345% en moles; sin embargo, los resultados de las muestras 13-16 mostraron una tendencia similar a los resultados obtenidos cuando la cantidad de oxígeno añadida era 0,115% en moles. En las muestras 1-4, la cantidad de ácido estaba por debajo de 1 ppm en masa, y se encontró que la descomposición de la mayor parte de la haloolefina no avanzaba. Esto se debía probablemente a que no se añadió oxígeno al sistema, no produciéndose oxidación. Por consiguiente, en el sistema que no contenía sustancialmente oxígeno, la haloolefina era siempre estable independientemente de si la composición contenía agua.

10 Lo anterior indica claramente que el agua contenida en la composición estabiliza la haloolefina como en la presente invención. Esto indica que la composición puede proporcionar un rendimiento excelente como un medio de transferencia de calor, refrigerante, agente espumante, disolvente, agente de limpieza, propulsor o extintor de incendios, y el rendimiento se puede mantener de forma estable. Por consiguiente, la composición es adecuada para cualquiera de las aplicaciones, incluido un medio de transferencia de calor, refrigerante, agente espumante, disolvente, agente de limpieza, propulsor y extintor de incendios.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición basada en hidrofluoroolefina adecuada para su uso en al menos una aplicación seleccionada de medios de transferencia de calor, refrigerantes, agentes espumantes, disolventes, agentes de limpieza, propulsores y extintores de incendios, cuya composición comprende una hidrofluoroolefina, agua y oxígeno, en donde, basado en la cantidad total de la hidrofluoroolefina,
- (i) el contenido de agua es de 3-200 ppm en masa, y
  - (ii) el contenido de oxígeno es  $\leq 0,35\%$  en moles;
- y la hidrofluoroolefina es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y, basado en la cantidad total de hidrofluoroolefina, de 0,1 a <10.000 ppm en masa de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, que además comprende al menos uno de o tanto polialquilenglicol (PAG) como polioléster (POE) como un aceite lubricante.
3. Uso de la composición de la reivindicación 1 o 2, para al menos una aplicación seleccionada de medios de transferencia de calor, refrigerantes, agentes espumantes, disolventes, agentes de limpieza, propulsores y extintores de incendios.