

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 432**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 7/00 (2006.01)

F25B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2020 PCT/IB2020/062008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2021 WO21124135**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2020 E 20841762 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2023 EP 4077580**

54 Título: **Refrigerante**

30 Prioridad:

16.12.2019 IT 201900024174

23.04.2020 IT 202000008800

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2024

73 Titular/es:

**ANGELANTONI TEST TECHNOLOGIES S.R.L., IN
SHORT ATT S.R.L. (100.0%)
Località Cimacolle 464
06056 Massa Martana (PG), IT**

72 Inventor/es:

**PARRABBI, PATRIZIO;
CAPODAGLIO, FILIPPO y
CATANZANI, LORENZO**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 971 432 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

Refrigerante

Campo de la invención

- 5 La presente invención versa sobre un refrigerante. En particular, se usa tal refrigerante en dispositivos de enfriamiento que operan en cámaras de ensayo de entorno controlado. Tales cámaras de ensayo tienen un espacio aislado dentro del cual es posible insertar un cuerpo mecánico para ser sometido a ensayo en diversas condiciones de temperatura, humedad y presión. Dentro de tal espacio aislado, es necesario a menudo alcanzar temperaturas sumamente bajas, incluso por debajo de menos 60°C (o -60°C o incluso 213,15°K).

Técnica anterior conocida

- 10 Es sabido que, según las disposiciones legislativas, un refrigerante no debe contribuir significativamente ni a la expansión del agujero en la capa de ozono en la atmósfera ni al calentamiento global. Por lo tanto, ya no es posible usar compuestos halogenados, en particular, gases fluorados o sustancias cloradas, como refrigerantes. Adicionalmente, el refrigerante usado en los dispositivos de enfriamiento debe ser no inflamable, de forma que hagan el llenado, el flete y la operación de la cámara de ensayo más sencillos y seguros, en vista de las normas de seguridad,
- 15 que pueden tener que observarse. Además, la producción de un circuito dentro del cual fluye el refrigerante, dentro de un dispositivo de refrigeración, se vuelve más costosa cuando se usa un refrigerante inflamable, debido a soluciones técnicas requeridas en ese caso. En este contexto, inflamabilidad significa que el refrigerante reacciona con el oxígeno ambiental, produciendo calor. Un refrigerante es inflamable, en particular, si se encuentra en las clases de seguridad A2L, A2 y A3 C según la regulación EN378 o Din 378.

- 20 Además, un refrigerante debería tener un equivalente de CO₂ relativamente bajo. Básicamente, su potencial de calentamiento global (o también conocido en inglés como "Global Warming Power" o "GWP") debería ser lo más bajo posible, para evitar daños indirectos al medioambiente en el caso de que se libere el refrigerante. El GWP mide la cantidad definida de masa de un gas de invernadero que contribuye al calentamiento global. Se establece tal valor teniendo en consideración el dióxido de carbono como referencia que actúa, por lo tanto, como un valor de referencia.
- 25 El GWP describe, por lo tanto, el efecto del calentamiento medio durante un intervalo de tiempo específico, 100 años en este contexto, de un gas o de una mezcla de gases dado. En lo que respecta a la definición del equivalente de CO₂ o de sus respectivos GWP, se hará referencia en la presente memoria o en lo que sigue a la Regulación (EU) n° 517/2014 del Parlamento y Consejo Europeo.

- 30 En vista de las consideraciones mencionadas anteriormente, se han desarrollado refrigerantes, que tienen un GWP bajo y que no son inflamables en ningún caso.

En este sentido, se conocen refrigerantes, entre otros, que adoptan una mezcla que comprende dióxido de carbono, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (también conocido como R134a) y difluorometano (o también conocido como R32).

- 35 En particular, el documento WO9602606A1 a nombre de Imperial Chemical Industries PLC, según una primera realización, describe una mezcla que contiene un porcentaje en peso de 2 a 15% de dióxido de carbono en relación con la mezcla total, de 30 a 96% de R134a, y de 2 a 55% de R32. Según una realización adicional de la misma patente, la mezcla contiene un porcentaje en peso de 1 a 20% de CO₂ en relación con la mezcla total, de 5 a 60% de R134a, y de 30 a 90% de R32. También el documento WO00/66678 a nombre de Clodic Devis y otros, describe una mezcla que comprende dióxido de carbono, R134a y R32. Sin embargo, en tal patente, la mezcla de enfriamiento contiene un porcentaje en peso de 3 a 7% de dióxido de carbono en relación con la mezcla total, de 65 a 75% de R134a y de 15
- 40 a 25% de R32.

Además, el documento JPH06867870 a nombre de Daikin Industries LTD describe un refrigerante que consta de una mezcla que comprende CO₂, R134a y R32 en los siguientes porcentajes en masa en relación con el total: de 1 a 3% de dióxido de carbono, de 25 a 35% de R32 y de 74 a 62% de R134a.

- 45 Por último, el documento JPH06220435 a nombre de SHOWA DENKO KK describe un refrigerante adicional, que comprende dióxido de carbono, R32 y R134a. En una de las realizaciones descritas en el documento japonés mencionado anteriormente R32, R134a y el dióxido de carbono tienen porcentajes en masa en relación con la mezcla total, respectivamente, de 5,70%, 89,47% y 4,82%.

- 50 El documento WO2020/035689 a nombre de MEXICHEN FLUOR SA DE CV divulga una composición de refrigerante que comprende dióxido de carbono (CO₂; R-744) y de 1 a 32 % en peso de difluorometano (R-32) con respecto al peso total de la composición. Las mezclas mencionadas anteriormente, aunque son capaces de operar en dispositivos convencionales de refrigeración, tienen un GWP sumamente bajo y no son inflamables; sin embargo, no pueden alcanzar, dentro del espacio aislado de la cámara de ensayo donde se sitúa el componente que ha de ser sometido a ensayo, temperaturas por debajo de menos 50°C (o -50°C o incluso 223,15°K).

- 55 También hay diferentes mezclas de refrigerantes, que constan de dióxido de carbono y pentafluoroetano (R125). Por ejemplo, la solicitud US2019/0093926 a nombre de WEISS UMWELTTECHNIK GMBH describe solamente un

refrigerante que consta de dióxido de carbono y pentafluoroetano (R125), en el que la fracción de masa de dióxido de carbono se encuentra entre 20 y 80%. Tal solución, sin embargo, no solo puede alcanzar técnicamente una temperatura inferior a menos 57°C (o -57°C o incluso 216,15°K), sino que tiene un GWP elevado. Además, una mezcla de este tipo, en el caso de una solicitud de temperaturas sumamente bajas, corre el riesgo de congelarse dentro del

5 circuito del dispositivo de refrigeración, teniendo como resultado, por lo tanto, enormes problemas para toda la cámara de ensayo de entorno controlado en la que se instala el dispositivo de refrigeración.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es crear un refrigerante que contiene, en particular, dióxido de carbono y es capaz de alcanzar temperaturas muy inferiores a menos 57°C (o -57°C o incluso 216,15°K) dentro de una cámara de entorno controlado.

10 Un objeto adicional es crear una mezcla de enfriamiento, que no es inflamable y tiene un valor de GWP lo más bajo posible.

También es un objeto de la presente invención identificar un refrigerante que es capaz de sustituir el gas R23 que, hasta ahora, ha sido usado en dispositivos de enfriamiento presentes en las cámaras de ensayo de entorno controlado cuando se desea alcanzar temperaturas inferiores a menos 55°C y que, al mismo tiempo, presenta un GWP muy bajo.

15 Por último, un objeto de la presente invención es crear un refrigerante que pueda circular también en los dispositivos de refrigeración usados en las cámaras de ensayo de entorno controlado ya existentes, sin la necesidad de que se modifiquen los dispositivos de refrigeración instalados en las mismas.

Sumario de la invención

20 Se logran estos y otros objetos mediante un refrigerante para un dispositivo de refrigeración, que comprende una mezcla de gases, comprendiendo dicha mezcla de gases al menos dióxido de carbono, 1,1,1,2-tetrafluoroetano y difluorometano, caracterizado porque el dióxido de carbono está presente en un porcentaje en masa superior al 50% en relación con la mezcla total.

25 Tal mezcla de enfriamiento ha demostrado ser capaz de crear la región aislada de una cámara de trabajo de entorno controlado incluso a temperaturas muy inferiores a menos 57°C. Además, tal refrigerante tiene un GWP muy bajo y no es inflamable. Básicamente, una mezcla de este tipo, que supera un prejuicio tecnológico según el cual los porcentajes en masa de dióxido de carbono superiores al 50% en relación con la mezcla total de gas refrigerante podrían ser dañinos para operar el dispositivo de enfriamiento dentro del cual circula, ha demostrado ser capaz de

30 sustituir de forma exitosa gases refrigerantes que son dañinos al entorno o incluso aquellos que no son dañinos al entorno, pero que en cualquier caso, no son capaces de alcanzar temperaturas sumamente bajas, incluso inferiores a menos 57°C (o -57°C o incluso 216,15°K).

Específicamente, el dióxido de carbono tiene un porcentaje en masa entre 50% y 75% de la mezcla total. En particular, el dióxido de carbono tiene un porcentaje en masa entre 67% y 70% en relación con la mezcla total, preferiblemente 69%.

35 Además, el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) tiene un porcentaje en masa entre 12,5% y 22% de la mezcla total, preferiblemente 19%.

De forma ventajosa, el difluorometano tiene un porcentaje en masa entre 9% y 19% de la mezcla total, preferiblemente 12%.

La mezcla final ha demostrado ser capaz sorprendentemente de reducir la temperatura de congelación de la mezcla final y, al mismo tiempo, de contrarrestar la inflamabilidad de la mezcla final.

40 En particular, el porcentaje en masa del dióxido de carbono, del 1,1,1,2-tetrafluoroetano y del difluorometano es tal que hace que dicha mezcla sea no inflamable.

Además, la invención proporciona un aparato de refrigeración dotado de un dispositivo de refrigeración que tiene un circuito cerrado dentro del cual circula un refrigerante; estando dotado dicho circuito cerrado de al menos un compresor, medios de enfriamiento para dicho segundo refrigerante, medios de expansión para dicho refrigerante y al menos

45 un evaporador, caracterizado porque dentro de dicho circuito cerrado circula un refrigerante según una o más de las reivindicaciones 1 a 6.

Además, tal aparato comprende un segundo dispositivo de refrigeración que tiene un segundo circuito cerrado dentro del cual circula un segundo refrigerante, estando dotado dicho segundo circuito cerrado de al menos un segundo compresor, segundos medios de enfriamiento para dicho segundo refrigerante, segundos medios de expansión para dicho segundo refrigerante y al menos un segundo evaporador, en el que dicho al menos un segundo evaporador es

50 usado para enfriar el refrigerante que circula dentro de dichos medios de enfriamiento de dicho circuito cerrado, y en el que dicho segundo refrigerante es diferente de dicho refrigerante. En particular, preferiblemente, dicho segundo refrigerante comprende R404A, o R449A, o R452A, u otro refrigerante que tenga propiedades termodinámicas similares, en particular, capaz de condensarse a una temperatura próxima a la temperatura ambiente.

Por último, también se proporciona una cámara de ensayo de entorno controlado, que tiene un espacio aislado dentro del cual se inserta una muestra que ha de someterse a ensayo y que comprende un aparato de refrigeración según una o más de las reivindicaciones 7 a 9.

Descripción de las figuras

- 5 Ahora, se describirán algunas realizaciones particulares de la presente invención a título de ejemplo no limitante con referencia a la Figura 1 adjunta, que muestra una vista esquemática del aparato de refrigeración de una cámara de ensayo de entorno controlado dotada, en su interior, de un espacio aislado dentro del cual se dispone una muestra de ensayo.

Descripción detallada de una realización preferida de la presente invención

- 10 La Figura 1 muestra, de una forma simplificada, un aparato 1 de refrigeración dotado de un dispositivo 10 de refrigeración que tiene un circuito cerrado C dentro del cual circula un caudal de refrigerante. El circuito cerrado C comprende un compresor principal 2, al menos un dispositivo 3 de enfriamiento para el refrigerante (en el caso de cambio de fase del refrigerante, también conocido como un condensador), medios 4 de expansión del refrigerante y un evaporador 5. Los medios 4 de expansión, que en el caso particular pueden comprender una válvula de expansión del tipo termostático, en otras realizaciones puede comprender una línea capilar u otro mecanismo, sin apartarse, de ese modo, del alcance de protección de la presente invención.

- El aparato 1 comprende, además, un segundo dispositivo 15 de refrigeración que tiene un segundo circuito cerrado C1 dentro del cual circula un segundo refrigerante. Tal segundo circuito cerrado C1 está dotado de un segundo compresor 21, segundos medios 31 de enfriamiento para el segundo refrigerante, segundos medios 41 de expansión para el segundo refrigerante y un segundo evaporador 51. Según la realización descrita en la presente memoria, el segundo evaporador 51 es usado para enfriar y/o condensar el refrigerante que circula dentro de los medios 3 de enfriamiento del circuito cerrado C del dispositivo 10 de refrigeración. Básicamente, el aparato 1 comprende dos dispositivos 10 y 15 de refrigeración, que se encuentran en cascada.

- 20 Tal aparato 1 de refrigeración es usado en una cámara 20 de ensayo (o de prueba) de entorno controlado del tipo conocido y no se describe adicionalmente en la presente memoria, ni se muestra en detalle en la figura adjunta. Tal cámara 20 está dotada de un espacio aislado 21 donde se sitúa una muestra mecánica 22 que ha de someterse a ensayo en diferentes condiciones ambientales.

- De manera ventajosa, el segundo refrigerante es diferente del refrigerante que circula en el circuito cerrado C del dispositivo 10 de refrigeración y, preferiblemente, comprende R404A. Como alternativa al R404A, tal segundo refrigerante también puede comprender R449A, o R452A, u otro refrigerante que tiene propiedades termodinámicas similares.

- El refrigerante según la invención, que en vez de operar en el dispositivo 10 de refrigeración dentro del circuito cerrado C, comprende una mezcla de gases. Tal mezcla de gases comprende al menos dióxido de carbono, 1,1,1,2-tetrafluoroetano y difluorometano, en la que el dióxido de carbono tiene un porcentaje en masa superior al 50% de la mezcla total. En particular, según la realización descrita en la presente memoria, el dióxido de carbono tiene un porcentaje en masa de 69% en relación con la mezcla total. En cualquier caso, un refrigerante que tiene un porcentaje en masa entre 50% y 75% de la mezcla total y, preferiblemente entre 67% y 70% de la mezcla total, aún se encontraría dentro del alcance de protección de la presente invención.

- Según la invención, el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (o R134a) tiene un porcentaje en masa de 19%, sin embargo, en otra realización, el porcentaje en masa de 1,1,1,2-tetrafluoroetano puede encontrarse entre 12,5% y 22% de la mezcla total, sin alejarse, de ese modo, del alcance de protección de la presente invención.

- Además, el difluorometano (o R32) tiene un porcentaje en masa de 12% en relación con la mezcla total. Un porcentaje en masa del difluorometano entre 9% y 19% de la mezcla se encontraría, sin embargo, dentro del alcance de protección de la presente invención. Básicamente, por lo tanto, según la realización preferida descrita en la presente memoria, la mezcla de enfriamiento objeto de la invención comprende dióxido de carbono que tiene una fracción del 69% en masa en relación con la mezcla total, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (o R134a) que tiene un porcentaje en masa de 19% en relación con la mezcla total, y difluorometano (o R32) que tiene un porcentaje en masa de 12% en relación con la mezcla total.

Tal composición ha demostrado ser no inflamable.

- 50 El titular también ha descubierto experimentalmente que tal composición refrigerante es capaz de alcanzar una temperatura muy inferior a -57°C (o incluso 216,15°K), incluso por debajo de aproximadamente -78°C (o incluso 195,15°K) dentro del espacio aislado 21 de la cámara 20 de entorno controlado. Además, el refrigerante así obtenido tiene un valor de GWP muy bajo, es decir, menos de 380 a lo largo de 100 años. Por último, tal refrigerante no contribuye a la expansión del efecto invernadero.

55

REIVINDICACIONES

1. Un refrigerante para un dispositivo (10) de refrigeración que comprende una mezcla de gases, comprendiendo dicha mezcla de gases al menos dióxido de carbono, 1,1,1,2-tetrafluoroetano y difluorometano, en el que el dióxido de carbono tiene un porcentaje en masa superior al 50% en relación con la mezcla total, caracterizado porque el dióxido de carbono tiene un porcentaje en masa entre 50% y 75% de la mezcla.
2. El refrigerante según la reivindicación 1, caracterizado porque el dióxido de carbono tiene un porcentaje en masa entre 67% y 70% en relación con la mezcla total, preferiblemente 69%.
3. El refrigerante según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el 1,1,1,2-tetrafluoroetano tiene un porcentaje en masa entre 12,5% y 22% en relación con la mezcla total, preferiblemente 19%.
4. El refrigerante según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el difluorometano tiene un porcentaje en masa entre 9% y 19% de la mezcla total, preferiblemente 12%.
5. El refrigerante según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el porcentaje en masa del dióxido de carbono, del 1,1,1,2-tetrafluoroetano y del difluorometano es tal que hace que dicha mezcla sea no inflamable.
6. Un aparato (1) de refrigeración dotado de un dispositivo (10) de refrigeración que tiene un circuito cerrado (C) dentro del cual circula un refrigerante, estando dotado dicho circuito cerrado (C) de al menos un compresor (2), medios (3) de enfriamiento para dicho refrigerante, medios (4) de expansión para dicho refrigerante y al menos un evaporador (5) caracterizado porque dentro de dicho circuito cerrado (C) circula un refrigerante según una o más de las reivindicaciones 1 a 5.
7. El aparato (1) según la reivindicación 6, caracterizado por comprender un segundo dispositivo (15) de refrigeración que tiene un segundo circuito cerrado (C1), dentro del cual circula un segundo refrigerante, estando dotado dicho segundo circuito cerrado (C1) de al menos un segundo compresor (21), segundos medios (31) de enfriamiento para dicho segundo refrigerante, segundos medios (41) de expansión para dicho segundo refrigerante y al menos un segundo evaporador (51), en el que dicho al menos un segundo evaporador es usado para enfriar el refrigerante que circula dentro de dichos medios (3) de enfriamiento de dicho circuito cerrado (C), y en el que dicho segundo refrigerante es diferente de dicho refrigerante.
8. El aparato según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho segundo refrigerante comprende R404A, o R449A, o R452A u otro refrigerante que tiene propiedades termodinámicas similares.
9. Una cámara (20) de ensayo de entorno controlado que tiene un espacio aislado (21) dentro del cual se inserta una muestra (22) que ha de someterse a ensayo y que comprende un aparato (1) de refrigeración según una o más de las reivindicaciones 6 a 8.

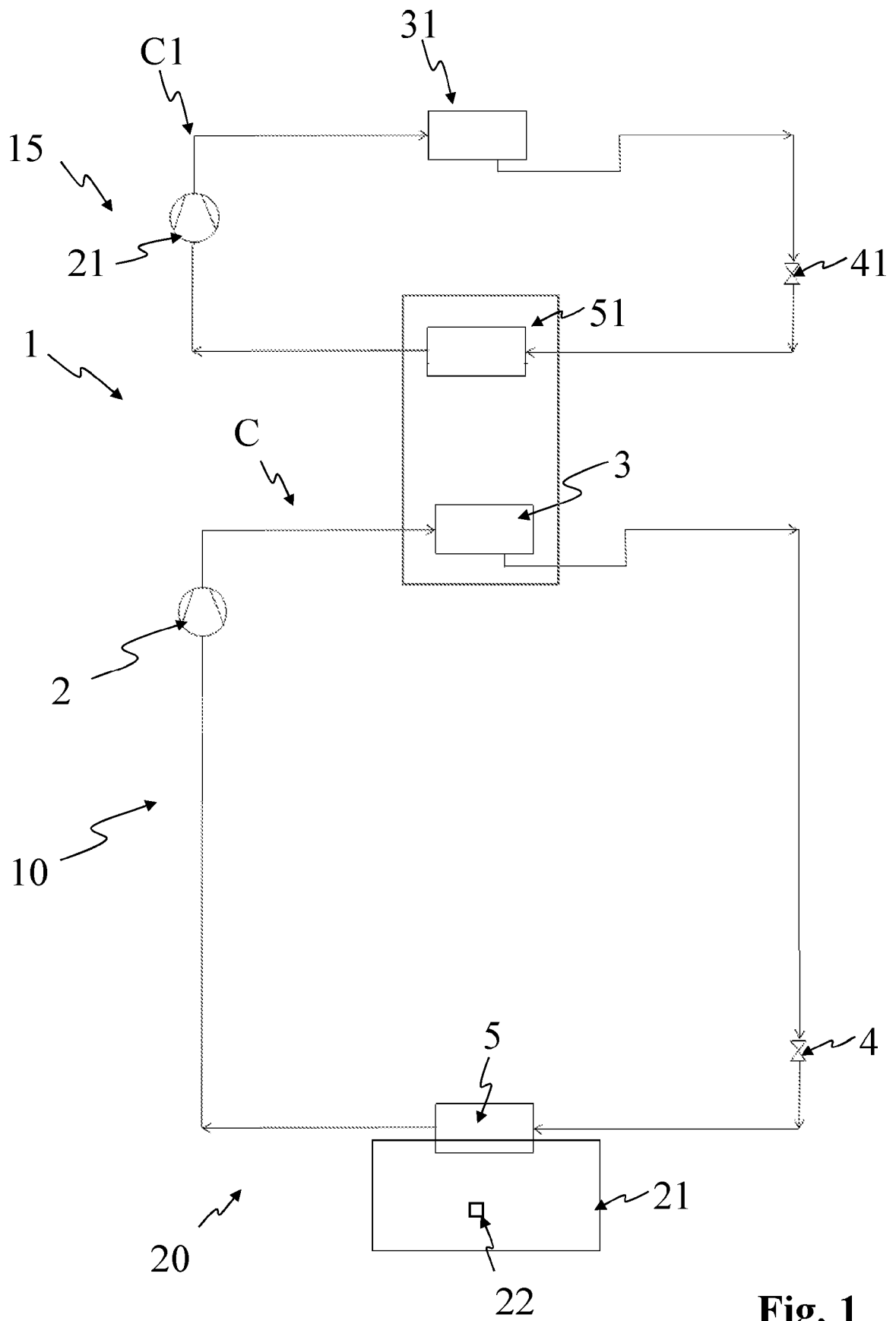


Fig. 1