



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 333 193**

② Número de solicitud: 200800918

⑤ Int. Cl.:
C09K 5/04 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **03.04.2008**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
17.02.2010

⑦ Solicitante/s: **ADVANCED IDEAS, S.L.**
Passeig Garsa, 21
08197 Valldoreix, Barcelona, ES
GASES RESEARCH INNOVATION &
TECHNOLOGY, S.L.

⑦ Inventor/es: **Terrado Pablo, Ramón José**

⑦ Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

⑤ Título: **Composición útil como fluido refrigerante y su uso en un sistema de transferencia de calor.**

⑦ Resumen:

Composición útil como fluido refrigerante y su uso en un sistema de transferencia de calor.

La invención se refiere a una composición útil como fluido refrigerante que comprende del 60 al 75% en peso del agente refrigerante pentafluoroetano (R-125); del 15 al 30% en peso del agente refrigerante 1,1-difluoroetano (R-152a); del 2 al 15% en peso de un agente refrigerante seleccionado de un primer grupo formado por 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (R-227ea) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) o una mezcla de ambos; y del 0 al 4% en peso de otro agente refrigerante seleccionado de un segundo grupo formado por dimetiléter (DME) y propano (R-290) o una mezcla de ambos. La invención se refiere también al uso de dicha composición en un sistema de transferencia de calor.

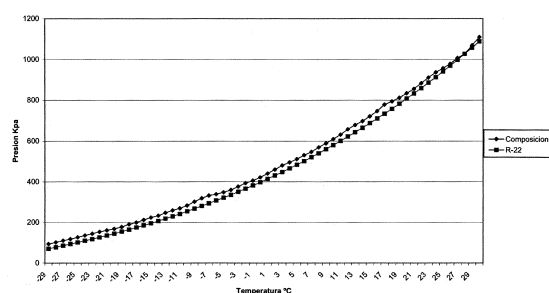


FIG. 1

ES 2 333 193 A1

DESCRIPCIÓN

Composición útil como fluido refrigerante y su uso en un sistema de transferencia de calor.

5 Sector técnico de la invención

La presente invención se refiere a una composición refrigerante, adaptada para ser usada como sustituto del monoclorodifluorometano ó R-22. La invención también se refiere a sistemas de refrigeración que comprenden tal composición.

10

Antecedentes de la invención

En los sistemas de refrigeración, o de forma más genérica de transferencia de calor, se ha venido utilizando como fluido refrigerante el monoclorodifluorometano (R-22) que, por tratarse de un hidrofluoroclorocarburo, resulta dañino para el medio ambiente debido a su reactividad con el ozono de la capa estratosférica de la atmósfera terrestre.

15

Debido a su actividad como agente destructor de la capa de ozono, el R-22 deberá ser sustituido totalmente en todos aquellos dispositivos y procedimientos en los que es utilizado. Por ello, la industria ha desarrollado compuestos y mezclas alternativas al mismo, tal como el R-407c, que es una mezcla que comprende 1,1,1,2-tetrafluoroetano (52%), pentafluoroetano (25%) y difluorometano (23%). Sin embargo, los aceites empleados en los actuales sistemas de refrigeración son inmiscibles con esta mezcla (R-407c). Con la finalidad de evitar este problema de inmiscibilidad, la industria ha desarrollado nuevos aceites a base de poliol-éster. Sin embargo, dichos nuevos lubricantes son diez veces más higroscópicos que los empleados con R-22.

20

Resulta altamente interesante la obtención de mezclas refrigerantes que puedan trabajar con los lubricantes tradicionales presentes en los sistemas que trabajan con R-22 y que tengan un comportamiento similar a este último.

25

Actualmente, las mezclas refrigerantes existentes en el mercado, como el R-407c, no presentan las características físico-químicas del R-22 en todos sus campos de aplicación, puesto que se comportan diferentemente a distintas temperaturas. Ello conlleva que, en función de la aplicación, el R-22 deba ser sustituido por mezclas distintas.

30

Mezclas o composiciones refrigerantes sustitutivas de R-22 y aplicables directamente con los aceites naturales o típicos de los sistemas de refrigeración, son las descritas en el documento EP1184438 A1, donde se presentan composiciones que contienen R-125 (pentafluoroetano), R-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) y DME (dimetiléter) que son aplicables. Estos productos no se encuentran en la actualidad en el mercado debido a que tienen un GLIDE (Deslizamiento de temperatura) muy grande y no pueden sustituir una misma composición tal y como R-22 en todas las condiciones, es decir alta, media y baja temperatura, por lo que se necesitan varios productos (diferentes composiciones) para cada rango de temperaturas.

35

Otro ejemplo de composición sustitutiva de R-22 aparece descrito en la solicitud WO2006038766. En este documento se detallan mezclas refrigerantes de R-290 (propano), R-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) y R-152a (1,1-difluoroetano).

40

Sin embargo, estas composiciones del estado de la técnica no tienen el mismo comportamiento que el R-22, por lo que no pueden servir como sustitutorias en todo el rango de temperaturas a las que pueden trabajar los sistemas operables con R-22. De hecho, en la solicitud de patente WO2006038766 arriba indicada, se citan numerosos productos, los cuales pueden ser usados en una composición refrigerante. Algunos de ellos son inflamables, así como sus mezclas, por lo que si no se especifica qué mezcla concreta de productos está propuesta, no se puede asegurar que ésta no sea inflamable, así como no se puede conocer cual es el GLIDE de la mezcla propuesta, o los rendimientos y potencias frigoríficas obtenidos con dicha mezcla.

50

Existe por tanto en el estado de la técnica la necesidad de formular una mezcla refrigerante alternativa al R-22 que no resulte perjudicial por la capa de ozono, que sea compatible con los aceites lubricantes utilizados con el R-22; y que pueda ser usada en toda la gama de temperaturas en la que era aplicable el R-22 y con rendimientos equivalentes.

55

Explicación de la invención

De la investigación exhaustiva y de un modo sorprendente, se han descubierto nuevas composiciones refrigerantes, que por el hecho de contener R-152 rebajan el factor GWP (Global Warming Potencial), factor que representa uno de los parámetros mas deseados en los nuevos productos. Además, este factor esta intrínsecamente unido al rendimiento energético en función de la fuente de producción eléctrica, por lo que el rendimiento de la mezcla es asimismo un factor deseable e imprescindible. Las mezclas propuestas tienen rendimientos parecidos al R-22 en todos los campos, alta, media y baja temperatura. En el estado actual de la técnica, no existe en el mercado ningún producto polivalente, con rendimiento igual al R-22 que lo pueda reemplazar.

60

Se ha formulado una composición que comprende del 60 al 75% en peso del agente refrigerante pentafluoroetano (R-125); del 15 al 30% en peso del agente refrigerante 1,1-difluoroetano (R-152a); del 2 al 15% en peso de un agente refrigerante seleccionado de un primer grupo formado por 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano (R-227ea) y 1,1,1,2-

65

ES 2 333 193 A1

tetrafluoroetano (R-134a) o una mezcla de ambos; y del 0 al 4% en peso de otro agente refrigerante seleccionado de un segundo grupo formado por dimetiléter (DME) y propano (R-290) o una mezcla de ambos.

5 Según otra característica de la invención, la composición comprende del 65 al 75% en peso de R-125; del 15 al 30% en peso de R-152a; del 2 al 10% en peso de un agente refrigerante seleccionado de un primer grupo formado por R-227ea y R-134a o una mezcla de ambos; y del 0 al 4% en peso de otro agente refrigerante seleccionado de un segundo grupo formado por DME y propano (R-290) o una mezcla de ambos.

10 Según una variante de la composición, la misma comprende como agente refrigerante del primer grupo el compuesto R-227ea.

Según otra variante de la composición, la misma comprende como agente refrigerante del primer grupo el compuesto R-134a.

15 Según otra variante de la composición, la misma comprende como agente refrigerante del primer grupo una mezcla de los compuestos R227ea y R-134a.

20 La composición, objeto de la invención, se caracteriza porque comprende como agente refrigerante del segundo grupo dimetiléter (DME).

Según otra variante de la composición, la misma comprende como agente refrigerante del segundo grupo el compuesto propano (R-290).

25 Según otra variante de la composición, la misma comprende como agente refrigerante del segundo grupo una mezcla de los compuestos DME y R-290.

Es también objeto de la invención una composición que consiste esencialmente en un 70% en peso de R-125; un 20% en peso de R-152a; un 7% en peso de R-227ea y un 3% en peso de DME.

30 Según otra característica de la invención, la composición consiste esencialmente en un 68% en peso de R-125; un 24% en peso de R-152a; un 5% en peso de R-227ea y un 3% en peso de DME.

35 La composición objeto de la invención está caracterizada porque consiste esencialmente en un 70% en peso de R-125; un 22% en peso de R-152a; un 5% en peso de R-227ea y un 3% en peso de DME.

Según otra característica de la invención la composición consiste esencialmente en un 67% en peso de R-125, un 15% en peso de R-152a; un 15% en peso de R-134a; y un 3% en peso de DME.

40 Otro objeto de la presente invención es el uso de una composición según se ha descrito anteriormente como fluido refrigerante sustituto del R-22 en un sistema de transferencia de calor.

La presente invención tiene por objeto un sistema de transferencia de calor, adaptado para R-22, que comprende una composición según se ha descrito anteriormente.

45 Concretamente, los sistemas de transferencia de calor corresponden a sistemas frigoríficos y sistemas de acondicionamiento de aire con bombas de calor, siendo preferidos los sistemas de acondicionamiento de aire.

Breve descripción de los dibujos

50 Con la finalidad de ilustrar mejor las ventajas y propiedades de la composición objeto de la invención, se adjuntan a modo de ejemplos no limitativos, unas gráficas de presión en las que se representa, a distintas temperaturas, cuál es la presión de vapor, comparándose el mismo rango con los datos obtenidos con monoclorodifluorometano (R-22). Así, en dichas gráficas o diagramas de dependencia presión-temperatura:

55 La Fig. 1 muestra el comportamiento de una composición según la invención;

La Fig. 2 corresponde al mismo tipo de gráfico que el de la Fig. 1 pero con una composición según una primera invención alternativa;

60 La Fig. 3 corresponde al mismo tipo de gráfico que el de la Fig. 1 pero con una composición según una segunda invención alternativa;

La Fig. 4 corresponde al mismo tipo de gráfico que el de la Fig. 1 pero con una composición según una tercera invención alternativa.

65

También se adjuntan a modo de ejemplos no limitativos, unas gráficas de las potencias frigoríficas, caloríficas y absorbidas obtenidas con dos tipos de instalaciones diferentes y en diferentes condiciones de temperaturas exteriores

ES 2 333 193 A1

e interiores utilizando algunas composiciones refrigerantes según la invención y comparándose el mismo rango con los datos obtenidos con el monoclorodifluorometano (R-22).

Así, en dichas gráficas de dependencia potencia-temperatura:

5

La Fig. 5 muestra las potencias frigoríficas de una instalación de aire acondicionado con bomba de calor, obtenidas con dos composiciones según la invención y con el R22 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de verano;

10

La Fig. 6 muestra las potencias absorbidas de una instalación de aire acondicionado con bomba de calor, obtenidas con dos composiciones según la invención y con el R22 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de verano;

15

La Fig. 7 muestra las potencias frigoríficas de una instalación de aire acondicionado con bomba de calor, obtenidas con dos composiciones según la invención y con el R22 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de invierno;

20

La Fig. 8 muestra las potencias absorbidas de una instalación de aire acondicionado con bomba de calor, obtenidas con dos composiciones según la invención y con el R22 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de invierno;

25

La Fig. 9 muestra las potencias frigoríficas obtenidas con dos composiciones según la invención y con el R22 con una instalación de refrigeración con agua glicolada y aire en el condensador en función de temperaturas exteriores entre 15°C y 35°C y de temperaturas de glicol entre 0°C y -30°C; y

30

La Fig. 10 muestra las potencias absorbidas obtenidas con dos composiciones según la invención y con el R22 con una instalación de refrigeración con agua glicolada y con aire en el condensador en función de temperaturas exteriores entre 15°C y 35°C y de temperaturas de glicol entre 0°C y -30°C.

Descripción detallada de la invención

Con la finalidad de ilustrar el comportamiento de las composiciones refrigerantes, objeto de la invención, a continuación se describen las composiciones preferidas y las características físico-químicas de las mismas.

35

Así, una composición que comprende del 60 al 75% en peso de pentafluoroetano (R-125); del 15 al 30% en peso de R-152a (1,1-difluoroetano); del 2 al 15% en peso de un agente refrigerante seleccionado de un primer grupo formado por 1,1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropano (R-227ea) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) o una mezcla de ambos; y del 0 al 4% en peso de otro agente refrigerante seleccionado de un segundo grupo formado por DME y propano o una mezcla de ambos, se obtiene añadiéndose cada uno de los compuestos que integran la mezcla, por orden de menor a mayor presión de vapor, en un recipiente que presenta vacío absoluto (< 1 mbar). El citado depósito se coloca sobre una báscula contrastada para poder pesar de manera precisa la cantidad de compuesto añadido en cada paso.

45

En los Ejemplos adjuntos se detallan algunas de las composiciones preferidas.

Ejemplo 1

Composición refrigerante 1

50

Se preparan 500 Kg de la mezcla en la que los compuestos R-125, R-152a, R-227ea y DME están presentes en las siguientes proporciones en peso 70% de R-125, 20% de R-152a, 7% de R-227ea y 3% de DME. Para ello, se dispone un reactor sobre una báscula contrastada y se establece una presión de 0,5 mbar. A continuación se introducen los compuestos antes citados por bombeo en función de su presión de vapor (de menor a mayor), esto es, en el siguiente orden: R-227ea, R-152a, DME y R-125.

55

Una de las composiciones preferidas es la correspondiente a este Ejemplo 1. Esta mezcla del Ejemplo 1 presenta una presión de vapor de 9,1 bar ($9,5 \times 10^5$ Pa) a 20°C y tiene una densidad a 20°C de 1220 Kg/m³ en estado líquido y una densidad de 35,5 Kg/m³ en estado gaseoso a 20°C. El calor latente a 0°C es de 207 KJ/Kg.

60

Según puede apreciarse en la Fig. 1, la mezcla del Ejemplo 1 presenta propiedades físicas y termodinámicas comparables a las de R-22. En esta Fig. 1, se ha representado a las distintas temperaturas de trabajo, cuál es la presión de vapor de la composición del Ejemplo 1 (marcas rómbicas) y se ha comparado con las presiones de vapor del R-22 a las mismas temperaturas (marcas cuadradas). Estos resultados se han obtenidos empíricamente. La coincidencia de las curvas denota un comportamiento paralelo entre las composiciones.

65

ES 2 333 193 A1

Ejemplo 2

Composición refrigerante 2

5 De igual modo que en el Ejemplo 1, se preparan 500 Kg de una mezcla refrigerante con las siguientes proporciones en peso finales: 68% de R-125, 24% de R-152a, 5% de R-227ea y 3% de DME. Esta mezcla del Ejemplo 2 tiene una densidad a 20°C de 1208 Kg/m³ en estado líquido y una densidad de 34,5 Kg/m³ en estado gaseoso a 20°C. El calor latente a 0°C es de 214 KJ/Kg.

10 La mezcla obtenida presenta unas presiones de vapor mostradas en la Fig. 2. La mezcla del Ejemplo 2 presenta propiedades físicas y termodinámicas comparables a las de R-22. En esta Fig. 2, se ha representado a las distintas temperaturas de trabajo cuál es la presión de vapor de la composición del Ejemplo 2 (marcas rómbicas) y se ha comparado con las presiones de vapor del R-22 a las mismas temperaturas (marcas cuadradas). La coincidencia de las curvas denota otra vez este comportamiento paralelo entre las composiciones.

15

Ejemplo 3

Composición refrigerante 3

20

De igual modo que en el Ejemplo 1, se preparan 500 Kg de una mezcla refrigerante con las siguientes proporciones en peso finales: 70% de R-125, 22% de R-152a, 5% de R-227ea y 3% de DME. Esta mezcla del Ejemplo 3 tiene una densidad a 20°C de 1210 Kg/m³ en estado líquido y una densidad de 35 Kg/m³ en estado gaseoso a 20°C. El calor latente a 0°C es de 210 KJ/Kg.

25

La mezcla obtenida presenta unas presiones de vapor según se puede apreciar en la Fig. 3. La mezcla del Ejemplo 3 presenta propiedades físicas y termodinámicas comparables a las de R-22. En esta Fig. 3, se ha representado a las distintas temperaturas de trabajo cuál es la presión de vapor de la composición del Ejemplo 3 (marcas rómbicas) y se ha comparado con las presiones de vapor del R-22 a las mismas temperaturas (marcas cuadradas). La coincidencia de las curvas denota de nuevo este comportamiento paralelo entre composiciones.

30

Ejemplo 4

Composición refrigerante 4

35

Siguiendo también el mismo esquema procedimental que en los ejemplos anteriores, se preparan 500 Kg de una composición que contenía un 67% de R-125; un 15% de R-152a; un 15% de R-134a y un 3% de DME. Esta mezcla del Ejemplo 4 tiene una densidad a 20°C de 1220 Kg/m³ en estado líquido y una densidad de 35,5 Kg/m³ en estado gaseoso a 20°C. El calor latente a 0°C es de 195 KJ/Kg.

40

Se determinan empíricamente las presiones de vapor de la mezcla a distintas temperaturas y seguidamente se comparan los valores obtenidos con aquellos propios del R-22. Según se muestra en la Fig. 4, donde se han representado las presiones de vapor a distintas temperaturas de una composición según este Ejemplo 4 (marcas rómbicas) y los mismos datos para R-22 (marcas cuadradas), el comportamiento de dicha mezcla del Ejemplo 4 es idéntico al del R-22, por lo que resulta una composición apta para ser utilizada en los sistemas de refrigeración que contienen el R-22 que debe sustituirse.

45

Todas estas mezclas de los Ejemplos 1 a 4 se comportan como un refrigerante casi azeotrópico y presentan un deslizamiento ("glide" o rango de temperaturas de evaporación) del orden de 1°C a 4°C en función de la temperatura de trabajo. Como es sabido, si existe un deslizamiento significa que la mezcla tiene un rango de temperatura de evaporación en lugar de un punto (temperatura) de evaporación. Dicho deslizamiento reduce la eficiencia refrigerante. El valor observado en las composiciones de la invención está muy por debajo de los de otras mezclas sustitutorias de R-22, tal como el R-407c, que presenta un deslizamiento del orden de 6°C.

55

Debe destacarse que las composiciones de la invención presentan una reactividad nula con el ozono y son compatibles con los aceites que se emplean en los sistemas adaptados para trabajar con R-22.

De hecho, todas las composiciones de acuerdo con la invención mantienen un comportamiento mimético con el R-22 en todo el rango de temperaturas de aplicación, tal como se ha ilustrado anteriormente.

60

Para efectuar la sustitución del R-22 en un sistema de refrigeración o aire acondicionado por una de las mezclas descritas, no es necesario realizar ninguna modificación en las instalaciones, únicamente debe contemplarse que el filtro de secado sea compatible con los hidrofluorocarburos empleados en tal mezcla. La mezcla debe ser cargada en fase líquida, por tratarse de compuestos con distintas presiones de vapor independientes; y la cantidad cargada en la instalación puede ser exactamente la misma que de R-22.

65

ES 2 333 193 A1

Seguidamente, se procede a listar los ensayos que se han llevado a cabo con las composiciones de los Ejemplos 1 y 4, en los que puede apreciarse la reactividad (inflamabilidad) de las mismas, deduciéndose que ambas composiciones resultan seguras para su uso en sistemas de refrigeración, tanto domésticos como industriales.

5

Ensayo de inflamabilidad

Se procedió a estudiar el comportamiento de las composiciones de los Ejemplos 1 y 4, en el caso simulado en que las mismas fueran vertidas durante una operación de manejo o comercial. Concretamente, se contempla el caso hipotético en que hubiera un derrame de líquido, desde el interior de un sistema de refrigeración al exterior, el cuál pasaría a vapor al entrar en contacto con la presión y temperatura atmosféricas.

10

Las composiciones de los Ejemplos 1 y 4 junto con aire fueron administradas en la línea de entrada de un sistema integrado por un tubo de vidrio de 173 cm de longitud y 5 cm de diámetro. Los gases son forzados a pasar a través del tubo desde la parte inferior mediante un Controlador de Massa Brooks (tipo 5850) y durante la aplicación el tubo se cierra por medio de una válvula por su parte inferior y se abre mediante otra válvula sita en la parte superior. Se insertan dos electrodos de chispa en el tubo, aproximadamente a 8 cm de la base o parte inferior del tubo. Se genera un potencial de 10 kV entre el espacio de los electrodos mediante un generador de alto voltaje y durante aproximadamente 5 segundos, dicho potencial actuando como iniciador de la combustión.

15

20

En el tubo se insertan también tres termopares que pueden indicar el progreso o iniciación de la llama, aunque una observación visual del tubo resulta suficiente para detectar que no existe llama (Ignición de tipo 1); que se inicia una pequeña llama o resplandor alrededor de los electrodos (Ignición de tipo 2); o que se inicia y propaga una llama por el tubo (Ignición de tipo 3). Únicamente en el caso que la llama avance se considera que existe ignición y por tanto presencia de atmósfera combustible.

25

30

(Tabla pasa página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 333 193 A1

Los resultados obtenidos para las mezclas de los Ejemplos 1 y 4 se detallan en la Tabla 1 adjunta:

TABLA 1

Inflamabilidad de las mezclas refrigerantes de los Ejemplos 1 y 4

%Composición Ejemplo 1	% de Aire	Tipo Ignición	%Composición Ejemplo 4	% de Aire	Tipo Ignición
2	98	1	2	98	1
4	96	1	4	96	1
5	95	1	5	95	1
6	94	1	6	94	1
8	92	1	8	92	1
10	90	1	10	90	1
12	88	1	12	88	1
14	86	1	14	86	1
15	85	2	15	85	2
16	84	2	16	84	2
18	82	2	18	82	2
20	80	2	20	80	2
22	78	2	22	78	2
24	76	2	24	76	2
25	75	2	25	75	2
30	70	2	30	70	2
35	65	2	35	65	2
40	60	2	40	60	2
45	55	2	45	55	2
50	50	2	50	50	2
55	45	2	55	45	2
60	40	2	60	40	2
65	35	2	65	35	2
70	30	2	70	30	2
75	25	2	75	25	2
85	15	2	85	15	2
90	10	2	90	10	2
95	5	2	95	5	2
100	0	2	100	0	2

ES 2 333 193 A1

Según se desprende de esta Tabla 1, en ninguna de las combinaciones se observó una ignición de tipo 3, o lo que es lo mismo, de propagación de llama.

Aunque no se refleja en los resultados de la Tabla 1, los experimentos llevados a cabo con la composición del Ejemplo 4, esto es, con un 67% de R-125; un 15% de R-152a; un 15% de R-134a y un 3% de DME, en los casos donde había una ignición de tipo 2 el tubo de vidrio quedaba deteriorado de las zonas proximales a los electrodos. Durante la ignición local se libera ácido fluorhídrico HF que graba el tubo. Aparentemente, en la composición del Ejemplo 4, hay un compuesto más reactivo, el R-134a, que aunque no conduce a una ignición positiva, puede ocasionar la aparición de radicales peligrosos y otros productos de reacción. De todas forma y muy ventajosamente, la composición propuesta en el Ejemplo 4 no resulta en una ignición positiva o de tipo 3, a pesar de que la literatura indica que mezclas de DME y R152a a las que se añade R-134a aumentan sus límites de inflamabilidad, aumentando la reactividad de las mezclas.

También se pudo comprobar con las mezclas detalladas en la Tabla 1 que cuando las composiciones de los Ejemplos 1 y 4 son vertidas o pulverizadas hacia una llama, no se observa ignición.

Estudio comparativo del comportamiento del refrigerante R-22 y las composiciones de los Ejemplos 1 y 4

Se montan dos tipos de instalaciones o sistemas de transferencia de calor: una para aire acondicionado con bomba de calor, y otra de refrigeración con agua glicolada y aire en el condensador. Estos sistemas de refrigeración y aire acondicionado se prueban a distintas condiciones simulando situaciones reales.

Concretamente, el sistema de aire acondicionado con como bomba de calor, se prueba en condiciones de verano (T^a interior comprendida entre 22°C y 28°C y con un 50% de humedad relativa HR y una T^a exterior comprendida entre 25°C y 40°C), midiendo las potencias frigoríficas y las potencias absorbidas en función de las temperaturas. El sistema de aire acondicionado con bomba de calor se prueba también en condiciones de invierno (T^a interior comprendida entre 19°C y 23°C y con un 75% de humedad relativa HR y una T^a exterior comprendida entre -10°C y 10°C), midiendo esta vez las potencias caloríficas y las potencias absorbidas en función de las temperaturas.

Para el sistema de refrigeración, se testa en condiciones de temperatura exterior comprendida entre 15°C y 35°C en la zona de condensación y con agua glicolada comprendida entre 0°C y -30°C en la zona de evaporación.

En todos estos experimentos las instalaciones se cargan con la composición pertinente y se dejan en reposo durante al menos una hora. Seguidamente se ponen en marcha los sistemas y se realizan medidas a partir de los 30 minutos. Una vez en estado estacionario se toman medidas de potencia frigorífica, potencia absorbida y potencia calorífica en distintos puntos de las instalaciones. Concretamente, en la entrada y salida de mezcla refrigerante, en el codo intermedio y en la entrada y salida de aire. Para el circuito de agua glicolada se toman muestras en la entrada y salida de refrigerante, en un punto medio del serpentín y en la propia agua glicolada.

En las tablas siguientes, se muestran los valores medidos para la potencia frigorífica, la potencia absorbida y la potencia calorífica en distintos puntos de las instalaciones de los dos sistemas de transferencia de calor y en diferentes condiciones de temperatura.

TABLA 2

Potencia frigorífica en un sistema de aire acondicionado utilizando las mezclas refrigerantes de los Ejemplos 1 y 4, así como del R22 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de verano

		Text (en °C)				
		Tint (en °C)	25	30	35	40
Potencia frigorífica R22	22	1980	1850	1750	1610	
	25	2200	2100	1950	1810	
	28	2500	2380	2200	2050	
Potencia frigorífica Composición 1	22	1960	1830	1750	1570	
	25	2180	2080	1950	1780	
	28	2475	2360	2200	2010	
Potencia frigorífica Composición 4	22	1950	1820	1715	1560	
	25	2170	2070	1920	1765	
	28	2470	2345	2160	2000	

ES 2 333 193 A1

En la Fig. 5, se han representado las potencias frigoríficas de la instalación de aire acondicionado, arriba referenciadas en la Tabla 2, obtenidas con la composición del Ejemplo 1 y con la composición del Ejemplo 4 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de verano y se han comparado con las potencias frigoríficas del R-22 en las mismas condiciones. La coincidencia de las curvas denota un comportamiento paralelo entre las composiciones.

TABLA 3

Potencia absorbida en un sistema de aire acondicionado utilizando las mezclas refrigerantes de los Ejemplos 1 y 4, así como del R22 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de verano

		Text (en °C)			
		25	30	35	40
Tint (en °C)					
Potencia absorbida R22	22	680	720	760	810
	25	690	730	775	825
	28	700	740	785	840
Potencia absorbida Composición 1	22	670	705	760	785
	25	680	715	775	800
	28	690	725	785	810
Potencia absorbida Composición 4	22	670	710	750	790
	25	680	720	760	800
	28	690	730	770	815

En la Fig. 6, se han representado las potencias absorbidas de la instalación de aire acondicionado, arriba referenciadas en la Tabla 3, obtenidas con la composición del Ejemplo 1 y con la composición del Ejemplo 4 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de verano y se han comparado con las potencias frigoríficas del R-22 en las mismas condiciones. La coincidencia de las curvas confirma otra vez un comportamiento paralelo entre las composiciones.

TABLA 4

Potencia calorífica en un sistema de aire acondicionado utilizando las mezclas refrigerantes de los Ejemplos 1 y 4, así como del R22 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de invierno

		Text (en °C)				
		10	5	0	-5	-10
Tint (en °C)						
Potencia calorífica R22	23	2320	1950	1640	1380	1160
	21	2400	2020	1690	1420	1190
	19	2480	2090	1750	1470	1230
Potencia calorífica Composición 1	23	2300	1920	1600	1340	1120
	21	2380	1990	1660	1390	1160
	19	2460	2060	1710	1440	1200
Potencia calorífica Composición 4	23	2300	1900	1580	1310	1090
	21	2370	1970	1630	1360	1120
	19	2450	2030	1680	1400	1160

En la Fig. 7, se han representado las potencias caloríficas de la instalación de aire acondicionado, arriba referenciadas en la Tabla 4, obtenidas con la composición del Ejemplo 1 y con la composición del Ejemplo 4 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de invierno y se han comparado con las potencias caloríficas del R-22 en las mismas condiciones. La coincidencia de las curvas confirma de nuevo un comportamiento paralelo entre las composiciones.

ES 2 333 193 A1

TABLA 5

Potencia absorbidas en un sistema de aire acondicionado utilizando las mezclas refrigerantes de los Ejemplos 1 y 4, así como del R22, en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de invierno

5

		Text (en °C)				
		10	5	0	-5	-10
	Tint (en °C)					
Potencia absorbida R22	23	690	670	650	640	620
	21	670	650	640	620	610
	19	650	630	620	610	600
Potencia absorbida Composición 1	23	670	660	650	630	620
	21	660	640	630	610	600
	19	640	620	610	600	590
Potencia absorbida Composición 4	23	670	660	640	630	610
	21	655	640	630	610	600
	19	640	630	620	600	590

10

15

20

25

30

En la Fig. 8, se han representado las potencias absorbidas de la instalación de aire acondicionado, arriba referenciadas en la Tabla 5, obtenidas con la composición del Ejemplo 1 y con la composición del Ejemplo 4 en función de las temperaturas interiores y exteriores en condiciones de invierno y se han comparado con las potencias caloríficas del R-22 en las mismas condiciones. La coincidencia de las curvas confirma aquí también este comportamiento paralelo entre las composiciones.

TABLA 6

Potencias frigoríficas de una instalación de refrigeración con agua glicolada y aire en el condensador, obtenidas con las mezclas refrigerantes de los Ejemplos 1 y 4, así como del R22, en función de varias temperaturas

35

40

45

50

55

60

		T del glicol (en °C)			
		0	-10	-20	-30
	Text aire (en °C)				
Potencia frigorífica R22	35	1350	950	670	470
	30	1460	1030	720	510
	25	1580	1120	790	560
	20	1710	1200	850	600
	15	1850	1300	920	650
Potencia frigorífica Composición 1	35	1340	950	670	470
	30	1450	1020	720	500
	25	1570	1100	780	550
	20	1700	1200	840	600
	15	1840	1300	920	650
Potencia frigorífica Composición 4	35	1305	920	650	460
	30	1420	1000	700	500
	25	1540	1090	770	540
	20	1670	1180	830	580
	15	1810	1280	900	630

65

En la Fig. 9, se han representado las potencias frigoríficas de una instalación de refrigeración con agua glicolada y aire en el condensador, obtenidas con las composiciones de los Ejemplos 1 y 4 en función de temperaturas exteriores entre 15°C y 35°C y de temperaturas de glicol comprendidas entre 0°C y -30°C, y se han comparado con los valores obtenidos con el R22 en las mismas condiciones.

TABLA 7

Potencias absorbidas de una instalación de refrigeración con agua glicolada y aire en el condensador, obtenidas con las mezclas refrigerantes de los Ejemplos 1 y 4, así como del R22, en función de varias temperaturas

5

	Text aire (en °C)	T del glicol (en °C)			
		0	-10	-20	-30
Potencia absorbida R22	35	740	710	670	640
	30	700	670	630	600
	25	660	630	600	570
	20	620	600	570	540
	15	590	560	530	510
Potencia absorbida Composición 1	35	735	700	670	640
	30	690	660	630	600
	25	650	620	590	560
	20	610	580	560	530
	15	580	560	520	500
Potencia absorbida Composición 4	35	730	700	670	640
	30	690	660	630	600
	25	650	620	590	560
	20	610	580	560	530
	15	580	550	520	500

30

En la Fig. 10, se han representado las potencias absorbidas de la instalación de refrigeración con agua glicolada y con aire en el condensador, obtenidas con las composiciones de los Ejemplos 1 y 4 en función de temperaturas exteriores comprendidas entre 15°C y 35°C y de temperaturas de glicol comprendidas entre 0°C y -30°C, y se han comparado con los valores obtenidos con el R22 en las mismas condiciones.

35

Tal como se desprende de estas Tablas 2 a 7 y de las Figuras 5 a 10, las diferencias entre las potencias frigoríficas, caloríficas y absorbidas son mínimas, lo que corrobora que las composiciones objeto de la invención son útiles como refrigerantes y perfectas alternativas al R-22 que se irá sustituyendo en todos aquellos equipos que lo contienen.

40

Los mejores resultados se han obtenido con la misma carga en peso de composición refrigerante, ya sea R-22 o las composiciones de los Ejemplos 1 y 4, con únicamente una oscilación máxima del 1,5% en peso, valor que no debe considerarse significativo.

45

50

55

60

65

ES 2 333 193 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que comprende del 60 al 75% en peso del agente refrigerante pentafluoroetano (R-125); del 15 al 30% en peso del agente refrigerante 1,1-difluoroetano (R-152a); del 2 al 15% en peso de un agente refrigerante seleccionado de un primer grupo formado por 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano (R-227ea) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) o una mezcla de ambos; y del 0 al 4% en peso de otro agente refrigerante seleccionado de un segundo grupo formado por dimetiléter (DME) y propano (R-290) o una mezcla de ambos.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende del 65 al 75% en peso del agente refrigerante pentafluoroetano (R-125); del 15 al 30% en peso del agente refrigerante 1,1-difluoroetano (R-152a); del 2 al 10% en peso de un agente refrigerante seleccionado de un primer grupo formado por 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano (R-227ea) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), o una mezcla de ambos; y del 0 al 4% en peso de otro agente refrigerante seleccionado de un segundo grupo formado por dimetiléter (DME) y propano o una mezcla de ambos.
- 15 3. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende como agente refrigerante del primer grupo el compuesto 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano (R-227ea).
- 20 4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque comprende como agente refrigerante del primer grupo el compuesto 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a).
- 25 5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque comprende como agente refrigerante del primer grupo una mezcla de los compuestos 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano (R-227ea) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a).
- 30 6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque comprende como agente refrigerante del segundo grupo el compuesto dimetiléter (DME).
- 35 7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque comprende como agente refrigerante del segundo grupo el compuesto propano (R-290).
- 40 8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque comprende como agente refrigerante del segundo grupo una mezcla de los compuestos dimetiléter (DME) y propano (R-290).
- 45 9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque consiste esencialmente en un 70% en peso de pentafluoroetano (R-125); un 20% en peso de 1,1-difluoroetano (R-152a); un 7% en peso de 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano (R-227ea) y un 3% en peso de dimetiléter (DME).
- 50 10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque consiste esencialmente en un 68% en peso de R-125; un 24% en peso de R-152a; un 5% en peso de R-227ea y un 3% en peso de DME.
- 55 11. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque consiste esencialmente en un 70% en peso de R-125; un 22% en peso de R-152a; un 5% en peso de R-227ea y un 3% en peso de DME.
- 60 12. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque consiste esencialmente en un 67% en peso de R-125, un 15% en peso de R-152a; un 15% en peso de R-134a; y un 3% en peso de DME.
- 65 13. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores como fluido refrigerante sustituto del monoclorodifluorometano (R-22) en un sistema de transferencia de calor.
14. Sistema de transferencia de calor que comprende una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como fluido refrigerante, sustituto del monoclorodifluorometano (R-22).
15. Aparato para el acondicionamiento de aire que utiliza el sistema de transferencia de calor según la reivindicación 14.

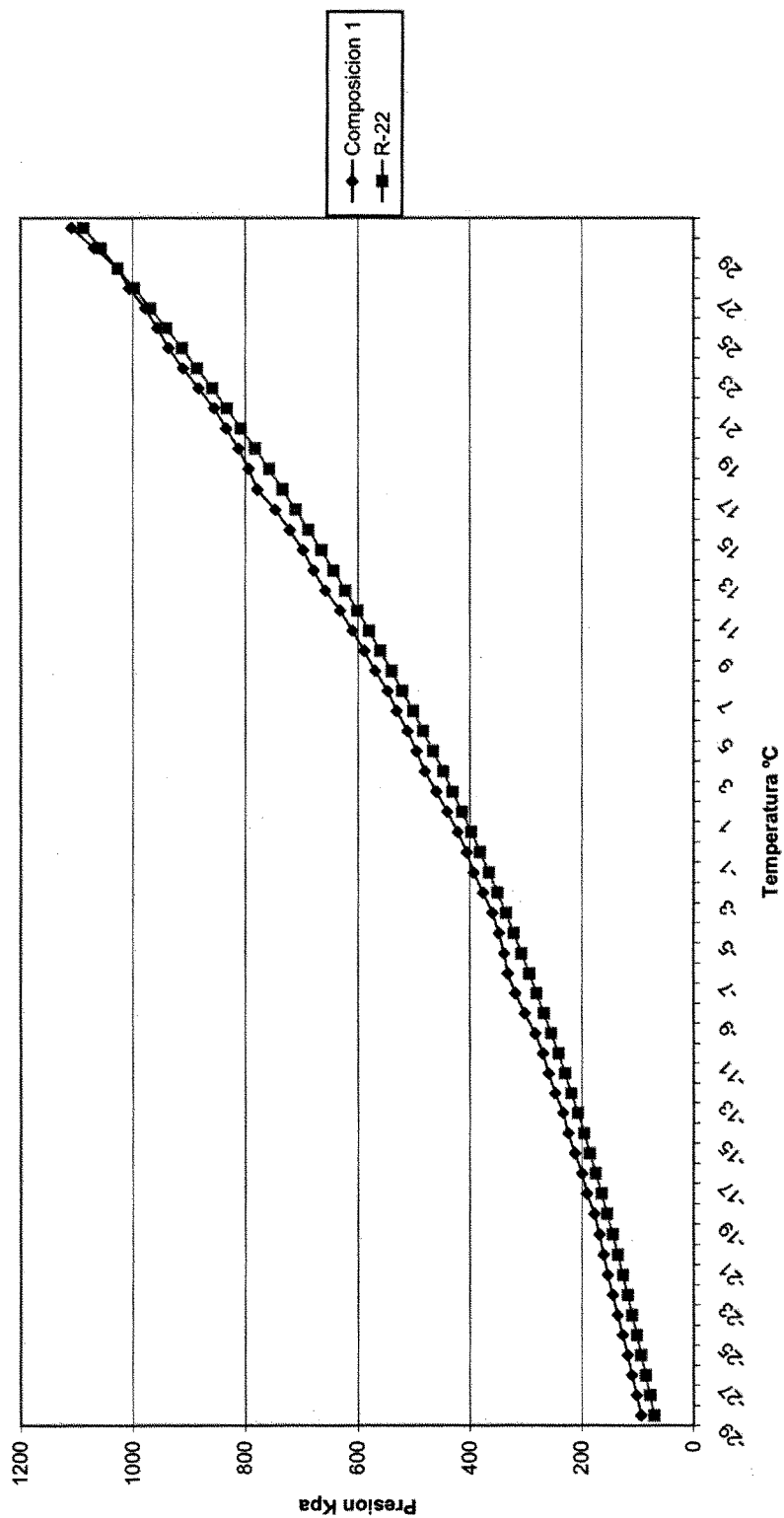


FIG. 1

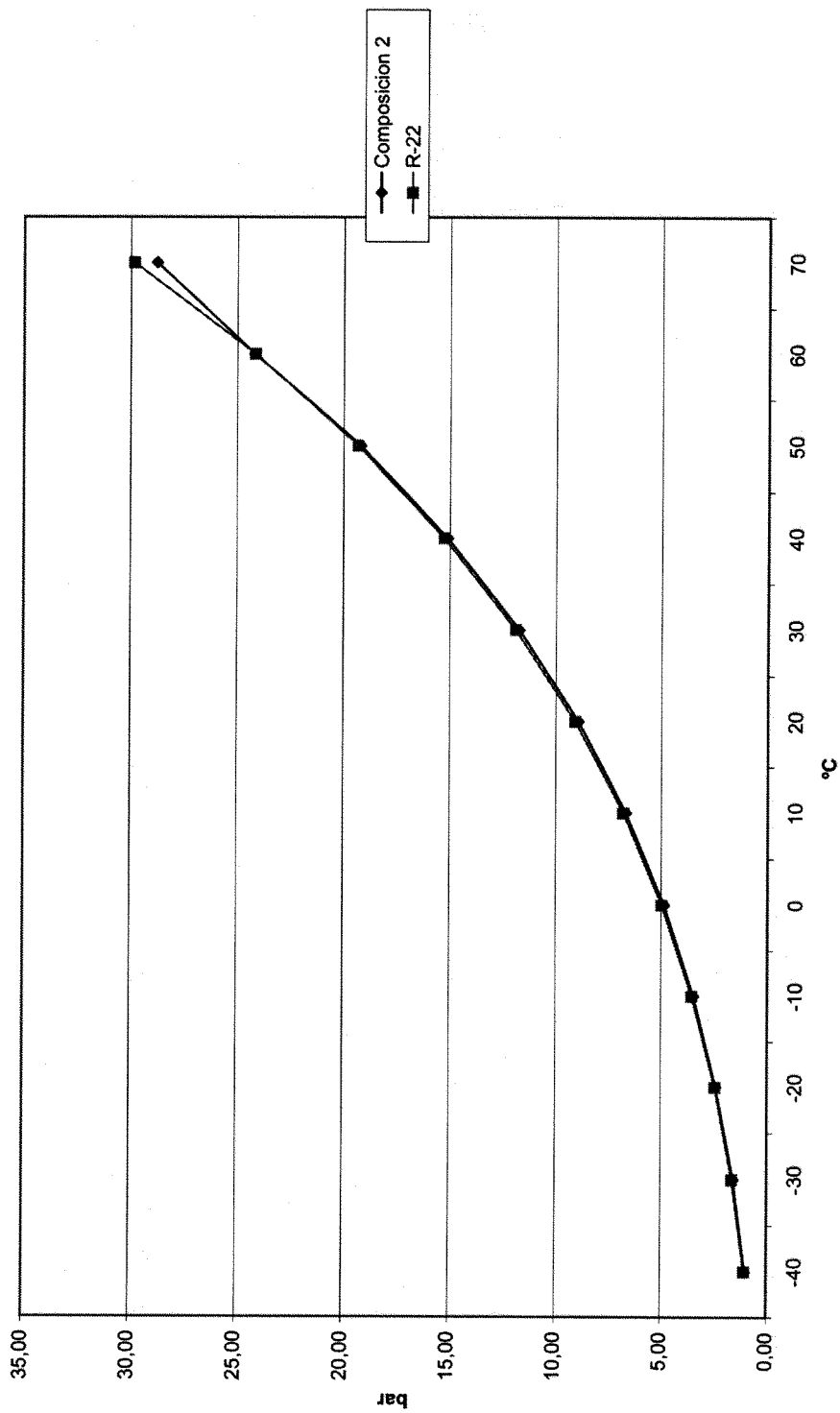


FIG. 2

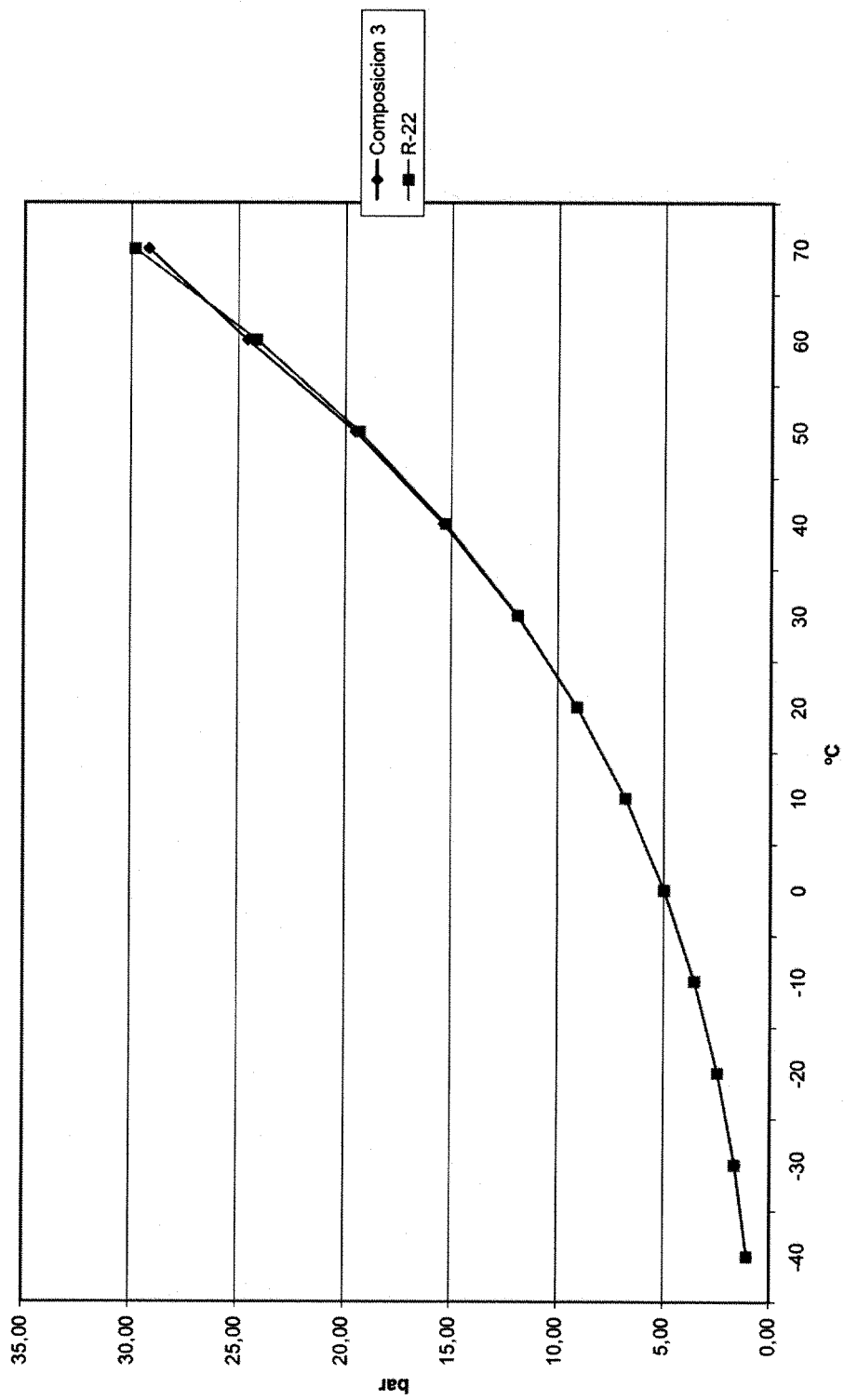


FIG. 3

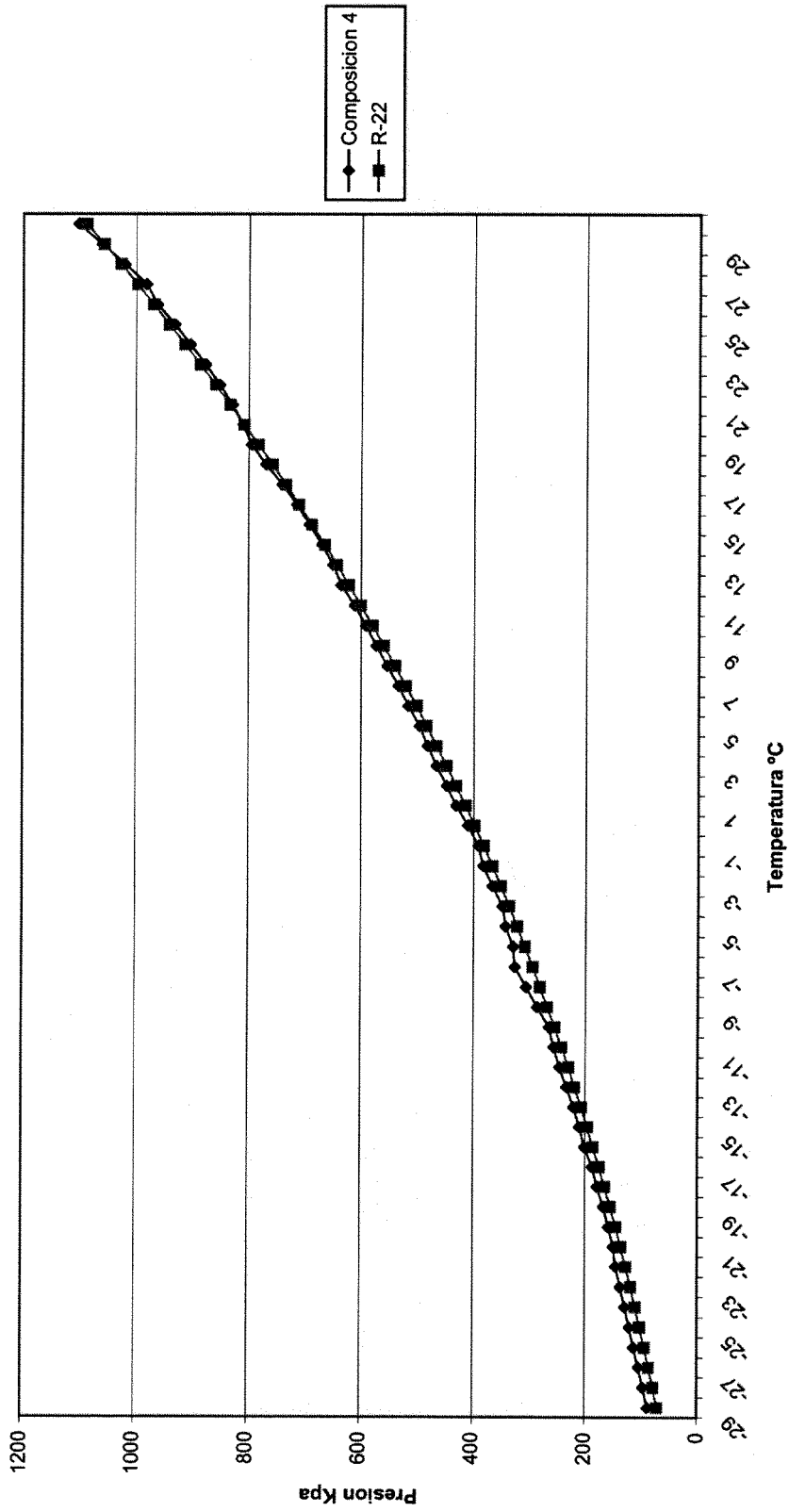


FIG. 4

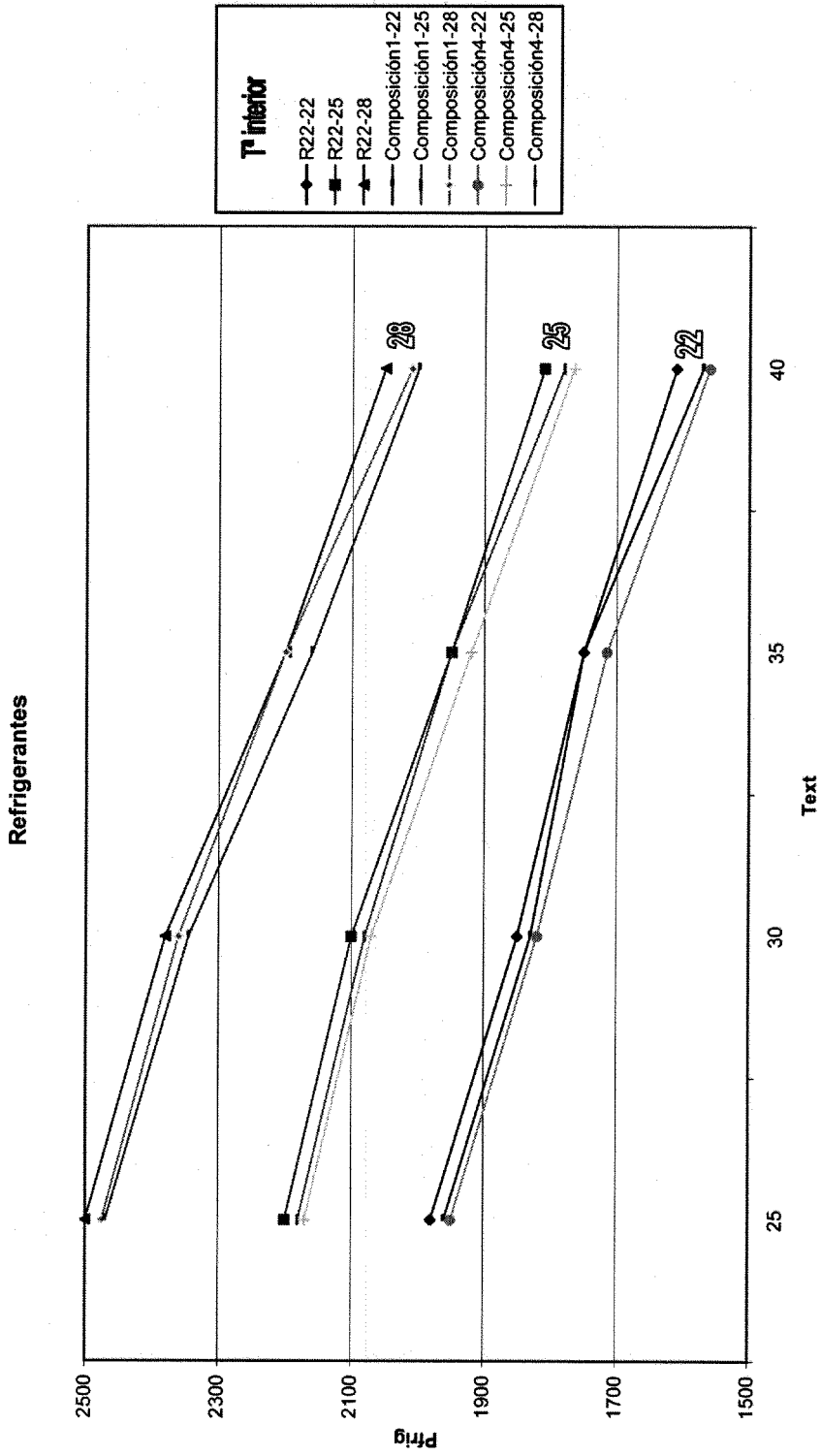


FIG. 5

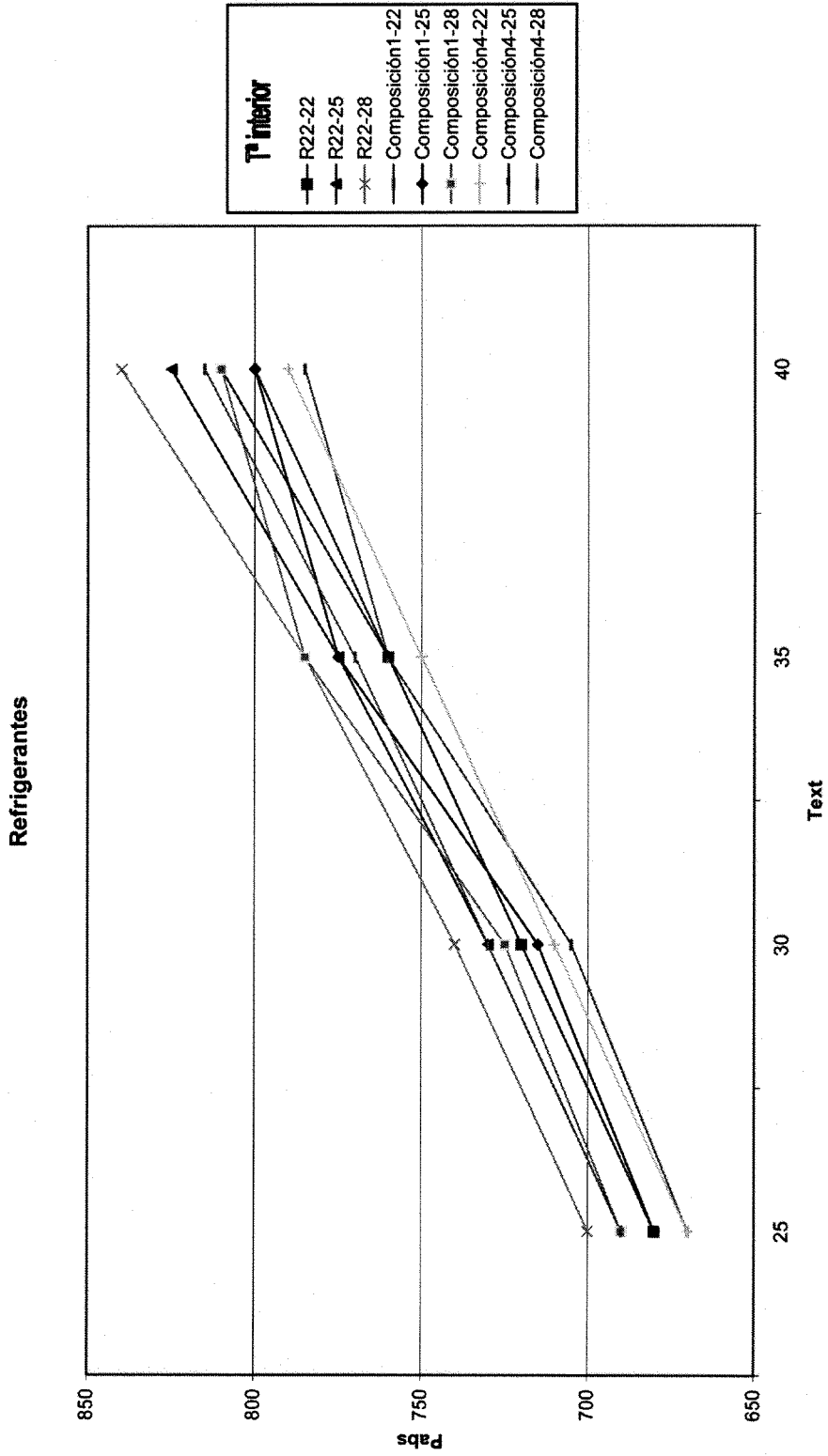


FIG. 6

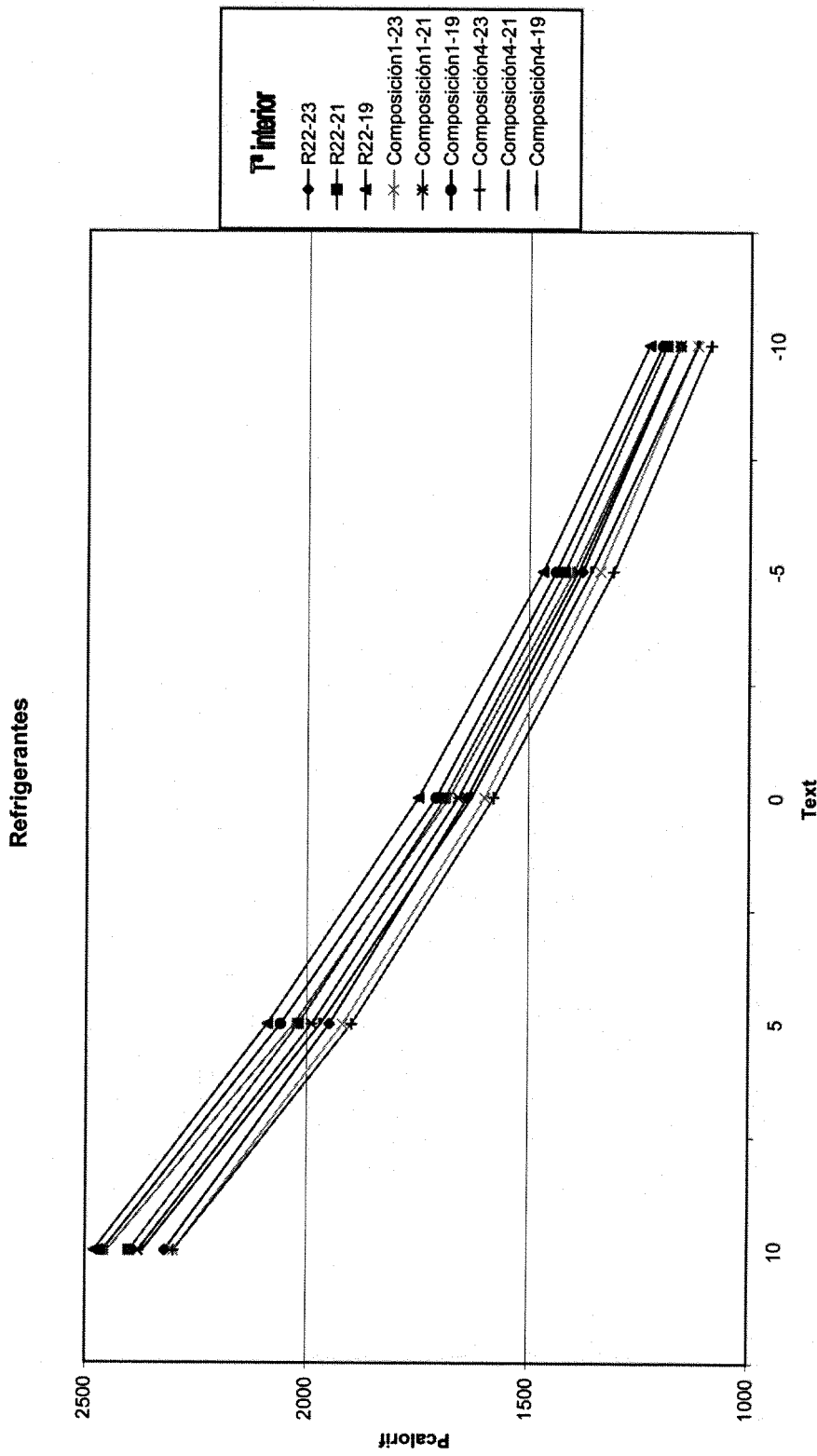


FIG. 7

Refrigerantes

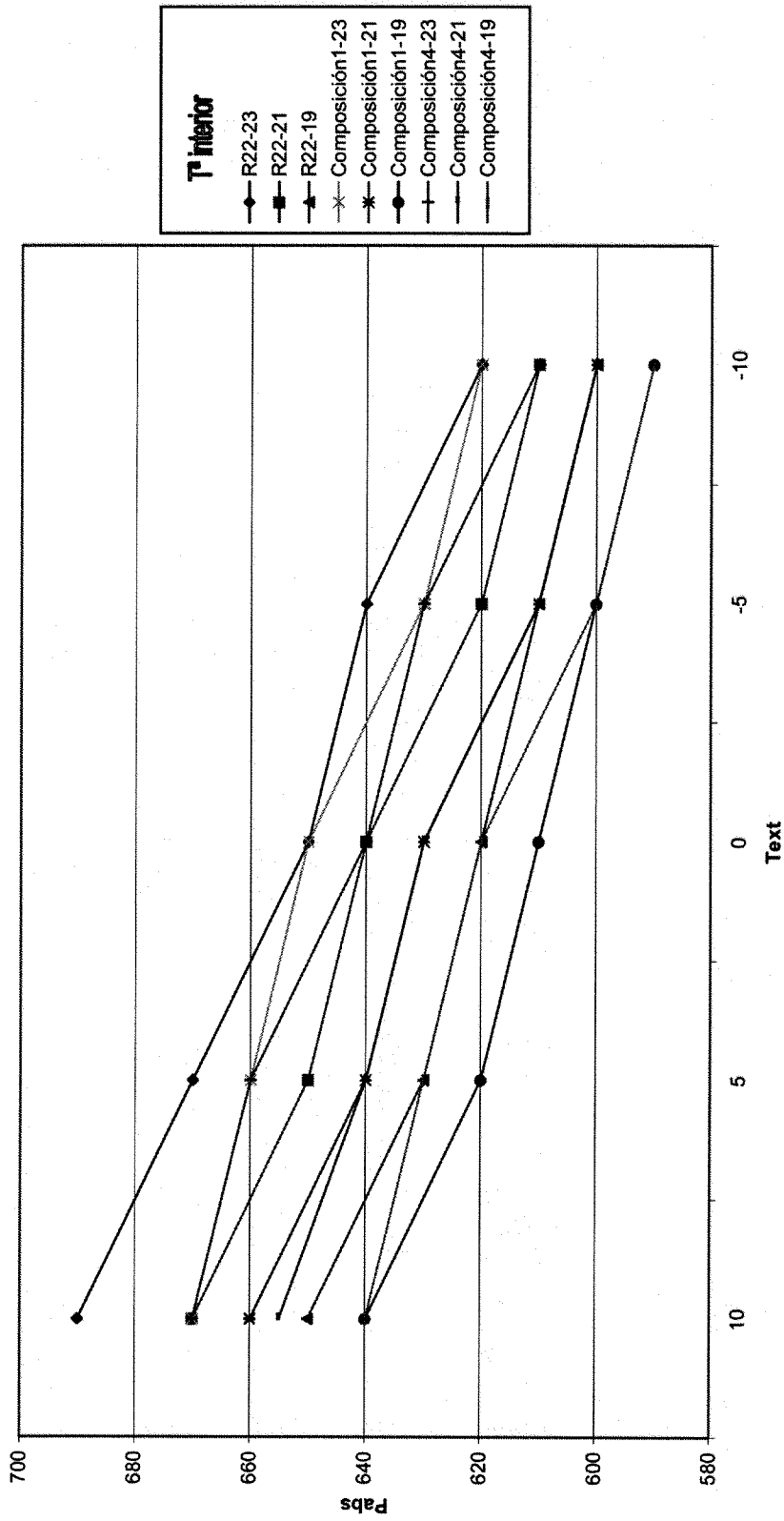
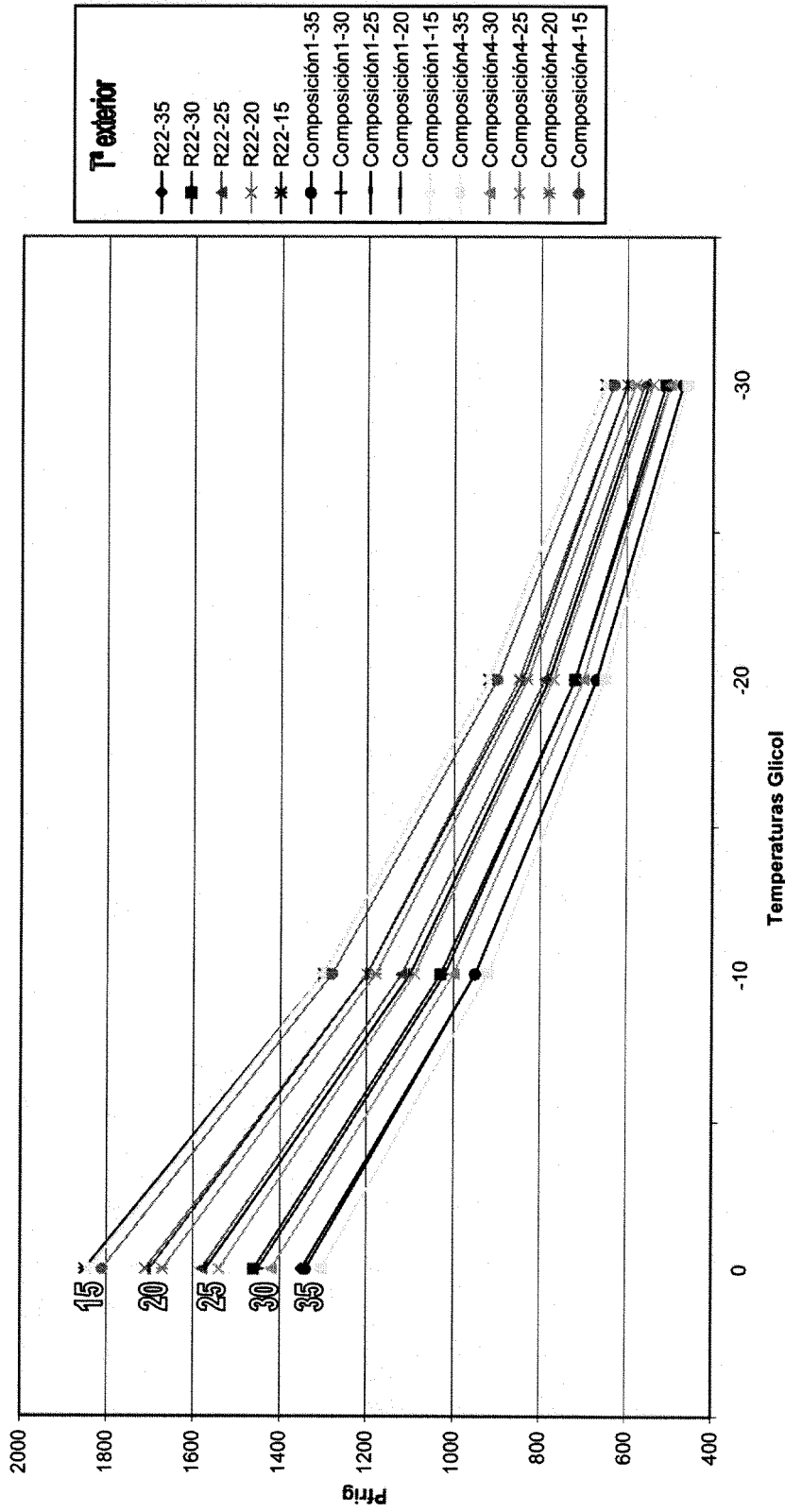


FIG. 8

Refrigerantes



Temperaturas Glicol

FIG. 9

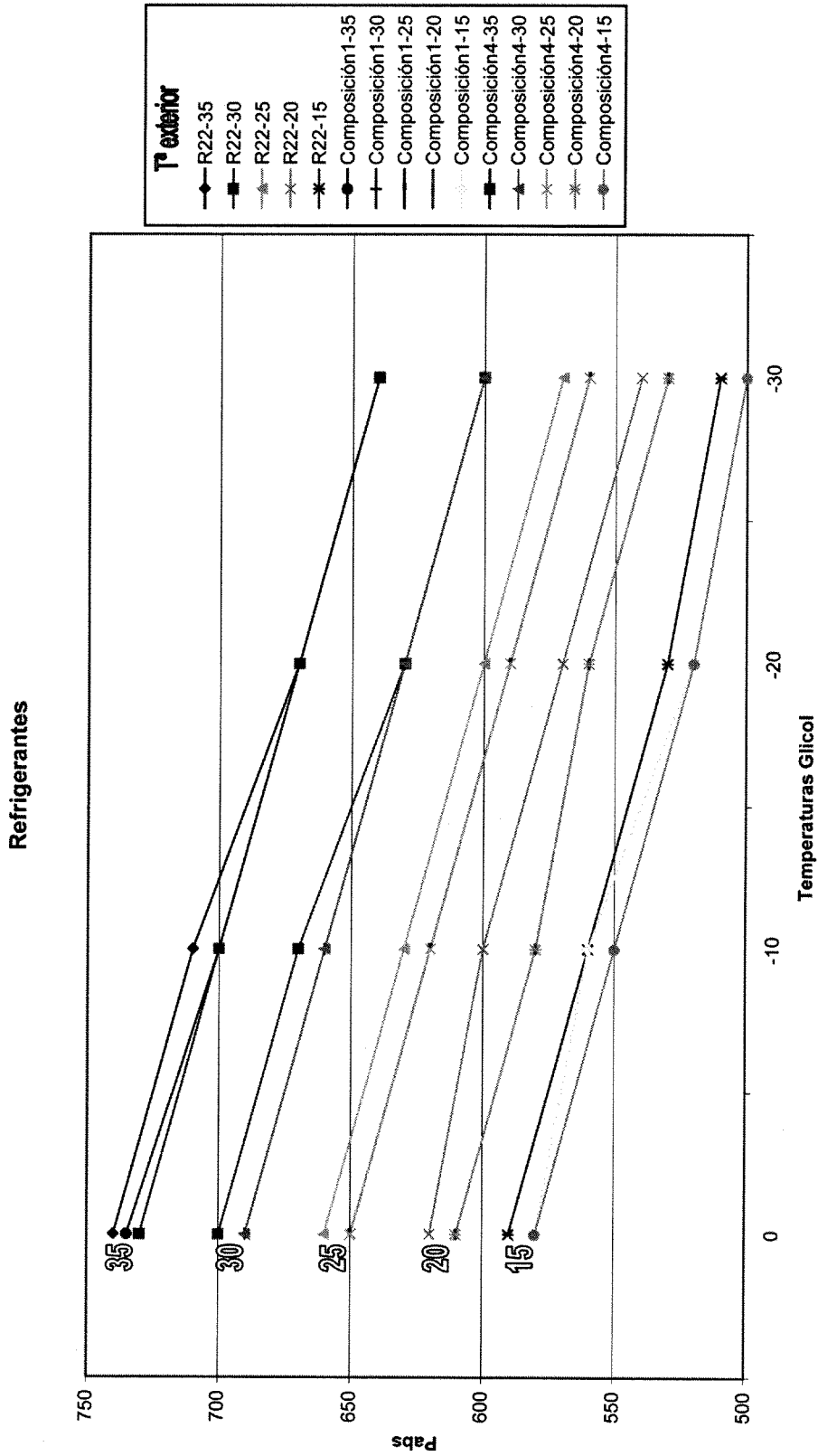


FIG. 10



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 333 193

② N° de solicitud: 200800918

③ Fecha de presentación de la solicitud: 03.04.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: C09K 5/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 0430170 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO, LTD.) 05.06.1991, página 8, tabla 5, fluido F1 y tabla 6, fluido F2; página 3, líneas 5,6,28,29.	1,2,4,6-8, 13-15
X	WO 9315163 A1 (ALLIED-SIGANL INC. [US]) 05.08.1993, página 1, línea 7 - página 4, línea 12; página 4, líneas 15-30; página 5, líneas 24-29.	1,2,4,6-8, 13-15
X	JUNG, D. et al. "Performance des mélanges de frigorigènes utilisés pour remplacer le HCFC22". International Journal of Refrigeration, 2000, Volumen 23, páginas 466-474. Ver página 470, tabla 1, ejemplos 6 y 7.	1,2,4,6-8
A	US 5954995 A (GOBLE, G.H.) 21.09.1999, columna 5, línea 31 - columna 8, línea 12; columna 16, reivindicación 1; columna 4, ejemplo 5.	1-15
A	US 20050156132 A1 (ROBERTS, N. A.) 21.07.2005, página 1, párrafo 1; página 4, reivindicación 1.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

<p>Fecha de realización del informe 29.01.2010</p>	<p>Examinador N. Martín Laso</p>	<p>Página 1/4</p>
---	---	-----------------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC , WPI, XPESP, NPL, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.01.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	3,5,9-12	SÍ
	Reivindicaciones	1,2,4,6-8,13-15	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	3,5,9-12	SÍ
	Reivindicaciones	1,2,4,6-8,13-15	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 0430170 A1	05-06-1991
D02	WO 93/15163 A1	05-08-1993
D03	US 5954995 A	21-09-1999

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a una composición refrigerante que contiene pentafluoroetano, 1,1-difluoroetano y un compuesto seleccionado entre 1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano o una mezcla de ambos. La composición puede incorporar también dimetiléter o propano.

El documento D01 divulga fluidos para ser usados en sistemas de transferencia de calor, como son acondicionadores de aire, bombas de calor y similares. Los fluidos están formados por 69.9/3.1/27.0 y 70.8/2.2/27.0 % en peso de pentafluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano y 1,1-difluoroetano (página 8, tabla 5, fluido F1; tabla 6, fluido F2). Dichos fluidos pueden ser usados como sustitutos del clorodifluoroetano (página 3, líneas 5 y 6, líneas 28 y 29).

La invención definida en las reivindicaciones 1,2,4,6-8 y 13-15 de la solicitud carece de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01 (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D02 divulga fluidos refrigerantes que pueden ser usados como sustitutos del monoclorodifluorometano (página 1, línea 7 - página 4, líneas 12). Los fluidos están formados por un 15-70 % molar de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, un 30-85 % molar de pentafluoroetano y un 1-35 % molar de 1,1-difluoroetano (página 4, líneas 15-30). Las composiciones pueden llevar además hidrocarburos para mejorar la solubilidad (página 5, líneas 24-29).

Las características de las reivindicaciones 1,2,4,6-8 y 13-15 de la solicitud son conocidas del documento D02, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D03 divulga mezclas refrigerantes formadas por 70/10/20 y 75/5/20 % de pentafluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano y 1,1-difluoroetano (página 470, tabla 1, ejemplos 6 y 7).

La invención definida en las reivindicaciones 1,2,4 y 6-8 de la solicitud carece de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D03 (Art. 6.1 LP 11/1986).

Sin embargo, no se han encontrado en el estado de la técnica documentos que, solos o en combinación, divulguen o dirijan al experto en la materia hacia composiciones refrigerantes donde los componentes se encuentren en las proporciones definidas en las reivindicaciones 3,5 y 9-12 de la solicitud. Las distintas proporciones en las que se encuentran los agentes refrigerantes confieren a las composiciones una mejora en el factor GWP y un buen rendimiento térmico.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención definido en las reivindicaciones 3,5 y 9-12 de la solicitud, es nuevo y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).