

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 069**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2004 E 04810972 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 1682628**

54 Título: **Composiciones refrigerantes detectables y sus usos**

30 Prioridad:

13.11.2003 US 519790 P
09.11.2004 US 98453

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2013

73 Titular/es:

E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DELAWARE 19898, US

72 Inventor/es:

BIVENS, DONALD, BERNARD;
LECK, THOMAS, J.;
MCFARLAND, MACK;
MINOR, BARBARA, HAVILAND y
STEICHEN, JOHN, CARL

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 069 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

Composiciones refrigerantes detectables y sus usos.

Referencia(s) cruzada(s) a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud Provisional Estadounidense 60/519.790, presentada el 13 de noviembre de 2003.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones refrigerantes detectables que tienen trazadores que son útiles en sistemas de refrigeración por compresión. Los trazadores detectables permiten la detección de la composición en el caso de fugas.

10 Antecedentes de la invención

Algunos refrigerantes de compuestos hidrofluorocarbonados altamente fluorados, por ejemplo 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), desarrollados en la mitad de la década de 1980 y comercializados a principio de la década de 1990 para remplazar los refrigerantes de clorofluorocarbonos (CFC) que agotan la capa de ozono, están siendo sometidos a una presión regulatoria en aumento debido a su potencial de calentamiento global (abreviado generalmente como GWP por sus iniciales en inglés: global warming potential) y su supuesto impacto sobre el calentamiento global. Las soluciones de la industria de la refrigeración y el aire acondicionado incluyen el diseño de sistemas de refrigeración basados en hidrofluorocarbonos esencialmente sin fugas, así como la posible transición de refrigerantes de GWP elevado a otros de menor GWP, incluyendo algunos hidrofluorocarbonos (por ejemplo, 1,1-difluoroetano (HFC-152a)) e hidrocarburos así como compuestos tales como dióxido de carbono, amoníaco y dimetil éter. Estas nuevas soluciones están acompañadas por una preocupación con respecto a los diseños sin fugas, así como una preocupación sobre la inflamabilidad y la toxicidad de los refrigerantes de menor GWP. La industria necesita ser capaz de detectar y/o diferenciar de los gases de fondo, y opcionalmente cuantificar las fugas de refrigerante en la transición hacia refrigerantes con menor GWP, haciéndolo preferiblemente de forma precisa, reproducible y económicamente eficaz.

25 Por ejemplo, cuando la solución implica dióxido de carbono usado como refrigerante, la detección, la diferenciación de la concentración de dióxido de carbono (atmosférico) de fondo (que puede variar, por ejemplo en un espacio sellado, con la respiración de los ocupantes, la eficacia de la combustión y emisión del aparato de control, etc.) y la cuantificación de las fugas del dióxido de carbono refrigerante son problemas difíciles de resolver con los métodos y dispositivos actuales.

30 Además, cuando la solución implica 1,1-difluoroetano (HFC-152a) como fluido de trabajo en un sistema de aire acondicionado sellado de un vehículo, la detección, la diferenciación de la concentración del 1,1-difluoroetano de fondo (que puede estar presente separadamente debido al uso de HFC-152a como propulsor de aerosoles y agentes para la fabricación de espumas) y la cuantificación de las fugas del 1,1-difluoroetano refrigerante son problemas difíciles de resolver con los métodos y dispositivos actuales. Además, algunos detectores actuales son menos sensibles a los hidrocarburos y presentan mayor dificultad para detectar las fugas de HFC que las de compuestos que contienen cloro.

40 El documento JP-58-013687 describe un refrigerante de fluorocarbono que contiene amoníaco para facilitar la detección de fugas. El documento JP-8-245952 describe composiciones refrigerantes que contienen un odorizante que permiten una detección rápida de fugas. El documento EP 1013738 describe composiciones refrigerantes de CO₂ y un odorizante. El documento US 4.294.716 describe un refrigerante de CFC que contiene hasta 2% en peso de un componente de alerta desagradable permitiendo de este modo la detección de fugas.

El método de uso de las composiciones de la presente invención y el método para detectar las composiciones de la presente invención satisfacen las necesidades de la industria.

Breve resumen de la invención

45 En la presente memoria se describe un método para analizar al menos un componente gaseoso en una composición de refrigerante detectable como se ha definido anteriormente, comprendiendo dicho método: proporcionar una red de al menos dos materiales quimio/electro-activos, presentando cada material quimio/electro-activo una respuesta eléctrica característica, por exposición al componente gaseoso individual en dicho refrigerante, diferente de la de cualquier otro material quimio/electro-activo; exponer dicha red a dicha composición de refrigerante; determinar la respuesta eléctrica de cada material quimio/electro-activo por exposición de dicha red a dicho refrigerante; y analizar el componente gaseoso individual a partir de los valores de la respuesta eléctrica.

La composición de refrigerante detectable comprende un refrigerante elegido entre el grupo que consiste en hidrofluorocarbonos, hidroclofluorocarbonos, perfluorocarbonos, éteres de hidrofluorocarbono, éteres de

perfluorocarbono, hidrocarburos, dióxido de carbono, amoníaco y dimetil éter, y una cantidad eficaz de un trazador como se ha descrito anteriormente.

- 5 Se describe también un método para usar una composición refrigerante para detectar su presencia cuando dicho refrigerante es al menos un miembro elegido entre el grupo que consiste en hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, perfluorocarbonos, éteres de hidrofluorocarbono, éteres de perfluorocarbono, hidrocarburos, dióxido de carbono, amoníaco y dimetil éter, comprendiendo dicho método proporcionar un detector que tiene un medio de detección de un trazador como se ha definido anteriormente en la proximidad de dicha composición refrigerante.

Descripción detallada de la invención

- 10 La presente invención utiliza una composición refrigerante detectable que comprende al menos un refrigerante y una cantidad eficaz de un trazador, en la que dicho trazador es diferente de dicho refrigerante.

Se prefiere que el refrigerante de la presente invención tenga un punto de ebullición normal de aproximadamente 80°C o menos.

- 15 El refrigerante de la presente invención es al menos un refrigerante elegido entre el grupo que consiste en hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, perfluorocarbonos, éteres de hidrofluorocarbono, éteres de perfluorocarbono, hidrocarburos, dióxido de carbono, amoníaco y dimetil éter.

- 20 Los refrigerantes de hidrofluorocarbono representativos incluyen el fluorometano (HFC-41), difluorometano (HFC-32), trifluorometano (HFC-23), fluoroetano (HFC-161), 1,1-difluoroetano (HFC-135a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134) y 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125).

Los refrigerantes de hidroclorofluorocarbono representativos incluyen el clorodifluorometano (HCFC-22), 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124) y 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b).

- 25 Los refrigerantes de perfluorocarbono representativos incluyen el tetrafluorometano (PFC-14), hexafluoroetano (PFC-116), octafluoropropano (PFC-218) y decafluorobutano (PFC-31-10).

Los refrigerantes de éter de hidrofluorocarbono representativos incluyen el CF_3OCHF_2 (HFE-125), CF_3OCH_3 (HFE-143a), $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{F}$ (HFE-134a), $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ (HFC-134), ciclo-($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ -) (HFE-c216), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ (HFE-245cbEbg), $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ (HFE-236eaEbg), $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ (HFE-254cb2), $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ (HFE-7100) Y $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ (HFE-7200).

- 30 Los refrigerantes de éter de perfluorocarbono representativos incluyen CF_3OCF_3 , $\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_5$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_5$ y $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$.

Los refrigerantes hidrocarbonados representativos incluyen metano, etano, propano, ciclopropano, propileno, n-butano, ciclobutano, 2-metilpropano, metilciclopropano, n-pentano, ciclopentano, 2-metilbutano, metilciclobutano, 2,2-dimetilpropano y los isómeros de dimetilciclopropano.

- 35 Otro aspecto de la presente invención es en el que dicha composición refrigerante está en una vasija, teniendo dicha vasija en su exterior bien un medio móvil, transportable, portátil o bien un medio fijo para detectar dicho trazador en dicha combinación de refrigerante-trazador.

- 40 En la composición de la presente invención el trazador es al menos un miembro elegido entre el grupo que consiste en hidrofluorocarbono C_{1-5} , hidroclorofluorocarbono C_{1-2} , hidroclorocarbono C_{1-4} , fluoroéter C_{2-6} , hidrocarburo C_{1-5} , alcohol hidrocarbonado C_{1-3} , amina hidrocarbonada C_{1-3} , mercaptano hidrocarbonado C_{1-3} , éter hidrocarbonado C_{1-4} , cetona hidrocarbonada C_{3-4} , bromofluorocetona C_{3-4} , aldehído hidrocarbonado C_{2-4} , 1,1,1-trifluorotolueno, p-cloro-1,1,1-trifluorotolueno, dióxido de azufre, óxido de nitrógeno, etanolamina, amoníaco, yoduro de perfluorometilo y yoduro de perfluoroetilo.

- 45 Las composiciones de trazador de hidrofluorocarbono representativas de la presente invención incluyen fluorometano (HFC-41), difluorometano (HFC-32), trifluorometano (HFC-23), fluoroetano (HFC-161), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea) y 1,1,2,2,3,3,4-octafluorobutano (HFC-338pcc).

- 50 Las composiciones de trazador de hidroclorofluorocarbono representativas de la presente invención incluyen clorodifluorometano (HCFC-22), 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123), 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124) y 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b).

Las composiciones de trazador de hidroclorocarbono representativas de la presente invención incluyen el cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de etilo, trans-1,2-dicloroetileno, cloruro de 1-propilo y cloruro de 2-propilo.

Las composiciones de trazador de fluoroéter representativas de la presente invención incluyen CF_3OCHF_2 (HFE-125), CF_3OCH_3 (HFE-143a), $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{F}$ (HFE-134a), $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ (HFC-134), ciclo- $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ (HFE-c216), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ (HFE-245cbEbg), $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2\text{CF}_3$ (HFE-236eaEbg), $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ (HFE-7100) y $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ (HFE-7200).

5 Las composiciones de trazador hidrocarbonado representativas de la presente invención incluyen metano, etano, propano, ciclopropano, propileno, n-butano, ciclobutano, 2-metilpropano, metilciclopropano, n-pentano, ciclopentano, 2-metilbutano, metilciclobutano, 2,2-dimetilpropano y los isómeros del dimetilciclopropano.

Las composiciones de trazador de alcohol hidrocarbonado representativas de la presente invención incluyen metanol, etanol, 1-propanol y 2-propanol.

10 Las composiciones de trazador de amina hidrocarbonada representativas de la presente invención incluyen son metilamina o etilamina.

Una composición de trazador de mercaptano hidrocarbonado representativa de la presente invención es el etil mercaptano.

Las composiciones de trazador de éter hidrocarbonado representativas de la presente invención incluyen dimetil éter, etil metil éter y dietil éter.

15 Las composiciones de trazador de cetona hidrocarbonada representativas de la presente invención incluyen propanona y butanona.

Las composiciones de trazador de bromofluorocetona representativas de la presente invención se eligen entre el grupo que consiste en:

- 20 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CBrFCF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CBrF}_2$;
- $\text{CBrF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$;
- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CBr}(\text{CF}_3)_2$;
- $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- 25 $\text{CF}_3\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CBrFCF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CBrF}_2$;
- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CBr}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CBrFCF}_3$;
- 30 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CBrFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CBrF}_2$;
- $\text{CF}_3\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CBrFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CBrF}_2$;
- 35 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CBr}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CBrF}_2)\text{CF}_2\text{CF}_3$;
- 40 $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$;
- $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$;

CF₃CF₂CF₂C(O)CBr(CF₃)₂;
 (CF₃)₂CBrC(O)CF(CF₃)₂;
 CF₃CBrFCF₂C(O)CF(CF₃)₂;
 CHF₂CF₂C(O)CBr(CF₃)₂;
 5 (CF₃)₂CHC(O)CBr(CF₃)₂;
 CHF₂CF₂C(O)CBrFCF₃;
 (CF₃)₂CHC(O)CBrFCF₃;
 (CF₃)₂CHC(O)CBrF₂;
 CBrF₂CF₂C(O)CH(CF₃)₂;
 10 CBrF₂C(O)CF(CF₃)OCF₃;
 CBrF₂CF₂C(O)CF(CF₃)OCF₃;
 CBrF₂CF₂CF₂C(O)CF(CF₃)OCF₃;
 CBrF₂C(O)CF(CF₃)OC₂F₅;
 CBrF₂CF₂C(O)CF(CF₃)OC₂F₅;
 15 CBrF₂C(O)CF(CF₃)OCF₂C₂F₅;
 CBrF₂CF₂C(O)CF(CF₃)OCF₂C₂F₅;
 CBrF₂C(O)CF(CF₃)OCF(CF₃)₂;
 CBrF₂CF₂C(O)CF(CF₃)OCF(CF₃)₂;
 CF₃CBrFC(O)CF(CF₃)OCF(CF₃)₂;
 20 CF₃CBrFC(O)CF(CF₃)OCF₃;
 CF₃CBrFC(O)CF(CF₃)OC₂F₅;
 CF₃CBrFC(O)CF(CF₃)OCF₃;
 (CF₃)₂CBrC(O)CF(CF₃)OCF₃;
 CF₃CBrFC(O)CF(CF₃)OC₂F₅;
 25 (CF₃)₂CBrC(O)CF(CF₃)OC₂F₅;
 CF₃CBrFC(O)CF(CF₃)OCF₂C₂F₅;
 CF₃CBrFC(O)CF(CF₃)OCF(CF₃)₂;
 CBrF₂C(O)CF(OCF₂CHF₂)CF₃;
 CBrF₂C(O)CH(OCF₂CHF₂)CF₃;
 30 CBrF₂C(O)CF(OCH₃)CF₃;
 CBrF₂C(O)CF(CF₂OCH₃)CF₃;
 CCIF₂CFBrC(O)CF₂CF₃;
 CBrF₂CFCIC(O)CF₂CF₃;
 CCIF₂CFBrC(O)CF(CF₃)₂;
 35 CBrF₂CFCIC(O)CF(CF₃)₂;
 CCIF₂CFBrC(O)CF(CF₃)(C₂F₅);
 CBrF₂CFCIC(O)CF(CF₃)(C₂F₅);

- CCIF₂C(O)CBr(CF₃)₂;
 CCIF₂CF₂C(O)CBr(CF₃)₂;
 CF₃CCIFC(O)CBr(CF₃)₂;
 CCIF₂C(O)CBrFCF₃;
 5 CCIF₂CF₂(O)CCBrFCF₃;
 CF₃CCIFC(O)CBrFCF₃;
 CBrF₂C(O)CCl(CF₃)₂;
 CBrF₂CF₂C(O)CCl(CF₃)₂;
 CBrF₂C(O)CCIFCF₃; o
 10 CBrF₂CF₂C(O)CCIFCF₃.

Las composiciones de trazador de aldehído hidrocarbonado representativas de la presente invención son acetaldehído o propionaldehído.

Por cantidad eficaz de trazador se quiere decir una cantidad de al menos un componente trazador que cuando se combina con los refrigerantes de la presente invención darán lugar a una mezcla detectable de refrigerante-trazador.
 15 La cantidad eficaz de trazador es preferiblemente suficiente para permitir la detección precisa, reproducible y opcionalmente cuantificable de una fuga de refrigerante. Una cantidad eficaz de trazador es generalmente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5 por ciento en peso de trazador, y más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 por ciento en peso de trazador, con respecto al peso total de refrigerante y trazador.

20 El trazador de la presente invención tiene una presión de vapor (neta) a 25°C generalmente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 500 veces, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 veces, la presión de vapor (neta) a 25°C de dicho refrigerante. El trazador para un refrigerante dado se elige preferiblemente de forma que pueda ser detectado de forma precisa y reproducible en presencia de gases de fondo usando un medio apropiado para detectar dicho trazador.

25 Es aceptable si el refrigerante y el trazador forman una mezcla azeotrópica de bajo punto de ebullición (presión máxima) o una mezcla similar a un azeótropo. Se prefiere dicha mezcla en el caso en el que el refrigerante y una cantidad eficaz de trazador, en condiciones de presión y temperatura en las que una vasija que contenga dicha mezcla fugue, permita la detección precisa de una fuga de refrigerante mediante la detección del trazador. Los refrigerantes preferidos son los compuestos de GWP relativamente bajo: difluorometano (HFC-32), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), propano, ciclopropano, propileno, n-butano, 2-metilpropano, dióxido de carbono, amoníaco y dimetil éter. Los preferidos entre los trazadores incluyen amoníaco, óxido nítrico, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y dimetil éter. Si el refrigerante es 1,1-difluoroetano (HFC-152a), el trazador se elige preferiblemente entre al menos uno entre amoníaco, óxido nítrico o dimetil éter, y el medio de detección del trazador es preferiblemente un detector de red químico/electro-activo, un detector de descarga de corona, un detector electroquímico calentado o un detector de diodos calentado.
 30
 35

La presente invención se refiere a un método de utilización de la composición refrigerante de la presente invención para detectar su presencia cuando dicho refrigerante es al menos un miembro elegido entre el grupo que consiste en hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, perfluorocarbonos, éteres de hidrofluorocarbono, éteres de perfluorocarbono, hidrocarburos, dióxido de carbono, amoníaco y dimetil éter, comprendiendo dicho método proporcionar un detector que tiene un medio de detección de dicho trazador en la proximidad de dicha composición refrigerante.
 40

El método descrito en la presente memoria puede ser usado para detectar fugas en un sistema de refrigeración o de aire acondicionado por compresión de vapor o un sistema de bomba de calor. La detección se realiza mediante un medio de detección de dicho trazador, donde en ausencia del componente trazador no sería detectable o, en el mejor de los casos, difícil de detectar o detectable de forma poco fiable.
 45

En el método descrito en la presente memoria, el medio de detección de dicho trazador se elige entre el grupo que consiste en un detector de red químico/electro-activa, un detector de descarga de corona, un detector de diodos calentado, un detector electroquímico calentado, un detector por fotoionización, un detector de infrarrojos, un detector ultrasónico y un detector por captura de electrones.

50 La presente invención también se refiere a un método para analizar al menos un componente gaseoso en la composición refrigerante, detectable de la presente invención, comprendiendo dicho método: proporcionar una red de al menos dos materiales químico/electro-activos, presentando cada material químico/electro-activo una respuesta

eléctrica característica por exposición al componente gaseoso individual en dicho refrigerante diferente de la de cualquier otro material químico/electro-activo; exponer dicha red a dicha composición de refrigerante; determinar la respuesta eléctrica de cada material químico/electro-activo por exposición de dicha red a dicho refrigerante; y analizar el componente gaseoso individual a partir de los valores de la respuesta eléctrica.

5 El método descrito en la presente memoria puede comprender además opcionalmente determinar un valor para la temperatura de dicha composición refrigerante independientemente de la determinación de las respuestas eléctricas de los materiales químico/electro-activos; digitalizar, opcionalmente, las respuestas eléctricas y el valor de la temperatura de forma que permita el cálculo de un valor a partir de las respuestas eléctricas digitalizadas y del valor de la temperatura y, opcionalmente, analizar el componente gaseoso.

10 Detectores de red adecuados se describen en la solicitud de patente estadounidense N° 09/977.791, presentada el 15/10/01, publicada como US 2002-121.440 y en la solicitud de patente estadounidense N° 10/117.472, presentada el 5/4/02, publicada como US 2004-013.571.

Los medios representativos para detectar el trazador incluyen un detector de descarga de corona como se describe en las patentes estadounidenses N° US 6.333.632, US 4.609.875 y US 4.488.118.

15 Los medios representativos para detectar el trazador incluyen un detector de diodos calentado como se describe en la patente estadounidense N° 5.932.176.

Los medios representativos para detectar el trazador incluyen un sensor electroquímico calentado como se describe en la patente estadounidense N° 4.400.260.

20 Los medios representativos para detectar el trazador incluyen un detector por fotoionización como se describe en la patente estadounidense N° 5.393.979.

Los medios representativos para detectar el trazador incluyen un detector de ultrasonidos como se describe en la publicación de patente europea EP 0319133 A2.

Los medios representativos para detectar el trazador incluyen detectores de infrarrojos como se describe en las patentes estadounidenses N° 5.528.792 y US 6.373.056.

25 Los medios representativos para detectar el trazador incluyen además detectores de captura de electrones.

La presente invención se refiere a un método para detectar fugas de refrigerante de una vasija. Por vasija se entiende cualquier vasija sellada que contenga un refrigerante incluyendo, pero sin limitarse a ellas, balas a escala comercial y de laboratorio, tanques de ferrocarril y semirremolques, tuberías y dispositivos de refrigeración y aire acondicionado por comprensión de vapor y tuberías y contenedores de almacenamiento asociados que se pueden encontrar en instalaciones fijas (por ejemplo, aire acondicionado doméstico o comercial) o móviles (por ejemplo, automóvil, tren, barco, aeroplano).

30

Ejemplos

Ejemplo 1

35 Se prepararon composiciones de la presente invención en un contenedor adecuado. También se prepararon composiciones comparativas que no contenían composiciones con trazador. A continuación se dejó que fugaran en fase de vapor en presencia de un detector electroquímico calentado manual Ritchie Yellow Jacket® Accuprobe®. La escala de lectura digital fue de 0 (para la ausencia de detección) a 9 (para la detección máxima). Los resultados se muestran a continuación.

Composición	Lectura digital del detector
CO ₂	0
CO ₂ /trans-1,2-dicloroetileno al 0,05% en peso	8
CO ₂ /HCF-152a al 0,1% en peso	5

40 Los datos indican que la adición del trazador permite que el detector pueda detectar una fuga de CO₂ mientras que es incapaz de detectar la fuga si el trazador no está presente.

Ejemplo 2

Se prepararon composiciones de la presente invención en un contenedor adecuado. También se prepararon composiciones comparativas que no contenían composiciones con trazador. A continuación se dejó que fugaran en fase de vapor en presencia de un detector manual de fugas de halógeno por descarga de corona TIF Instruments

5650 y la lectura del detector se registró en función del número de luces rojas iluminadas. Los resultados se muestran a continuación.

Composición	Lectura del detector (número de luces rojas)
HFC-134a	2
HFC-134a0/trans-1,2-dicloroetileno al 0,05% en peso	4
CO ₂	2
CO ₂ /HCF-152a al 0,1% en peso	5

Los datos indican que la adición del trazador mejora la capacidad del detector pueda detectar una fuga de refrigerante de HFC-134a o de CO₂.

5 Ejemplo 3

Se prepararon composiciones de la presente invención en un contenedor adecuado. También se prepararon composiciones comparativas que no contenían composiciones con trazador. A continuación se dejó que fugaran en fase de vapor en presencia de un detector electroquímico calentado manual Ritchie Yellow Jacket® Accuprobe®. La escala de lectura digital fue de 0 para la ausencia de detección a 9 para la detección máxima. Los resultados se muestran a continuación.

10

Composición	Lectura digital del detector
HFC-152a	1
HFC-152a/trans-1,2-dicloroetileno al 0,03% en peso	4
HFC-152a/HCF-22 al 0,1% en peso	4

Los datos indican que la adición del trazador mejora la capacidad del detector para detectar una fuga de refrigerante de HFC-152a.

Ejemplo 4

Se prepararon composiciones de la presente invención en un contenedor adecuado. También se prepararon composiciones comparativas que no contenían composiciones con trazador. A continuación se dejó que fugaran en fase de vapor en presencia de un detector manual de fugas de halógeno por descarga de corona TIF Instruments 5650 y la lectura del detector se registró en función del número de luces rojas iluminadas. Los resultados se muestran a continuación.

15

Composición	Lectura del detector (número de luces rojas)
HFC-152a	0
HFC-152a/trans-1,2-dicloroetileno al 0,03% en peso	6
HFC-152a/HCF-22 al 0,1% en peso	6

Los datos indican que la adición del trazador permite que el detector pueda detectar la presencia de una fuga de HFC-152a, mientras que es incapaz de detectar la fuga si el trazador no está presente.

20

REIVINDICACIONES

1.- Un método para analizar al menos un componente gaseoso en una composición refrigerante detectable que comprende un refrigerante elegido entre el grupo que consiste en: hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, perfluorocarbonos, éteres de hidrofluorocarbono, éteres de perfluorocarbono, hidrocarburos, dióxido de carbono, amoníaco y dimetil éter,

5

y un trazador elegido entre el grupo que consiste en:

hidrofluorocarbono C₁₋₅,

hidroclorofluorocarbono C₁₋₂,

hidroclorocarbono C₁₋₄,

10

fluoroéter C₂₋₆,

alcohol hidrocarbonado C₁₋₃,

amina hidrocarbonada C₁₋₃,

mercaptano hidrocarbonado C₁₋₃,

éter hidrocarbonado C₁₋₄,

15

cetona hidrocarbonada C₃₋₄,

bromofluorocetona C₃₋₄,

aldehído hidrocarbonado C₂₋₄,

1,1,1-trifluorotolueno,

p-cloro-1,1,1-trifluorotolueno,

20

etanolamina,

amoníaco,

yoduro de perfluorometilo o

yoduro de perfluoroetilo,

comprendiendo dicho método:

25

(a) proporcionar una red de al menos dos materiales químio/electro-activos, presentando cada material químio/electro-activo una respuesta eléctrica característica, por exposición al componente gaseoso individual en dicha composición refrigerante, diferente de la de cualquier otro material químio/electro-activo;

(b) exponer dicha red a dicha composición refrigerante;

30

(c) determinar la respuesta eléctrica de cada material químio/electro-activo por exposición de dicha red a dicha composición refrigerante; y

(d) analizar el componente gaseoso individual a partir de los valores de la respuesta eléctrica.

2.- El método según la reivindicación 1 en el que dicho refrigerante es:

un refrigerante de hidrofluorocarbono elegido entre:

fluorometano (HFC-41),

35

difluorometano (HFC-32),

trifluorometano (HFC-23),

fluoroetano (HFC-161),

1,1-difluoroetano (HFC-152a),

1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a),

1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a),
 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), o
 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125);

un refrigerante de hidroc fluorocarbono elegido entre:

- 5 clorodifluorometano (HCFC-22),
 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123),
 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), o
 1-cloro-1,1,-difluoroetano (HCFC-142b);

un refrigerante de perfluorocarbono elegido entre:

- 10 tetrafluorometano (PFC-14),
 hexafluoroetano (PFC-116),
 octafluoropropano (PFC-218), o
 decafluorobutano (PFC-31-10);

un refrigerante de éter de hidrof luorocarbono elegido entre:

- 15 CF₃OCHF₂ (HFE-125),
 CF₃OCH₃ (HFE-143a),
 CF₃OCH₂F (HFE-134a),
 CHF₂OCHF₂ (HFC-134),
 ciclo-(CF₂CF₂CF₂O-) (HFE-c216),
 20 CF₃CF₂OCH₃ (HFE-245cbEbg),
 CHF₂OCHF₂CF₃ (HFE-236eaEbg),
 CHF₂CF₂OCH₃ (HFE-254cb2),
 C₄F₉OCH₃ (HFE-7100), o
 C₄F₉OC₂H₅ (HFE-7200);

- 25 un refrigerante de éter de perfluorocarbono elegido entre:

CF₃OCF₃, CF₃OC₂F₅ o C₂F₅OC₂F₅ o CF₃OCF(CF₃)CF(CF₃)OCF₃; o

un refrigerante hidrocarbonado elegido entre metano, etano, propano, ciclopropano, propileno, n-butano, ciclobutano, 2-metilpropano, metilciclopropano, n-pentano, ciclopentano, 2-metilbutano, metilciclobutano, 2,2-dimetilpropano o los isómeros del dimetilciclopropano.

- 30 3.- El método según la reivindicación 1, comprendiendo dicho método además:

opcionalmente, determinar un valor para la temperatura de dicha composición refrigerante independientemente de la determinación de las respuestas eléctricas de los materiales químio/electro-activos; y

opcionalmente, digitalizar las respuestas eléctricas y el valor de la temperatura de forma que permita el cálculo de un valor a partir de las respuestas eléctricas digitalizadas y del valor de la temperatura y, opcionalmente,

- 35 analizar el componente gaseoso.

- 4.- El método según la reivindicación 1, en el que dicho trazador es al menos uno de:

un hidrof luorocarbono elegido entre:

fluorometano (HFC-41),

- difluorometano (HFC-32),
 trifluorometano (HFC-23),
 fluoroetano (HFC-161),
 1,1-difluoroetano (HFC-152a),
 5 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a),
 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a),
 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134),
 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125),
 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa),
 10 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), o
 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutano (HFC-338pcc);
 un hidroc fluorocarbono C_{1,2} elegido entre:
 clorodifluorometano (HCFC-22),
 2-cloro-1,1,1-trifluoroetano (HCFC-123),
 15 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), o
 1-cloro-1,1,-difluoroetano (HCFC-142b);
 un hidroc fluorocarbono elegido entre trans-1,2-dicloroetileno, cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de etilo, cloruro de 1-propilo o cloruro de 2-propilo;
 un fluoroéter C₂₋₆ elegido entre:
 20 CF₃OCHF₂ (HFE-125),
 CF₃OCH₃ (HFE-143a),
 CF₃OCH₂F (HFE-134a),
 CHF₂OCHF₂ (HFC-134),
 ciclo-(CF₂CF₂CF₂O-) (HFE-c216),
 25 CF₃CF₂OCH₃ (HFE-245cbEbg),
 CHF₂OCHF₂CF₃ (HFE-236eaEbg),
 C₄F₉OCH₃ (HFE-7100), o
 C₄F₉OC₂H₅ (HFE-7200);
 un alcohol hidrocarbonado elegido entre metanol, etanol, 1-propanol o 2-propanol;
 30 una amina hidrocarbonada elegida entre metilamina o etilamina;
 un mercaptano hidrocarbonado elegido entre etil mercaptano;
 un éter hidrocarbonado C₁₋₄ elegido entre dimetil éter, etil metil éter o dietil éter;
 una cetona hidrocarbonada elegida entre propanona o butanona;
 una bromofluorocetona C₃₋₄ elegida entre:
 35 CF₃C(O)CBrFCF₂CF₃;
 CF₃C(O)CF₂CF₂CBrF₂;
 CBrF₂C(O)CF(CF₃)₂;

$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CBr}(\text{CF}_3)_2$;
 $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
5 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CBrFCF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CBrF}_2$;
 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CBr}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CBrFCF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CBrFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
10 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CBrF}_2$;
 $\text{CF}_3\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CBrFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CBrF}_2$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$;
15 $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CBr}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CBrF}_2)\text{CF}_2\text{CF}_3$;
 $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$;
20 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CBrFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$;
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CBr}(\text{CF}_3)_2$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CBrC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$;
 $\text{CF}_3\text{CBrFCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$;
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CBr}(\text{CF}_3)_2$;
25 $(\text{CF}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CBr}(\text{CF}_3)_2$;
 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CBrFCF}_3$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CBrFCF}_3$;
 $(\text{CF}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CBrF}_2$;
 $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CF}_3)_2$;
30 $\text{CBrF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$;
 $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$;
 $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_3$;
 $\text{CBrF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$;
 $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$;
35 $\text{CBrF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
 $\text{CBrF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$;
 $\text{CBrF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$;

- CBrF2CF2C(O)CF(CF3)OCF(CF3)2;
CF3CBrFC(O)CF(CF3)OCF(CF3)2;
CF3CBrFC(O)CF(CF3)OCF3;
CF3CBrFC(O)CF(CF3)OC2F5;
5 CF3CBrFC(O)CF(CF3)OCF3;
(CF3)2CBrC(O)CF(CF3)OCF3;
CF3CBrFC(O)CF(CF3)OC2F5;
(CF3)2CBrC(O)CF(CF3)OC2F5;
CF3CBrFC(O)CF(CF3)OCF2C2F5;
10 CF3CBrFC(O)CF(CF3)OCF(CF3)2;
CBrF2C(O)CF(OCF2CHF2)CF3;
CBrF2C(O)CH(OCF2CHF2)CF3;
CBrF2C(O)CF(OCH3)CF3;
CBrF2C(O)CF(CF2OCH3)CF3;
15 CCIF2CFBrC(O)CF2CF3;
CBrF2CFCIC(O)CF2CF3;
CCIF2CFBrC(O)CF(CF3)2;
CBrF3CFCIC(O)CF(CF3)2;
CCIF2CFBrC(O)CF(CF3)(C2F5);
20 CBrF2CFCIC(O)CF(CF3)(C2F5);
CCIF2C(O)CBr(CF3)2;
CCIF2CF2C(O)CBr(CF3)2;
CF3CCIFC(O)CBr(CF3)2;
CCIF2C(O)CBrFCF3;
25 CCIF2CF2(O)CCBrFCF3;
CF3CCIFC(O)CBrFCF3;
CBrF2C(O)CCl(CF3)2;
CBrF2CF2C(O)CCl(CF3)2;
CBrF2C(O)CCIFCF3; o
30 CBrF2CF2C(O)CCIFCF3

o

un aldehído hidrocarbonado C₂₋₄ elegido entre acetaldehído o propionaldehído.

- 5.- Un método de utilización de una composición refrigerante para detectar su presencia en la que dicho refrigerante es al menos un miembro elegido entre el grupo que consiste en: hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, perfluorocarbonos, éteres de hidrofluorocarbono, éteres de perfluorocarbono, hidrocarburos, dióxido de carbono, amoníaco y dimetil éter, comprendiendo dicho método proporcionar un detector que tiene un medio de detección de un trazador en la proximidad de dicha composición refrigerante,

35 eligiéndose dicho trazador entre el grupo que consiste en:

- hidrofluorocarbono C₁₋₅,
- hidroclorofluorocarbono C₁₋₂,
- hidroclorocarbono C₁₋₄,
- fluoroéter C₂₋₆,
- 5 alcohol hidrocarbonado C₁₋₃,
- amina hidrocarbonada C₁₋₃,
- mercaptano hidrocarbonado C₁₋₃,
- éter hidrocarbonado C₁₋₄,
- cetona hidrocarbonada C₃₋₄,
- 10 bromofluorocetona C₃₋₄,
- aldehído hidrocarbonado C₂₋₄,
- 1,1,1-trifluorotolueno,
- p-cloro-1,1,1-trifluorotolueno,
- etanolamina,
- 15 amoniaco,
- yoduro de perfluorometilo o
- yoduro de perfluoroetilo,

20 en el que dicho medio de detección de dicho trazador comprende un detector de red químico/electro-activo, detector de descarga de corona, detector de diodos calentado, detector electroquímico calentado, detector de fotoionización, detector de infrarrojos, detector de ultrasonidos o un detector de captura de electrones.

6.- El método según la reivindicación 5, en el que dicho medio de detección de dicho trazador comprende un detector de descarga de corona o un detector electroquímico calentado.