

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 253**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2004 E 04810973 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 1685210**

54 Título: **Composiciones y métodos para reducir el riesgo de incendio de los refrigerantes inflamables**

30 Prioridad:

13.11.2003 US 519689 P
12.11.2004 US 987250

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2013

73 Titular/es:

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US

72 Inventor/es:

LECK, THOMAS J.;
HAMMEL, HOWARD S. y
TUCKER, NANCY LYNN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 424 253 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 y métodos para reducir el riesgo de incendio de los refrigerantes inflamables

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a unas composiciones refrigerantes que comprenden agentes reductores del riesgo de incendio. Las composiciones de la presente invención son sustitutivos adecuados para las composiciones refrigerantes no inflamables, incluidos los refrigerantes utilizados en los sistemas de aire acondicionado de automóviles.

Antecedentes de la invención

10 Los refrigerantes hidrofluorocarbonados (HFC) han llegado a ser ampliamente utilizados en aparatos de refrigeración y aire acondicionado en todo el mundo. Los HFC llegaron a ser los refrigerantes clorofluorocarbonados elegidos con preferencia, y actualmente los hidroclorofluorocarbonos se han eliminado progresivamente debido a su efecto perjudicial sobre la capa de ozono. Los refrigerantes HFC se desarrollaron como sustitutivos intermedios, pero se ha averiguado que algunos tienen un alto potencial de calentamiento global (PCG). Por esa razón, se están adoptando nuevas regulaciones relacionadas con el PCG que requieren que la industria cambie a refrigerantes alternativos con un PCG aceptable.

15 En lugar de los refrigerantes de alto PCG, se han utilizado o se han propuesto para su uso varios tipos de moléculas. Muchos refrigerantes alternativos de bajo PCG tienen problemas relacionados con la toxicidad o la inflamabilidad. En muchas regiones del mundo, la industria ha evitado el uso de refrigerantes inflamables debido a factores de seguridad, en particular con respecto a productos de consumo utilizados en el hogar y los automóviles.

20 El objeto de la presente invención es identificar unos medios por los cuales se puedan utilizar refrigerantes inflamables como sustitutivos de los refrigerantes de mayor potencial de calentamiento global actualmente en uso. Si se utilizan los refrigerantes inflamables actualmente disponibles en lugar de los refrigerantes existentes, el coste de esta conversión se puede minimizar, lo que en última instancia supondrá un ahorro para el consumidor.

25 Muchas de las mezclas de refrigerantes que se venden para sustituir a los CFC o HCFC se han formulado para que no sean inflamables. Pero, a menudo, el componente no inflamable de la mezcla es el que más contribuye al PCG de la mezcla. El mayor número de átomos de flúor en la molécula reduce la inflamabilidad, pero también aumenta el PCG. Los HFC más inflamables tienen un menor número de átomos de flúor (y, por lo tanto, menor PCG), pero el aumento correspondiente del número de átomos de hidrógeno produce un compuesto inflamable.

30 La técnica describe muchas composiciones que se considera que tienen una utilidad particular en la industria de la refrigeración y el aire acondicionado debido a su naturaleza no inflamable. Muchas de estas composiciones se hace que no sean inflamables por medio de la dilución del componente inflamable con un refrigerante no inflamable conocido.

35 La solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2003/0178597 describe unas composiciones de isobutano y HFC-152a que comprenden dióxido de carbono o CF_3I , como aditivo. Las patentes de EE.UU. 6.423.673 y 6.300.378 describen, respectivamente, unos agentes reductores del riesgo de incendio de cetonas fluoradas y halocarbonos que contienen bromo. La patente de EE.UU. 5.360.566 enseña que el dióxido de carbono puede cumplir una función dual como refrigerante y retardante de la llama.

40 La patente DE-19814238 describe unos fluidos operativos para frigoríficos a base de hidrocarburos fluorados, fluidos que contienen fosfatos orgánicos, mientras que la patente de EE.UU. 5.464.550 describe una composición de aceite frigorífico para un refrigerante de fluoroalcano, composición que contiene aditivos de éster de fosfato.

45 La presente invención aborda la inflamabilidad de la totalidad de la composición refrigerante. Con frecuencia, el lubricante, que es necesario en la mayoría de los sistemas de refrigeración por compresión de vapor o de aire acondicionado, es combustible. La presente invención aborda este problema proporcionando composiciones que han reducido su inflamabilidad global, en comparación con las composiciones disponibles en la actualidad, al considerar tanto el refrigerante como las composiciones de refrigerante/lubricante.

Breve compendio de la invención

La presente invención se refiere a una composición que comprende: al menos un refrigerante inflamable y al menos un agente reductor del riesgo de incendio. La composición también puede comprender un lubricante adecuado para su uso con un aparato de refrigeración o aire acondicionado.

50 También se describe aquí un método para reducir el riesgo de incendio en, o en la proximidad de, un aparato de refrigeración o aire acondicionado, comprendiendo dicho método: introducir la combinación de la invención en el aparato de refrigeración o aire acondicionado.

También se describe aquí un método de utilización de un refrigerante inflamable en un aparato de refrigeración o aire acondicionado, comprendiendo dicho método: combinar dicho refrigerante inflamable adecuado para su uso en el aparato de refrigeración o aire acondicionado con un agente reductor del riesgo de incendio.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se refiere a unas composiciones y a unos métodos que son útiles para reducir el riesgo de incendio en las composiciones refrigerantes, en los sistemas de refrigeración y/o de aire acondicionado, o en la proximidad de tales sistemas. Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden unos compuestos que, cuando se mezclan con el aire, se puede demostrar que propagan la llama bajo unas condiciones específicas de temperatura, presión y composición. Los refrigerantes inflamables se pueden identificar mediante ensayo bajo las condiciones especificadas por la norma 34-2001 de la ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, Inc.) y bajo la norma ASTM (American Society of Testing and Materials) E681-85, excepto que la fuente de ignición es una cabeza de encendido de cocina activada eléctricamente. Tales ensayos de inflamabilidad se llevaron a cabo con el refrigerante a 101 kPa (14,7 psia) y 21°C (70°F), a varias concentraciones en aire, con el fin de determinar el límite inferior de inflamabilidad (LII) y el límite superior de inflamabilidad (LSI) del compuesto de ensayo en aire.

En términos prácticos, un refrigerante se puede clasificar como inflamable si puede dar lugar a un incendio al fugarse de un aparato de refrigeración o aire acondicionado y ponerse en contacto con una fuente de ignición. Durante una fuga tal, las composiciones de la presente invención tienen una probabilidad menor de provocar un incendio.

20 Los refrigerantes inflamables de la presente invención son los hidrofluorocarburos (HFC), los éteres fluorados, los éteres de hidrocarburos, los hidrocarburos, el amoníaco y sus mezclas. Los refrigerantes HFC representativos incluyen, pero no se limitan a ellos: el difluorometano (HFC-32), fluorometano (HFC-41), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), fluoroetano (HFC-161), 1,1,1-trifluoropropano (HFC-263fb) y sus mezclas. Los refrigerantes HFC son productos comerciales disponibles en varias fuentes, tales como E.I. du Pont de Nemours & Co. (DuPont) Wilmington, DE, 19898, EE.UU., o están disponibles en compañías de síntesis química personalizada tales como PCR Inc., PO Box 1466, Gainesville, Florida, 32602, EE.UU., y adicionalmente en procesos sintéticos descritos en la técnica, tales como en The Journal of Fluorine Chemistry, o en Chemistry of Organic Fluorine Compounds, editados por Milos Hudlicky y publicados por The MacMillan Company, Nueva York, NY, 1962.

30 Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden, además, éteres fluorados, compuestos similares a los hidrofluorocarburos que también contienen al menos el átomo de oxígeno del grupo éter. Un refrigerante de éter fluorado representativo incluye, pero no se limita a él, el $C_4F_9OC_2H_5$ (3M™, St. Paul, Minnesota).

Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden, además, refrigerantes hidrocarbonados. Los refrigerantes hidrocarbonados representativos incluyen, pero no se limitan a ellos, el propano, propileno, ciclopropano, n-butano, isobutano y n-pentano. Los refrigerantes hidrocarbonados están fácilmente disponibles en múltiples fuentes comerciales.

35 Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden, además, éteres de hidrocarburos, tales como el dimetiléter (DME), comercializado por DuPont, Wilmington, Delaware

40 Los refrigerantes inflamables de la presente invención comprenden, además, amoníaco (NH_3), que está fácilmente disponible en múltiples fuentes comerciales.

Los refrigerantes inflamables de la presente invención pueden comprender, además, mezclas de más de un refrigerante, tales como una mezcla de dos refrigerantes inflamables (por ejemplo, dos HFC o un HFC y un hidrocarburo) o una mezcla que comprende un refrigerante inflamable y un refrigerante no inflamable, de tal modo que la mezcla global aún se considera un refrigerante inflamable.

45 Los ejemplos de refrigerantes no inflamables que se pueden combinar con otros refrigerantes de la presente invención incluyen el R-134a, R-23, R125, R-236fa, R-245fa, y las mezclas de HCFC-22/HFC-152a/HCFC-124 (conocidas por las designaciones de la ASHRAE, R-401A, R-401B y R-401C), HFC-125/HFC-143a/HFC-134a (conocidas por la designación de la ASHRAE, R-404A), HFC-32/HFC-125/HFC-134a (conocidas por las designaciones de la ASHRAE, R-407A, R-407B, y R-407C), HCFC-22/HFC-143a/HFC-125 (conocidas por la designación de la ASHRAE, R-408A), HCFC-22/HCFC-124/HCFC-142b (conocidas por la designación de la ASHRAE: R-409A), HFC-32/HFC-125 (R-410A) y HFC-125/HFC-143a (conocidas por la designación de la ASHRAE: R-507), y dióxido de carbono.

55 Los ejemplos de mezclas de más de un refrigerante inflamable incluyen las mezclas de propano/isobutano; HFC-152a/isobutano, R32/propano; R32/isobutano; HFC-32/amoníaco, HFC-125/amoníaco y HFC-32/HFC-125/amoníaco, y las mezclas de HFC/dióxido de carbono tales como la de HFC-152a/ CO_2 .

- Por agente reductor del riesgo de incendio se indica un aditivo que tras su adición a un refrigerante inflamable, o a una composición refrigerante inflamable/lubricante, reduce la inflamabilidad de la composición según se determina y se define mediante los métodos y las normas descritos anteriormente en la presente memoria. En un sentido práctico, una preocupación importante cuando se considera la inflamabilidad es el refrigerante que se puede fugar de un acondicionador de aire o de un sistema de refrigeración. En el caso de producirse una fuga en un sistema de refrigeración, se puede liberar del sistema el refrigerante y, potencialmente, una pequeña cantidad del lubricante. Si este material fugado se pone en contacto con una fuente de ignición, se puede producir un incendio. En caso de fuga, los agentes reductores del riesgo de incendio de la presente invención reducen la probabilidad de incendio y/o el grado del riesgo de incendio mediante la reducción de la temperatura, o del tamaño, de cualquier llama producida.
- Los agentes reductores del riesgo de incendio de la presente invención son sales (boratos, carbonatos, bicarbonatos, nitratos, hidróxidos, óxidos, molibdatos, bromuros, bromatos, cloratos, cloruros, o yoduros), o sus mezclas.
- Los agentes reductores del riesgo de incendio representativos de sales de este tipo incluyen, pero no se limitan a ellos: el carbonato de potasio (K_2CO_3), carbonato de hierro (II) ($FeCO_3$), carbonato de sodio (Na_2CO_3), carbonato de amonio ($(NH_4)_2CO_3$), bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$), bicarbonato de potasio ($KHCO_3$), nitrato de potasio (KNO_3), cloruro de sodio ($NaCl$), cloruro de potasio (KCl), cloruro de cobalto ($CoCl_2$), cloruro de rubidio ($RbCl$), cloruro de titanio ($TiCl_4$), bromuro de sodio ($NaBr$), bromuro de potasio (KBr), bromuro de rubidio ($RbBr$), yoduro de potasio (KI), yoduro de rubidio (RbI), hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$), borato de cinc ($3ZnO:2B_2O_3$), óxido de zinc (ZnO), molibdato de zinc ($ZnMoO_4$), molibdato de calcio ($CaMoO_4$), óxidos de cobre (Cu_2O y CuO) y óxidos de antimonio, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, el trióxido de antimonio (Sb_2O_3) y el pentóxido de antimonio (Sb_2O_5), y otros. Tales sales están disponibles en muchos proveedores de productos químicos, tales como Aldrich, Milwaukee, Wisconsin.
- La concentración del agente reductor del riesgo de incendio en las composiciones de la presente invención varía dependiendo del refrigerante inflamable, el agente reductor del riesgo de incendio y el lubricante empleados. La concentración del agente reductor del riesgo de incendio en cualquiera de las composiciones de la presente invención puede ser la suficiente para reducir la inflamabilidad a un nivel aceptable o para eliminar por completo la inflamabilidad de dicha composición. La concentración del agente reductor del riesgo de incendio con respecto al refrigerante inflamable puede ser de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso del refrigerante inflamable. En las composiciones de lubricante y agente de reducción del riesgo de incendio, la concentración del agente reductor del riesgo de incendio puede ser de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 99 por ciento en peso del lubricante. En las composiciones que comprenden un refrigerante inflamable, un agente reductor del riesgo de incendio y un lubricante, la concentración del agente reductor del riesgo de incendio puede ser de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso con respecto a la composición total.
- Las composiciones de la presente invención que incorporan componentes líquidos se pueden preparar mediante cualquier método conveniente para combinar la cantidad deseada de los componentes individuales. Un método preferido es pesar las cantidades deseadas de los componentes y, posteriormente, combinar los componentes en un recipiente apropiado. Si se desea, se puede utilizar agitación. El agente reductor del riesgo de incendio se carga en un cilindro, al que se añade bajo presión el refrigerante licuado (bajo presión). Opcionalmente, se deja que el cilindro "ruede" para conseguir la mezclado del agente reductor del riesgo de incendio con el refrigerante inflamable. Otras técnicas de mezclado incluyen el volteo, o el empleo de un rodillo, un mezclador de pintura, o cualquier dispositivo adecuado que consiga la mezclado de los componentes.
- Los agentes reductores del riesgo de incendio de la presente invención pueden formar una solución o una emulsión en el refrigerante inflamable o en el lubricante, o pueden estar presentes en forma de dispersión sólida en dicho refrigerante inflamable o en dicho lubricante. Las partículas en fase sólida del agente reductor del riesgo de incendio pueden tener un tamaño medio de partículas de aproximadamente 10 micrómetros o menos. Alternativamente, las partículas pueden tener un tamaño medio de partículas de aproximadamente 500 nanómetros o menos, o las partículas pueden ser nanopartículas con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 100 nanómetros o menos. Se prefiere que una dispersión tal contenga partículas sólidas de tamaño nanométrico.
- Las dispersiones sólidas del agente reductor del riesgo de incendio en un refrigerante y/o un lubricante se pueden preparar combinando el agente reductor del riesgo de incendio con el refrigerante o el lubricante y, opcionalmente, un dispersante. Dependiendo del agente reductor del riesgo de incendio, el refrigerante y/o el lubricante utilizados, puede ser apropiado combinar primero el dispersante con el refrigerante o el lubricante y, posteriormente, añadir a la combinación el agente reductor del riesgo de incendio. La combinación se puede moler para reducir el tamaño de las partículas y producir una dispersión más uniforme, haciendo uso opcionalmente de unos medios de trituración.
- Los dispositivos de molienda de la presente invención incluyen cualquier dispositivo o método que consiga la reducción del tamaño de partículas a través de un proceso de trituración, utilizando opcionalmente unos medios de trituración. El dispositivo de molienda puede ser cualquiera que utilice una moledora, un molino de bolas con tamboreación, un molino de bolas vibratorio, un molino de bolas planetario, un molino de cuentas, un molino de medios horizontales, un molino de medios verticales, un molino de medios anulares, un rotor-estator o un molino de

chorro de alta presión, tal como un Microfluidizer® (Microfluidics™, Newton, MA). Los dispositivos de molienda preferidos para moler los agentes reductores del riesgo de incendio en fase sólida, en un lubricante, son los molinos de bolas, los molinos de cuentas o los molinos de medios. Para moler los agentes reductores del riesgo de incendio en fase sólida, en los refrigerantes inflamables, el dispositivo de molienda requiere una modificación para presión alta debido a la presión de los refrigerantes gaseosos comprimidos. El dispositivo de molienda preferido para las composiciones que contienen un refrigerante inflamable es un molino de medios de alta presión, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2005/0001079.

En el caso de los agentes reductores del riesgo de incendio en fase sólida sensibles al aire o al agua, la molienda de la presente invención puede implicar evacuar los gases procedentes del dispositivo de molienda, antes de la adición del hidrofluorocarburo al dispositivo de molienda, y/o purgar el dispositivo de molienda con un gas inerte, antes de la adición del hidrofluorocarburo a dicho dispositivo de molienda.

La etapa de molienda de la presente invención utiliza opcionalmente unos medios de trituración, que se añaden al dispositivo de molienda antes de la molienda. Generalmente, los medios de trituración están compuestos por cualquier material de una dureza y rigidez mayores que las partículas a ser molidas. Los medios de trituración pueden estar compuestos por casi cualquier material duro y resistente, incluyendo, por ejemplo, materiales cerámicos, tales como la circonita; resinas de nylon y polímeros; metales, y una variedad de sustancias de origen natural, tales como la arena, la sílice o la quitina obtenida a partir de conchas de cangrejo. Además, los medios de trituración pueden, o bien constar enteramente de un único material que sea resistente y elástico, o bien, como alternativa, estar compuestos de más de un material, es decir, estar compuestos de una parte nuclear que tiene adherido a ella un revestimiento de un material resistente y elástico. Adicionalmente, los medios de trituración pueden estar compuestos de mezclas de cualesquiera materiales que sean adecuados para triturar. Se puede utilizar cualquier tamaño de medios de trituración que sea adecuado para conseguir el tamaño de partículas deseado. Sin embargo, en muchas aplicaciones el intervalo de tamaños preferido para los medios de trituración es el intervalo de aproximadamente 15 milímetros a aproximadamente 200 micrómetros, para una molienda de medios continua con retención de medios en el molino. Comúnmente, se utilizan unos medios en gran parte esféricos (es decir, cercanos a esferas perfectas), aunque se conoce el uso de medios en gran parte cúbicos (es decir, cercanos a cubos perfectos). Comúnmente, las relaciones de aspecto de los medios (relación de altura a anchura) son de cerca de aproximadamente 1, y rara vez son superiores a aproximadamente 10. Para la molienda de medios discontinua (en molidoras) o la molienda con circulación, en la que se hace circular la suspensión y los medios de trituración, se pueden utilizar a menudo unos medios de trituración no esféricos más pequeños.

Los dispersantes opcionales de la presente invención pueden ser catiónicos, anfóteros, iniónicos o aniónicos. El dispersante utilizado en una composición de la presente invención depende de la naturaleza química de los diferentes componentes de la composición.

Los dispersantes útiles para preparar una dispersión de un agente reductor del riesgo de incendio en un lubricante pueden ser cualquier dispersante aniónico o iniónico, o las combinaciones de los mismos, que se sabe que producen composiciones en forma de dispersión no sedimentable cuando se combinan con aceites sintéticos y partículas muy pequeñas de la presente invención. También se pueden utilizar dispersantes que muestran algo del carácter de los dispersantes iónicos o aniónicos, tales como los dispersantes anfóteros. Se puede utilizar cualquier dispersante polímero o no polímero. Se prefieren las combinaciones de dispersantes polímeros y no polímeros.

Generalmente, los dispersantes no polímeros son moléculas con dos funcionalidades, una de las cuales actúa para fijar el dispersante a la partícula, mientras que la otra mantiene la compatibilidad con el líquido. Generalmente, tienen pesos moleculares menores que 1.000. Algunos dispersantes no polímeros tienen múltiples segmentos o grupos idénticos, pero en estas moléculas no se repiten los segmentos regularmente (tal como en los polímeros) y generalmente son moléculas más pequeñas (peso molecular menor que 1.000).

Generalmente, en los dispersantes iniónicos y los dispersantes aniónicos existe una funcionalidad hidrófoba y una funcionalidad hidrófila. Los ejemplos típicos de segmentos hidrófobos incluyen los grupos alquilo, arilo, alcarilo, siloxano, polisiloxano, éter fluorado y alquilo fluorado. En los dispersantes aniónicos, el grupo hidrófilo tiene carácter aniónico. Los ejemplos de estos segmentos incluyen, pero no se limitan a ellos: los carboxilatos, sulfonatos, sulfatos, fosfatos, fosfonatos, sales cuaternarias y óxidos de amina. Otros grupos hidrófilos incluidos en los dispersantes iniónicos incluyen, pero no se limitan a ellos: los etoxilatos o alcoxilatos y los hidroxilatos, incluidos los sacáridos.

Los ejemplos de dispersantes iniónicos que se pueden utilizar incluyen los ácidos grasos y las amidas de ácidos grasos polihidroxílicos de N-alquilo de C10-C18, los etoxilatos de alquilo de C12-C18 (tensioactivos del tipo "AE"), los éteres de glicerol de C10-C18, los alcoxi-carboxilatos de alquilo de C10-C18, los poliglicósidos de alquilo de C10-C18, y los alcoxilatos de alquil-fenol de C6-C12. Estos materiales están disponibles comercialmente en varias fuentes. Por ejemplo, la serie Triton "X", tal como el X-45, X-100, X-114 y X-102 de Rohm and Haas, son ejemplos de alcoxilatos de alquil-fenol de diversas estructuras.

Los ejemplos de dispersantes aniónicos que se pueden utilizar incluyen los alcano-sulfonatos primarios o secundarios de C8-C22, ácidos policarboxílicos sulfonados, alquil-gliceril-sulfonatos, sulfatos de alquil-fenol-etileno, alquil-fosfatos y sulfosuccinatos. Los dispersantes aniónicos de la presente invención están disponibles

comercialmente. Los dispersantes de sulfosuccinatos representativos son Aerosol OT, (Cytec, West Paterson, NJ.), Anionyx 12s (Stepan, Northfield, IL), Mackanate DOS-100 (McIntyre, University Park, IL) y Monawet MB-100 (Uniqema, New Castle, DE).

5 Los dispersantes polímeros tienen segmentos repetitivos de los que al menos alguno de ellos contiene una funcionalidad para fijar el dispersante a la superficie, y generalmente tienen pesos moleculares superiores a aproximadamente 1.000. Pueden ser homopolímeros, donde todos los segmentos son iguales, o co-polímeros, donde hay múltiples tipos de segmentos.

10 Generalmente, en los dispersantes polímeros iniónicos hay algunos segmentos que son en gran parte hidrófobos, y otros que son en gran parte hidrófilos. En los solventes en gran parte no polares, la parte hidrófila del dispersante fija el dispersante a la partícula. En los solventes en gran parte polares, la parte hidrófoba del dispersante fija el dispersante a la partícula. Los segmentos hidrófilos típicos incluyen, pero no se limitan a ellos, los etoxilatos o alcoxilatos, los éteres altamente polares y los hidroxilatos, incluidos los sacáridos. Los segmentos hidrófobos típicos incluyen, pero no se limitan a ellos, los grupos alquilo, grupos alquileo, grupos arilo, grupos aromáticos, fluorocarburos, siliconas, éteres hidrófobos (tales como el óxido de estireno, óxido de propileno, óxido de butileno y dodecil-glicidil-éter) y poliésteres hidrófobos, tales como los ésteres de metacrilato, los ésteres de metacrilato y la caprolactona. En algunos dispersantes polímeros iniónicos, se utilizan otras estrategias de fijación, tales como los enlaces de hidrógeno, y en los polímeros se incluyen segmentos para crear en el dispersante esta funcionalidad.

15 En los dispersantes polímeros aniónicos, en el polímero se incorporan grupos aniónicos que incluyen, pero no se limitan a ellos, los carboxilatos, sulfonatos, sulfatos, fosfatos, fosfonatos, sales cuaternarias y óxidos de amina, además de otros segmentos hidrófobos o hidrófilos, como se describió anteriormente para los dispersantes polímeros iniónicos.

20 Los dispersantes iniónicos de la presente invención pueden ser los poliaromáticos alcoxilados, el ácido 12-hidroxiesteárico y el ácido polihidroxiesteárico. Un poliaromático alcoxilado representativo es el Solsperse 27000 (Avecia, Manchester, Inglaterra).

25 Generalmente, los dispersantes útiles para preparar una dispersión de un agente reductor del riesgo de incendio en un refrigerante inflamable son compuestos aniónicos o catiónicos que contienen un resto hidrófilo y un resto hidrófobo. Estos compuestos dispersantes también pueden tener colas que contienen grupos polares, tales como alcoholes. El resto hidrófilo del dispersante comprende un grupo catiónico (por ejemplo, un compuesto alifático de amonio), anfótero (por ejemplo, betaínas de amina), iniónico (por ejemplo, oligómeros de oxialquileo, alcoholes azúcares (por ejemplo, sorbitol), polisorbatos, polisacáridos) o aniónico (por ejemplo, carboxilato, fosfato, sulfato, sulfonato, sulfosuccinato). Los dispersantes útiles adicionales incluyen los tensioactivos fluorados, tales como los tensioactivos de la marca DuPont (Wilmington, DE) Zonyl® y los compuestos similares comercializados por 3M™ (St. Paul, Minnesota); los derivados de alcoholes de C12-C15; y el grupo Propameen (aminas alcoxiladas) de Akzo (Chicago, IL). Los dispersantes representativos incluyen: fosfolípidos (por ejemplo, lecitina de soja), polisacáridos (por ejemplo, almidón, glucógeno, agar, carragenano), polisorbato 80, Span® 85 (trioleato de sorbitán (Uniqema)); Pluronic 25R4, Pluronic P104; Phospholan PS 222, un fosfato de alcohol de C12-C15 (de Akzo), y Sulfopon, un sulfato de alcohol graso de C16-C12 (de Cognis, Düsseldorf, Alemania); Texapon TB, un laurel sulfato de TEA (Cognis), y Texapon PNSO-L, un éter sulfato de sodio de C12-C14 (Cognis).

30 Los lubricantes de la presente invención comprenden aquellos que son adecuados para su uso con aparatos de refrigeración o aire acondicionado. Entre estos lubricantes están los convencionalmente utilizados en aparatos de refrigeración por compresión que utilizan refrigerantes clorofluorocarbonados. Tales lubricantes y sus propiedades se comentan en el Manual de la ASHRAE 1990, Refrigeration Systems and Applications, capítulo 8, titulado "Lubricants in Refrigeration Systems", páginas 8.1 a 8.21, incorporado en la presente memoria como referencia. Los lubricantes de la presente invención pueden comprender aquellos conocidos comúnmente como "aceites minerales" en el campo de la lubricación para la refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (es decir, hidrocarburos saturados de cadena recta y de cadena ramificada de átomos carbono), naftenos (es decir, parafinas cíclicas) y aromáticos (es decir, hidrocarburos cíclicos insaturados que contienen uno o más anillos que se caracterizan por tener dobles enlaces alternados). Los lubricantes de la presente invención comprenden, además, aquellos comúnmente conocidos como "aceites sintéticos" en el campo de la lubricación para la refrigeración por compresión. Los aceites sintéticos comprenden alquilarilos (es decir, alquibencenos de alquilo lineal y ramificado), parafinas sintéticas y naftenos, y poli(alfa-olefinas). Los lubricantes convencionales representativos de la presente invención son los comercialmente disponibles BVM 100 N (aceite mineral parafínico comercializado por BVA Oils), Suniso® 3GS y Suniso® 5GS (aceite mineral nafténico comercializado por Crompton Co.), Sontex® 372LT (aceite mineral nafténico comercializado por Pennzoil), Calumet® RO-30 (aceite mineral nafténico comercializado por Calument Lubricants), Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® 500 (alquibencenos lineales comercializados por Shrieve Chemicals) y HAB 22 (alquibenceno ramificado comercializado por Nippon Oil).

55 Los lubricantes de la presente invención comprenden, además, aquellos que han sido diseñados para su uso con los refrigerantes hidrofluorocarbonados y son miscibles con los refrigerantes de la presente invención bajo las condiciones de operación de los aparatos de refrigeración por compresión y aire acondicionado. Tales lubricantes y sus propiedades se comentan en "Synthetic Lubricants and High-Performance Fluids", RL Shubkin, editor, Marcel

Dekker, 1993. Tales lubricantes incluyen, pero no se limitan a ellos, ésteres de polioles (POE) tales como el Castrol® 100 (Castrol, Reino Unido), poli(alquilenglicoles) (PAG) tales como el RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan), y poli(vinil-éteres) (PVE).

5 Los lubricantes de la presente invención se seleccionan teniendo en cuenta las exigencias del compresor dado y el medioambiente al que estará expuesto el lubricante. Preferiblemente, los lubricantes de la presente invención tienen una viscosidad cinemática de al menos aproximadamente 5 cS (centistokes) a 40°C.

10 Con el fin de mejorar la lubricación y la estabilidad del sistema, a las composiciones de la presente invención se las puede añadir opcionalmente, como se desee, los aditivos utilizados comúnmente para los sistemas de refrigeración. Generalmente, estos aditivos son conocidos en el campo de la lubricación de compresores de refrigeración, e incluyen agentes antidesgaste, lubricantes para presión severa, inhibidores de corrosión y oxidación, desactivadores de superficie metálica, barredores de radicales libres, agentes espumantes y de control antiespuma, detectores de fugas y similares. En general, estos aditivos solo están presentes en cantidades pequeñas en relación con la composición lubricante global, y típicamente se utilizan en concentraciones de menos de aproximadamente 0,1% a hasta aproximadamente 3% de cada aditivo.

15 Estos aditivos se seleccionan en base a las exigencias individuales del sistema. Algunos ejemplos típicos de tales aditivos pueden incluir, pero no se limitan a ellos, aditivos para mejorar la lubricación, tales como los ésteres de alquilo o arilo del ácido fosfórico y de los tiofosfatos. Adicionalmente, en las composiciones de la presente invención se pueden utilizar los ditiofosfatos de dialquilo de un metal (por ejemplo, el ditiofosfato de dialquilo de cinc o ZDDP, Lubrizol 1375) y otros miembros de esta familia de productos químicos. Otros aditivos antidesgaste incluyen aceites
20 de productos naturales y aditivos de lubricación polihidrofilicos asimétricos, tales como el Synergol TMS (International Lubricants). Del mismo modo, se pueden emplear estabilizantes, tales como los antioxidantes y los barredores de radicales libres. También se pueden emplear eliminadores de agua, si el agente reductor del riesgo de incendio que se utiliza no comprende agua como componente. Los compuestos de esta categoría pueden incluir, pero no se limitan a ellos, el hidroxitolueno butilado (BHT) y los epóxidos.

25 La presente invención comprende, además, un método para reducir el riesgo de incendio de un refrigerante inflamable y/o reducir el riesgo de incendio presente en un aparato de refrigeración o aire acondicionado, comprendiendo dicho método introducir las composiciones de la presente invención en dicho aparato de refrigeración o aire acondicionado. El aparato de refrigeración o aire acondicionado incluye, pero no se limita a ellos,
30 los enfriadores centrífugos, los frigoríficos/congeladores domésticos, los acondicionadores de aire para viviendas, los acondicionadores de aire para automóviles, los vehículos frigoríficos de transporte, las bombas de calor, los frigoríficos y vitrinas para alimentos en supermercados y las cámaras frigoríficas de almacenamiento.

La presente invención comprende, además, una composición, siendo dicha composición adecuada para sustituir el refrigerante no inflamable en un aparato de refrigeración o aire acondicionado, que comprende:

- (I) un refrigerante inflamable;
- 35 (II) un agente reductor del riesgo de incendio, y,
- (III) opcionalmente, un lubricante.

Las composiciones de la presente invención pueden ser adecuadas como sustitutivos del refrigerante en un aparato de refrigeración o aire acondicionado, estacionario o móvil. Tales sustitutivos pueden ser adecuados para su uso en equipos nuevos, en la adaptación de un equipo existente que puede requerir algunas modificaciones o para una
40 sustitución de poca importancia en equipos existentes (que no requieren ninguna modificación para su uso). Por ejemplo, una composición que comprende el refrigerante inflamable R-32 y un agente reductor del riesgo de incendio puede servir como sustitutivo del R-410A (designación según la ASHRAE de la composición refrigerante no inflamable compuesta por 50 por ciento en peso de R-32 y 50 por ciento en peso de R-125). Adicionalmente, una
45 composición que comprende el refrigerante inflamable R-152a y un agente reductor del riesgo de incendio puede servir como sustitutivo del R-134a.

La presente invención comprende, además, un método de utilización de un refrigerante inflamable en un aparato de refrigeración o aire acondicionado, comprendiendo dicho método:

- (i) combinar un agente reductor del riesgo de incendio con un refrigerante inflamable adecuado para su uso en un aparato de refrigeración o aire acondicionado; e
- 50 (ii) introducir dicho agente en el aparato de refrigeración o aire acondicionado.

La presente invención comprende, además, un método para sustituir un refrigerante no inflamable por un refrigerante inflamable en un aparato de refrigeración o aire acondicionado, comprendiendo dicho método añadir un agente reductor del riesgo de incendio a dicho refrigerante inflamable. En este método, dicho refrigerante no inflamable puede ser el R-134a y dicho refrigerante inflamable puede ser el R-152a. Además, dicho refrigerante no

inflamable puede ser el R-410A y dicho refrigerante inflamable puede ser el R-32. El método comprende la utilización de agentes reductores del riesgo de incendio tal como se describe en la presente memoria.

Ejemplos

- 5 Los siguientes ejemplos pretenden demostrar la reducción de la probabilidad de que se produzca un incendio a causa de una fuga, en un aparato de refrigeración o aire acondicionado, de una composición refrigerante que contiene un refrigerante inflamable y un agente reductor del riesgo de incendio. Se construyó un aparato para realizar las mediciones y permitir las observaciones de las características de la llama en base al método de ensayo ASTM D 3065-94, un ensayo estándar de inflamabilidad de aerosoles. El ensayo ASTM se modificó utilizando como fuente de ignición una antorcha de gas, con el fin de aumentar la estabilidad y la reproducibilidad del ensayo.
- 10 En este ensayo, el material a ensayar se cargó en un recipiente presurizado en el que se había montado una válvula de descarga calibrada y una boquilla pulverizadora de precisión que tenía un diámetro de 0,41 mm (0,016 inch). El conjunto de válvula y boquilla permitía una velocidad de descarga de la mezcla cargada en el recipiente de aproximadamente 1,1 a 1,2 gramos por segundo, como un líquido nebulizado en forma de aerosol dispersado finamente.
- 15 En cada ensayo, la composición a ensayar se descargó a través de la boquilla y a lo largo de la misma llama del quemador de gas. Se midió la longitud de la pluma de combustión de la mezcla de gas de escape, así como la calidad de la llama, según se determina mediante el color, la intensidad, y la forma de la sección transversal o el tamaño de la llama.

Ejemplo 1

- 20 Se establecieron las características de referencia de la llama mediante la descarga, en la llama del inflamador, de una mezcla de refrigerante y lubricante, HFC-152a y lubricante PAG UCON® RL-488 (Dow Chemical Corporation, Midland, Michigan), y el registro de las características de la llama. Después del establecimiento de la referencia, en la llama del inflamador se descargó en forma de aerosol una combinación de HFC-152a, PAG y agente reductor del riesgo de incendio. Se observó la llama resultante, si estuviera presente, y se registraron las características de la llama. Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente.

25 En la mezcla de ensayo se introdujo pentóxido de antimonio en forma de dispersión en el lubricante PAG. La dispersión de pentóxido de antimonio (Sb₂O₅) se preparó en un molino de medios de laboratorio que consistía en un vaso de precipitados, con deflectores, relleno con unos medios esféricos de material cerámico (0,4-0,6 mm de diámetro). Para crear cortadura en el interior de los medios, la lámina del agitador se hizo girar a una velocidad periférica de 10 metros/segundo mediante la utilización de un motor y un eje. En el molino de medios con deflectores se añadieron treinta gramos de pentóxido de antimonio en polvo, A1588LP de Nyacol® Corporation (Ashland, MA), en 120 gramos de lubricante PAG RL-488, y la suspensión se agitó durante aproximadamente 2 horas. La dispersión resultante tenía 20 por ciento en peso (% en peso) de Sb₂O₅ en PAG.

35 En la mezcla de ensayo también se introdujo carbonato de hierro en forma de dispersión en el lubricante PAG. La dispersión de carbonato de hierro (FeCO₃) se preparó usando el mismo procedimiento descrito anteriormente para la dispersión de pentóxido de antimonio. La dispersión resultante tenía 16 por ciento en peso de FeCO₃ en PAG.

TABLA 1

Refrigerante, concentración Lubricante, concentración (% en peso)	Agente reductor del riesgo de incendio, concentración (% en peso)	Longitud de la llama cm (inch)	Calidad de la llama	Observaciones
HFC-152a, 90 PAG RL-488, 10	Nada	45,7 (18)	azul, espesa, de 10,2 a 15,2 cm (4 a 6 inch) de diámetro	referencia con el lubricante PAG
HFC-152a, 90 PAG RL-488, 8,0	Sb ₂ O ₅ A1588P, 2,0	40,6 (16)	amarilla, llama débil de 7,6 cm (3 inch) de diámetro	reducción significativa de la llama
HFC-152a, 90 PAG RL-488, 8,4	FeCO ₃ , 1,6	10,2 (4)	llama amarilla	reducción sustancial de la llama

Los resultados muestran que se reducen la longitud y la intensidad de la llama por la adición del agente reductor del riesgo de incendio al HFC-152a y el PAG RL-488.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición, que comprende:
- (i) al menos un refrigerante inflamable seleccionado del grupo que consiste en hidrofluorocarburos, éteres fluorados, éteres de hidrocarburos, hidrocarburos, amoníaco y sus mezclas, y
 - (ii) al menos un agente reductor del riesgo de incendio seleccionado del grupo de boratos, carbonatos, bicarbonatos, nitratos, hidróxidos, óxidos, molibdatos, bromuros, bromatos, cloratos, cloruros, yoduros y sus mezclas.
- 2.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicho refrigerante inflamable es una mezcla, comprendiendo dicha mezcla al menos un refrigerante no inflamable.
- 3.- La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos un lubricante adecuado para su uso con un aparato de refrigeración o aire acondicionado.
- 4.- La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en aditivos anticorrosión, antidesgaste, estabilizantes y lubricantes.
- 5.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicho agente reductor del riesgo de incendio es una sal de óxido.
- 6.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicho agente reductor del riesgo de incendio es el pentóxido de antimonio.
- 7.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicho agente reductor del riesgo de incendio es una sal de carbonato.
- 8.- La composición de la reivindicación 1, en donde dicho agente reductor del riesgo de incendio es el carbonato de hierro (II).
- 9.- La composición de la reivindicación 3, en donde dicho lubricante se selecciona del grupo que consiste en aceites minerales, parafinas, naftenos, parafinas sintéticas, alquilbencenos, poli-alfa-olefinas, poli(alquilenglicoles), éteres de polivinilo, ésteres de poliol y sus mezclas.
- 10.- La composición de la reivindicación 1, siendo dicha composición adecuada como sustitutivo del refrigerante en un aparato de refrigeración o aire acondicionado, estacionario o móvil.
- 11.- La composición de la reivindicación 10, en donde el refrigerante inflamable R-32 sustituye al R-410A.
- 12.- La composición de la reivindicación 10, en donde el refrigerante inflamable R-152a sustituye al R-134a.
- 13.- La composición de la reivindicación 10, en donde el refrigerante R-152a sustituye al R-134a en aire acondicionado móvil.
- 14.- Un método para reducir el riesgo de incendio en un aparato de refrigeración o en un aparato de aire acondicionado, comprendiendo dicho método introducir la composición de la reivindicación 1 en dicho aparato de refrigeración o en dicho aparato de aire acondicionado.
- 15.- Un método para utilizar un refrigerante inflamable en un aparato de refrigeración o aire acondicionado, comprendiendo dicho método combinar un refrigerante inflamable con un agente reductor del riesgo de incendio seleccionado del grupo que consiste en boratos, carbonatos, bicarbonatos, nitratos, hidróxidos, óxidos, molibdatos, bromuros, bromatos, cloratos, cloruros, yoduros, y sus mezclas.
- 16.- El método de la reivindicación 15, en donde dicho refrigerante inflamable comprende R-152a.
- 17.- El método de la reivindicación 15, en donde dicho refrigerante inflamable comprende R-32.
- 18.- El método de la reivindicación 15, en donde dicho agente reductor del riesgo de incendio es una sal de óxido.
- 19.- El método de la reivindicación 15, en donde dicho agente reductor del riesgo de incendio es el pentóxido de antimonio.
- 20.- El método de la reivindicación 15, en donde dicho agente reductor del riesgo de incendio es una sal de carbonato.
- 21.- El método de la reivindicación 15, en donde dicho agente reductor del riesgo de incendio es el carbonato de hierro (II).