(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 670 889 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
25.08.2010 Bulletin 2010/34

(21) Numéro de dépôt: **04787285.8**

(22) Date de dépôt: **02.09.2004**

(51) Int Cl.:
C11D 7/50 *(2006.01)* ***C10M 171/00*** *(2006.01)*
C11D 7/26 *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2004/002230

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2005/028605 (31.03.2005 Gazette 2005/13)

(54) **SOLUTION DE NETTOYAGE**

REINIGUNGSLÖSUNG

CLEANING SOLUTION

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **19.09.2003 FR 0311024**

(43) Date de publication de la demande:
21.06.2006 Bulletin 2006/25

(73) Titulaire: **ARKEMA FRANCE**
92700 Colombes (FR)

(72) Inventeurs:
- **GUILPAIN, Gérard**
  F-69126 Brindas (FR)
- **CARON, Laurent**
  F-69110 Sainte Foy les Lyon (FR)

(74) Mandataire: **Dang, Doris et al**
ARKEMA FRANCE
Département Propriété Industrielle
420 Rue d'Estienne d'Orves
92705 Colombes Cedex (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-93/06196 **WO-A-94/18282**
US-A- 5 750 046 **US-B1- 6 403 540**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 670 889 B1

Description

[0001] La présente invention a pour objet une composition de rinçage (nettoyage). Elle a plus particulièrement pour objet une composition de nettoyage interne des systèmes de transfert de chaleur.

[0002] Les systèmes de transfert de chaleur incluent notamment les réfrigérateurs, les pompes à chaleur et les systèmes d'air conditionné.

[0003] Dans de tels dispositifs, un fluide frigorifique de point d'ébullition convenable est évaporé à basse pression, en prenant de la chaleur dans un premier milieu (ou zone) environnant. La vapeur ainsi formée est alors compressée au moyen d'un compresseur et passe ensuite dans un condenseur dans lequel elle est transformée à l'état liquide en donnant lieu à un dégagement de chaleur dans une deuxième zone environnante. Le liquide ainsi condensé circule ensuite dans un détendeur à la sortie duquel il se transforme en un mélange biphasique de liquide et de vapeur, lequel est enfin introduit dans l'évaporateur où le liquide est de nouveau évaporé à basse pression, ce qui complète le cycle.

[0004] L'énergie mécanique requise pour assurer la compression de la vapeur et la circulation du fluide est assurée par un moteur électrique ou à combustion interne. Comme dans tout dispositif mécanique, il est nécessaire que les parties en mouvement soient convenablement lubrifiées. Les lubrifiants utilisés font partie intégrante du système de transfert de chaleur et conditionnent à la fois ses performances et sa durée de vie par le maintien dans le temps d'une lubrification convenable.

[0005] En particulier, le fluide frigorifique qui est à chaque passage dans le compresseur en contact avec le lubrifiant présent sur ses parties mobiles, tend à en emporter une certaine quantité, laquelle accompagne le fluide frigorifique dans son cycle et se retrouve donc dans l'évaporateur. Or ce dernier est généralement porté à une basse température, à laquelle la viscosité du lubrifiant est particulièrement élevée, de telle sorte que ce dernier risque de s'accumuler dans l'évaporateur et n'a donc plus la possibilité de revenir vers le compresseur, ce retour étant qualifié dans le présent texte de "retour d'huile".

[0006] Ainsi, si le retour d'huile est insuffisant, la quantité de lubrifiant présente sur les parties mobiles du compresseur ne peut être maintenue constante dans le temps, ce qui porte donc atteinte au fonctionnement convenable du dit compresseur et à sa durée de vie.

[0007] Il est donc nécessaire d'utiliser un couple fluide frigorifique/huile qui soit parfaitement compatible, notamment en ce qui concerne le retour d'huile.

[0008] Le R-22 ou monochlorodifluorométhane est un réfrigérant de type HCFC (HydroChloroFluoroCarbure) largement utilisé dans des applications de transfert de chaleur incluant la climatisation fixe, la réfrigération commerciale et industrielle, ainsi que pour les pompes à chaleur. Il existe actuellement de nombreux systèmes de transfert de chaleur conçus pour le R-22 ; les lubrifiants mis en oeuvre, car adaptés au R-22 notamment en ce qui concerne le retour d'huile, sont soit des huiles minérales soit des huiles alkylbenzène.

[0009] Bien que le R-22 ait un potentiel de destruction d'ozone (ci-après ODP) très faible, son utilisation est cependant également l'objet de restriction, et de nouveaux produits à base d'HFC (HydroFluoroCarbures) ont été développés, particulièrement avantageux pour la couche d'ozone stratosphérique, puisque les HFC présentent un ODP nul.

[0010] Parmi ces produits, le R-407C a notamment été développé pour remplacer le R-22 dans des applications de conditionnement d'air. Ce produit est un mélange associant les R-32, R-125, R-134a dans les proportions de 23/25/52 % en poids. Le R-32 est la dénomination usuelle dans le métier du difluorométhane, le R-125 est le pentafluoroéthane, et le R-134a désigne le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. Le R-407C possède des propriétés thermodynamiques qui approchent étroitement celles du R-22. De ce fait, le R-407C peut être utilisé dans les anciens systèmes conçus pour fonctionner avec le R-22, permettant ainsi le remplacement d'un fluide HCFC par un fluide HFC plus sûr vis à vis de la couche d'ozone stratosphérique, dans le cadre d'une procédure de conversion de ces anciens systèmes.

[0011] Ces nouveaux produits à base d'HFC, et notamment le R-407C, ne sont cependant pas compatibles avec les huiles minérales ou alkylbenzène utilisées pour les systèmes fonctionnant avec le R-22 en ce qui concerne la lubrification des organes mécaniques, notamment en raison d'un retour d'huile insuffisant. Ils nécessitent ainsi l'utilisation de nouvelles huiles, de type PolyOlEster (POE) ou PolyalkylèneGlycol (PAG).

[0012] Le remplacement du R-22, dans les nombreux systèmes de transfert de chaleur existants qui ont été conçus pour fonctionner avec du R-22, par un fluide présentant des performances thermodynamiques proches et un potentiel de destruction de l'ozone égale à 0, nécessite donc, outre le remplacement du fluide frigorigène, le changement de l'huile de lubrification, voire des changements de certains composants du circuit frigorifique tels que les joints et tuyaux de connexion. Une telle procédure de conversion nécessite plusieurs rinçages avec la nouvelle huile pour éliminer la totalité de l'ancienne huile. La préconisation actuelle la plus courante est que le taux d'huile ancienne (minérale ou AlkylBenzene) dans l'huile nouvelle (POE ou PAG) soit inférieur à 5 voire 1 % en poids après les rinçages.

[0013] On connaît le R-141b (1,1-dichloro,1-fluoroéthane) un HCFC comme solution de nettoyage. Suite à sa disparition du fait des diverses réglementations une composition comprenant le R-134a et une huile du type POE a été proposée en application nettoyage. Toutefois cette composition s'avère peu performante.

[0014] Plusieurs compositions de rinçage (ou nettoyage) ont été proposées. Ainsi, le brevet US 5 750 046 décrit une

composition contenant 75 % en poids d'oléate de butyle, 12,5 % en poids de polyoxypropylène éthoxylé ayant un poids moléculaire de 2000, 10 % en poids d'un ester d'alcool phosphaté et éthoxylé sous la forme de son sel de potassium et de 2,5 % d'un tensioactif tel que l'éther de nonylphénol et de polyéthylène glycol. Une composition comprenant un mélange de tetrafluoroéthane, 2,3-dihydroperfluoropentane et d'un polyol ester a également été décrite dans le brevet US 6 403 540.

[0015] La présente invention a pour objet une composition de nettoyage interne des systèmes de transfert de chaleur. Elle a également pour objet une composition de nettoyage pour éliminer ou réduire le taux d'impuretés (débris de soudure ou de brassure, de souillures solides) se trouvant dans le circuit des systèmes de transfert de chaleur. Elle a plus particulièrement pour objet une composition de nettoyage pour éliminer ou réduire le taux de l'ancienne huile dans la procédure de conversion.

[0016] La composition de rinçage, selon la présente invention, comprend un ou plusieurs propulseur(s) (A) de type HFC ininflammable, un ou plusieurs composé(s) (B) choisi(s) parmi le propane, le butane, l'isobutane, le propylène, le trans 1,2-dichloroéthylène, le chlorure d'éthyle, l'éther de diméthyle ou méthoxyméthane et le dioxyde de carbone et de 20 à 85 % en poids, de préférence de 20 à 40 % en poids d'une ou plusieurs huile(s) de lubrification, de type polyolester (POE) ou type polyalkylèneglycol (PAG).

[0017] La composition de rinçage comprend de préférence de 12 à 94 % en poids de propulseur(s) A, de 0,15 à 19 % en poids de composé(s) B et de 20 à 85 % en poids d'une ou plusieurs huile(s) de lubrification.

[0018] La composition de rinçage avantageusement préférée comprend de 54 à 79 % en poids de propulseur(s) A, de 0,6 à 8 % en poids de composé(s) B et de 20 à 40 % en poids d'une ou plusieurs huile(s) de lubrification.

[0019] L'huile de type polyolester (POE) convient tout particulièrement à la composition de rinçage.

[0020] Le propulseur (A) peut être choisi parmi le R-134a, le R-125 et le R-227ea (1,1,1,2,3,3,3 - heptafluoropropane).

[0021] Comme composition de rinçage, on peut citer notamment les compositions suivantes : l'huile de lubrification avec le R-134a et l'isobutane, le R-134a et le dioxyde de carbone, le R-134a et le trans 1,2-dichloroéthylène, le R-134a et le butane, le R-125 et l'(iso)butane ou le R-227a et l'(iso)butane.

[0022] Les compositions préférées sont les suivantes :

- 67,9 % en poids de R-134a, 2,1 % en poids de butane et 30 % en poids de POE,
- 68,3 % en poids de R-134a, 1,7 % en poids d'isobutane et 30 % en poids de POE,
- 66,5 % en poids de R-125, 3,5 % en poids de butane ou d'isobutane et 30 % en poids de POE,
- 66,5 % en poids de R-227ea, 3,5 % en poids de butane et 30 % en poids de POE,
- 68,6 % en poids de R-227ea, 1,4 % en poids d'isobutane et 30% en poids de POE.

[0023] Un moyen de mettre en oeuvre l'invention consiste à brancher un récipient contenant la composition de nettoyage à tout ou partie de l'installation frigorifique. Ainsi préssurisée par la présence du propulseur (A), la composition (solution) de nettoyage circule dans l'installation en entraînant salissures (impuretés) et ancienne huile.

[0024] Le mélange de propulseur(s) (A) et de composé(s) (B) est extractible par tirage sous vide de l'installation. Il peut réduire facilement le taux d'huile minérale ou alkylbenzène résiduel dans la nouvelle huile POE ou PAG adaptée aux HFC.

Exemples :

[0025] Diverses compositions ont été préparées et soumises aux tests suivants.

Retour d'huile :

[0026] Une charge de 10 g d'huile minérale Suniso 3GS est introduite dans un serpentin réfrigéré (1) placé dans un cryostat (2) à 0°C.

[0027] Ce serpentin est relié en amont, par l'intermédiaire d'une conduite munie d'une vanne d'arrêt (3) et d'un capteur de pression (4) à une bouteille (5) contenant la composition à tester, équipée d'un tube plongeur et placée dans un bain à 30°C.

[0028] Le serpentin est prolongé en aval par une conduite munie d'une vanne de régulation (6) et d'une vanne d'arrêt (7) qui arrive dans la partie inférieure d'une bouteille de récupération (8) placée dans un bain chauffant à 60 °C. Une conduite issue de la partie supérieure de la bouteille de récupération est munie d'un compteur à gaz (9).

[0029] Le circuit décrit sur la figure 1 est représentatif d'un circuit frigorifique au voisinage de l'évaporateur, et le test

de retour d'huile consiste à mesurer la fraction de la charge d'huile placée dans le serpentin qui est emportée par la composition à tester.

[0030] On fait circuler pendant 15 minutes, par ouverture initiale de la vanne d'arrêt (7) puis de la vanne d'arrêt (3), un courant de la composition à tester ou de R-134a, à raison d'un débit d'environ 1 m^3/h mesuré à température ambiante et sous 1 atmosphère, à travers le circuit décrit précédemment et notamment dans le serpentin contenant la charge d'huile.

[0031] A la fin de l'essai, la quantité d'huile récupérée dans la bouteille (8) est pesée.

[0032] Le taux de récupération ou "retour d'huile" (exprimé en pourcentage) est égal au poids de l'huile ainsi récupérée divisée par le poids de la charge d'huile placée initialement dans le serpentin.

Tableau 1

Exemples n°	**1**	**2**	**3**	**4**
Compositions **(en poids %)**				
R-134a	100	95	90	95
R-600a		5		
Dioxyde de carbone			10	
Transdichloroéthylène				5
Quantité d'huile minérale Suniso 3GS sortant du serpentin (balayage 15 min, base 100=R134a pur)				
	100	**200**	**136**	**204**

[0033] Les résultats de ce tableau montrent que l'ajout de R-600a (isobutane), de CO_2 ou de transdichloroéthylène accroît la quantité d'huile minérale entrainée par le R-134a pur

Revendications

1. Composition de rinçage comprenant un ou plusieurs propulseur(s) (A) de type HFC ininflammable, un ou plusieurs composé(s) (B) choisi(s) parmi le propane, le butane, l'isobutane, le propylène, le trans 1,2-dichloroéthylène, le chlorure d'éthyle, l'éther de diméthyle ou méthoxyméthane et le dioxyde de carbone, et de 20 à 85 % en poids, de préférence de 20 à 40 % en poids d'une ou plusieurs huile(s) de lubrification.

2. Composition selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** l'huile de lubrification est de type polyolester (POE) ou type polyalkylèneglycol (PAG).

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 **caractérisée en ce qu'**elle comprend de 12 à 94 % en poids de propulseur A, de 0,15 à 19 % en poids de composé(s) B et de 20 à 85 % en poids d'une ou plusieurs huile(s) de lubrification.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2 **caractérisée en ce qu'**elle comprend de 54 à 79 % en poids de propulseur (s) A, de 0,6 à 8 % en poids de composé(s) B et de 20 à 40 % en poids d'une ou plusieurs huile(s) de lubrification.

Claims

1. Rinsing composition comprising one or more propellant(s) (A) of non-inflammable HFC type, one or more compound (s) (B) chosen from propane, butane, isobutane, propylene, trans-1,2-dichloroethylene, ethyl chloride, dimethyl ether or methoxymethane and carbon dioxide, and from 20 to 85% by weight, preferably from 20 to 40% by weight, of one or more lubricating oil(s).

2. Composition according to Claim 1, **characterized in that** the lubricating oil is of polyolester (POE) type or polyalkylene glycol (PAG) type.

3. Composition according to Claim 1 or 2, **characterized in that** it comprises from 12 to 94% by weight of propellant A, from 0.15 to 19% by weight of compound(s) B and from 20 to 85% by weight of one or more lubricating oil(s).

4. Composition according to Claim 1 or 2, **characterized in that** it comprises from 54 to 79% by weight of propellant (s) A, from 0.6 to 8% by weight of compound(s) B and from 20 to 40% by weight of one or more lubricating oil(s).

Patentansprüche

1. Spülzusammensetzung, enthaltend ein oder mehrere Treibmittel (A) vom Typ nicht entflammbarer H-FKW, eine oder mehrere Verbindungen (B), die unter Propan, Butan, Isobutan, Propylen, trans-1,2-Dichlorethylen, Ethylchlorid, Dimethylether oder Methoxymethan und Kohlendioxid ausgewählt sind, und 20 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, eines oder mehrerer Schmieröle.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schmieröl vom Typ Polyolester (POE) oder vom Typ Polyalkylenglykol (PAG) ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 12 bis 94 Gew.-% Treibmittel A, 0,15 bis 19 Gew.-% Verbindung(en) B und 20 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer Schmieröle enthält.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 54 bis 79 Gew.-% Treibmittel A, 0,6 bis 8 Gew.-% Verbindung(en) B und 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Schmieröle enthält.

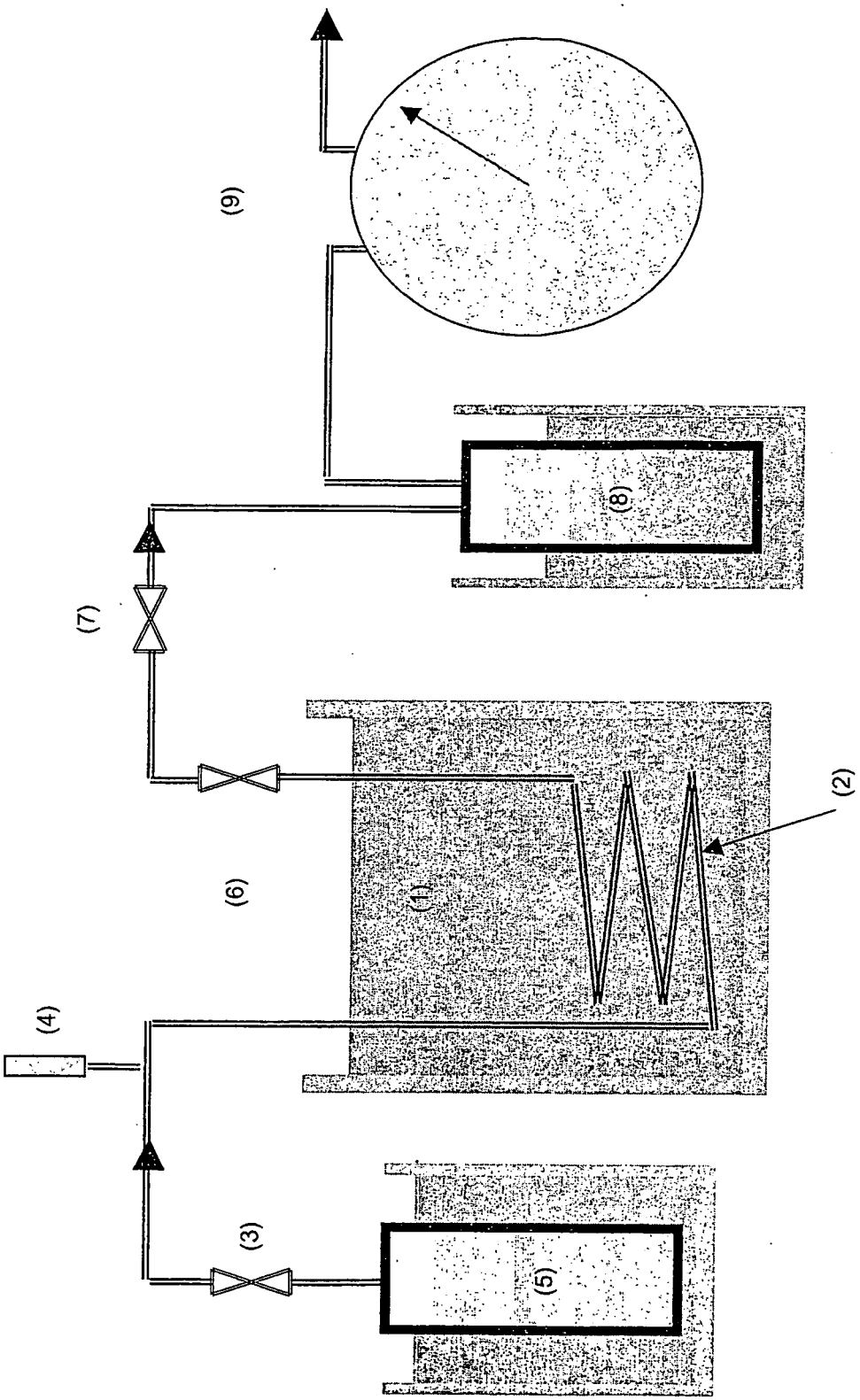


Figure 1

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 5750046 A **[0014]**
- US 6403540 B **[0014]**