



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 260**

51 Int. Cl.:
C08K 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821123 .2**

96 Fecha de presentación : **10.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2074169**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

54 Título: **Elemento de relleno para refrigeradores evaporativos con resistencia a la formación de biopelícula.**

30 Prioridad: **19.10.2006 US 852826 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.10.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Reyes, Melinda**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 366 260 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

Elementos de relleno para refrigeradores evaporativos con resistencia a la formación de biopelícula

Esta invención se refiere a un relleno plástico de poli(cloruro de vinilo) para refrigeradores evaporativos, por ejemplo torres de enfriamiento de agua. El relleno de poli(cloruro de vinilo) exhibe una excelente resistencia a la formación de biopelícula.

Una amplia variedad de industrias usan agua como el refrigerante para procedimientos de transferencia térmica. Una cantidad significativa de agua de enfriamiento es usada anualmente tanto por las plantas de producción de energía eléctrica como por las operaciones de fabricación. Procedimientos de transferencia térmica refrigerados por agua típicos incluyen condensadores y enfriadores. En general, el agua gastada se recicla para disminuir el impacto tanto económico como medioambiental de estos procedimientos de transferencia térmica. Este reciclado requiere que el agua gastada se enfríe de nuevo hasta temperatura ambiente o ligeramente inferior, comúnmente por medios tales como una torre de enfriamiento. En general, las torres de enfriamiento permiten que el agua gastada libere calor al aire ambiente al hacer caer en cascada el agua gastada por una torre al aire libre.

El material de relleno para el uso en torres de enfriamiento comprende un material inerte adecuado dispuesto para presentar una superficie específica tan grande como sea posible para poner en contacto el gas y el líquido que fluyen por las mismas. Tal material de relleno puede comprender, por ejemplo, una masa soportada de trozos de conformación irregular o regular, ofreciendo una gran relación de superficie específica a volumen, sobre y a través de la cual el gas y el líquido se hacen fluir en contracorriente. El relleno puede tomar la forma de un número de estructuras similares a rejillas rígidas dispuestas entre sí en una relación espaciada superpuesta, disposición que está diseñada para dispersar y distribuir el líquido que cae libremente a través de la torre de modo que se establezca un contacto máximo con el gas que fluye ascendentemente a través de la torre y se alcance un enfriamiento óptimo.

Los materiales de relleno están comprendidos por, por ejemplo, metal, lana o un plástico tal como poli(cloruro de vinilo).

Las superficies de los rellenos están sometidas a formación de incrustaciones por contaminación microbiana. En particular, las superficies están sometidas a un tipo de formación de incrustaciones conocido como formación de biopelícula. "Biopelícula" significa una comunidad mucilagínosa de microorganismos tales como, por ejemplo, bacterias, arqueas, hongos, mohos, algas o protozoos.

La formación de biopelícula sobre las superficies de los rellenos de los refrigeradores evaporativos puede dar como resultado una pérdida de comportamiento de intercambio térmico o corrosión de la superficie. La formación de biopelícula también proporciona una superficie pegajosa sobre la que pueden depositarse fácilmente minerales.

Sigue habiendo una necesidad de un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) que sea resistente a la formación de biopelícula.

Rellenos para torres de enfriamiento de agua se divulgan, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. Nº 4.762.650.

Un relleno, o relleno de contacto, para torres de enfriamiento también se divulga en la Patente de EE. UU. Nº 4.105.724.

La Patente de EE. UU. Nº 4.361.426 muestra un relleno, o carga, para torres de enfriamiento. La carga tiene una superficie específica alta.

Las Patentes de EE. UU. Nº 6.071.542, 4.938.955, 4.775.585, 4.911.899 y 4.911.898 se dirigen a resinas que contienen zeolitas antimicrobianas que contienen metal.

La Patente de EE. UU. Nº 6.585.989 muestra zeolitas que contienen metal y soportadas sobre dióxido de silicio, dióxido de titanio o vidrio.

La solicitud de EE. UU. publicada Nº 2004/0082492 se dirige a elementos internos plásticos que contienen biocidas en humidificadores de gases, lavadores de gases o lavadores de aire de escape.

Se ha encontrado que materiales de relleno de poli(cloruro de vinilo) que han incorporado en los mismos zeolitas antimicrobianas que contienen metal o compuestos de plata soportados son especialmente resistentes a la formación de biopelícula. Los rellenos de poli(cloruro de vinilo) exhiben buena apariencia visual y buen comportamiento de intercambio térmico durante un largo período de tiempo.

- Se divulga un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) para refrigeradores evaporativos, material de relleno que tiene incorporada en el mismo una cantidad eficaz para prevenir la formación de biopelícula de uno o más antimicrobianos seleccionados del grupo que consiste de las zeolitas que contienen metal y los metales soportados, donde el metal de las zeolitas que contienen metal es plata, cobre, cinc, mercurio, estaño, plomo, bismuto, cadmio, cromo, cobalto, níquel, circonio o una combinación de dos o más de estos materiales y donde en los metales soportados el metal es plata, un compuesto de plata, un complejo de plata o una combinación de plata con cobre, cinc o circonio y donde el soporte es SiO_2 , TiO_2 o vidrio.
- Pueden usarse refrigeradores evaporativos para enfriar un gas tal como aire usando un líquido tal como agua como un refrigerante, o para enfriar un líquido usando un gas como refrigerante, y/o para humidificar un gas. Se incluyen torres de enfriamiento de agua, lavadores de aire de escape, lavadores de gases de combustión o humidificadores de gases de procesamiento. Cada uno de estos sistemas de acuerdo con esta invención emplea relleno de poli(cloruro de vinilo).
- Tales refrigeradores se divulgan, por ejemplo, en las Patentes de EE. UU. Nº 4.762.650, 4.297.224, 4.361.426 y 6.649.065 y en la solicitud de EE. UU. publicada Nº 2004/0082492. Los refrigeradores de esta invención son en particular torres de enfriamiento de agua. Cuando las torres de enfriamiento de la técnica citada emplean un material de relleno diferente, por ejemplo lana o metal, la presente invención los sustituiría por poli(cloruro de vinilo).
- El material de relleno, también conocido como carga, de poli(cloruro de vinilo) se divulga, por ejemplo, en las Patentes de EE. UU. Nº 4.105.724, 4.361.426 y 4.311.593. El relleno de poli(cloruro de vinilo) (PVC) puede estar en forma de bloques o haces, por ejemplo PVC corrugado montado en módulos autoportantes. El relleno de PVC puede estar en la forma de un material celular. El relleno de PVC tiene una gran superficie específica sobre la que puede formarse la biopelícula.
- Una biopelícula es un tipo de incrustación que se produce cuando los microorganismos se unen a superficies y secretan una matriz polimérica hidratada que los rodea. Los microorganismos en una biopelícula crecen en un ambiente protegido que los aísla de agentes antimicrobianos. Una biopelícula puede formarse a partir de vida vegetal inferior, por ejemplo algas, bacterias u hongos. Una biopelícula puede dañar el material de relleno de PVC en un refrigerador evaporativo. Los sistemas de agua de enfriamiento son excelentes lugares para la incubación y el crecimiento de organismos biológicos debido a que tales sistemas contienen nutrientes procedentes del aire atraído al sistema y de materiales orgánicos presentes naturalmente en el agua. Además, la temperatura del agua es lo suficientemente caliente para proporcionar un ambiente de incubación ideal.
- La formación de biopelícula puede provocar problemas con el flujo de agua y aire, la incrustación de aceites, la deposición de minerales y/o la incrustación microbiológica.
- El daño provocado por una biopelícula puede medirse según se divulga en la Patente de EE. UU. Nº 4.297.224. Por ejemplo, puede medirse mediante la apariencia, el conteo de microorganismos, el análisis microscópico o mediante transferencia térmica. La transferencia térmica, o diferencial de temperatura, a través de una torre de enfriamiento o cambiador de calor define rápidamente la existencia de problemas de formación de incrustaciones cuando se observa una reducción notable en la transferencia térmica.
- Las zeolitas que contienen metal se divulgan, por ejemplo, en las Patentes de EE. UU. Nº 6.585.989, 6.071.542, 4.911.899, 4.775.585, 4.938.955 y 4.911.898.
- Una zeolita es generalmente un aluminosilicato que tiene una estructura de esqueleto desarrollada tridimensional y se representa generalmente por $x\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, escrito con Al_2O_3 como una base, en donde M representa un ion metálico intercambiable iónicamente, que es habitualmente el ion de un metal monovalente o divalente; n corresponde a la valencia del metal; x es un coeficiente del óxido metálico; y es un coeficiente de la sílice; y z es el número de agua de cristalización. Las zeolitas de la presente invención tienen una superficie específica de al menos $150 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Metales antimicrobianos para el uso en las zeolitas que contienen metal incluyen plata, cobre, cinc, mercurio, estaño, plomo, bismuto, cadmio, cromo, cobalto, níquel, circonio o una combinación de dos o más de estos metales. Se da preferencia a la plata, el cobre, el cinc y el circonio o una combinación de estos. Metales especialmente preferidos son la plata sola o una combinación de plata con cobre, cinc o circonio.
- Las presentes zeolitas que contienen metal incluyen zeolitas que contienen metal modificadas superficialmente de acuerdo con la Patente de EE. UU. Nº 6.071.542.
- Los metales soportados están soportados sobre SiO_2 , TiO_2 o vidrio. El metal en este caso es plata, un compuesto de plata, un complejo de plata o una combinación de plata con cobre, cinc o circonio. Incluidos dentro de las compuestos de plata o los complejos de plata están la plata coloidal, el nitrato de plata, el sulfato de plata y el cloruro

de plata.

Un soporte preferido es el vidrio.

5 Los presentes antimicrobianos de zeolita que contiene metal o de metal soportado están presentes en el PVC a un nivel de 0,01% a 10% en peso, basado en el peso del PVC. Pongamos por caso, los presentes antimicrobianos están presentes de 0,05% a 5% en peso, o de 0,1% a 3% en peso, basado en el peso del PVC.

Los presentes antimicrobianos de zeolita que contiene metal o de metal soportado se incorporan en el relleno de PVC, por ejemplo, antes de su formación como el artículo final, por ejemplo a través de mezcladura en estado fundido. Los aditivos antimicrobianos se incorporan en el PVC, por ejemplo, durante la extrusión de la masa fundida.

10 Los antimicrobianos pueden mezclarse en seco con PVC en forma de un polvo o pueden mezclarse en húmedo en forma de soluciones o suspensiones. Los antimicrobianos pueden incorporarse en el PVC antes o después del moldeo o también al aplicar una mezcla disuelta o dispersada al material plástico, con o sin evaporación subsiguiente del disolvente. Los antimicrobianos pueden añadirse al PVC en la forma de una mezcla madre que contiene los aditivos en una concentración de, por ejemplo, 2% a 70% en peso. En tales operaciones, el polímero puede usarse en forma de polvo, gránulos, soluciones, suspensiones o en forma de látices. Los antimicrobianos
15 pueden añadirse antes, durante o después de la polimerización.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1 Torre de Enfriamiento de Refinería Petrolífera

20 Volumen contenido en la torre de enfriamiento: 590.500 litros (156.000 galones); velocidad de circulación: 15.142 litros/minuto (4.000 gpm); capacidad de enfriamiento nominal: 12.700.000 Kcal/h (4.200 toneladas); purga: 102 litros/minuto (27 gpm).

Esta torre contiene relleno de PVC. El relleno contiene una de las presentes zeolitas que contienen metal o uno de los presentes metales soportados. Después de la operación durante un período prolongado, el relleno de PVC está visualmente limpio y libre de formación de biopelícula.

Ejemplo 2 Torres de Enfriamiento Rellenas

25 Dos torres de enfriamiento rellenas están conectadas en paralelo para proporcionar el siguiente sistema: volumen contenido: 37.800 litros (10.000 galones); velocidad de circulación: 7.600, litros/minuto (2.000 gpm); capacidad de enfriamiento nominal: 2.420.000 Kcal/h (800 toneladas); purga: 344 litros/minuto (91 gpm).

30 El relleno sin uno de los presentes aditivos antimicrobianos se incrusta perjudicialmente con biopelícula. La eficacia de la torre está influida significativamente, requiriendo la sustitución del relleno. Cuando el relleno de PVC contiene una de las presentes zeolitas que contienen metal o uno de los presentes aditivos de metal soportado, el relleno permanece limpio de la formación de biopelícula.

Ejemplo 3 Relleno de PVC

35 Se prepara relleno de PVC estándar. La muestra de control no contiene aditivo antimicrobiano. La muestra de prueba contiene 1% en peso de una mezcla de plata soportada sobre vidrio y cinc soportado sobre zeolita. La mezcla antimicrobiana se combina en estado fundido con el PVC.

Las muestras de relleno de control y prueba se disponen paralelamente en una torre de enfriamiento estándar. Se mide la ganancia de peso para los materiales de relleno con una base mensual. Después de 12 meses, la muestra de control gana 20% en peso. La muestra de prueba no exhibe ganancia de peso después de 12 meses.

Ejemplo 4 Eficacia antimicrobiana

40 Se preparan muestras de PVC. La muestra de control no contiene aditivo antimicrobiano. La muestra de prueba contiene 1% en peso de una mezcla de plata soportada sobre vidrio y cinc soportado sobre zeolita. La mezcla antimicrobiana se combina en estado fundido con el PVC.

Las muestras se tratan con *staphylococcus aureus* resistente a meticilina (MRSA) y se prueban de acuerdo con JIS Z 2801.

45 Las muestras se tratan con *legionella pneumophila* y también se prueban de acuerdo con JIS Z 2801.

- 5 Las muestras se inoculan con la bacteria, se cubren con película y se mantienen a 35°C durante 24 horas. Se cuenta el número de células viables de bacteria. La actividad antimicrobiana se calcula de acuerdo con $R = \log B/C$ donde R = actividad antimicrobiana, B = media del número de bacterias en las muestras de control después de la incubación durante 24 horas y C = media del número de bacterias en las muestras de prueba después de la incubación durante 24 horas. Se juzga que una actividad antimicrobiana R mayor de 2,0 es eficaz.

Eficacia antimicrobiana contra *staphylococcus aureus* resistente a meticilina (MRSA)

muestra	conteo de bacterias después de la incubación	actividad antimicrobiana (R)
control	6,4 E5	
prueba	< 10	4,8

Eficacia antimicrobiana contra *legionella pneumophila*

muestra	conteo de bacterias después de la incubación	actividad antimicrobiana (R)
control	5,7 E5	
prueba	< 100	> 5

REIVINDICACIONES

1. Un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) para refrigeradores evaporativos,

material de relleno que tiene incorporada en el mismo una cantidad eficaz para prevenir la formación de biopelícula de uno o más antimicrobianos seleccionados del grupo que consiste de las zeolitas que contienen metal y los metales soportados,

donde el metal de las zeolitas que contienen metal es plata, cobre, cinc, mercurio, estaño, plomo, bismuto, cadmio, cromo, cobalto, níquel, circonio o una combinación de dos o más de estos materiales y

donde en los metales soportados el metal es plata, un compuesto de plata, un complejo de plata o una combinación de plata con cobre, cinc o circonio y donde el soporte es SiO₂, TiO₂ o vidrio.
- 10 2. Un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los antimicrobianos están presentes de 0,05% a 5% en peso, basado en el peso del poli(cloruro de vinilo).
3. Un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los antimicrobianos están presentes de 0,1% a 3% en peso, basado en el peso del poli(cloruro de vinilo).
- 15 4. Un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los antimicrobianos se seleccionan del grupo que consiste en las zeolitas que contienen metal.
5. Un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el metal es plata, cobre, cinc, circonio o una combinación de los mismos.
6. Un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el metal es plata o es una combinación de plata con cobre, cinc o circonio.
- 20 7. Un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los antimicrobianos se seleccionan del grupo que consiste en los metales soportados.
8. Un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el metal es plata o es una combinación de plata con cobre, cinc o circonio.
9. Un material de relleno de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el soporte es vidrio.