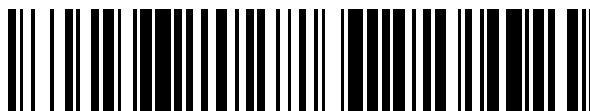


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 765**

51 Int. Cl.:

C09K 5/10 (2006.01)

C23F 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2012** **PCT/EP2012/070675**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013** **WO2013060616**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2012** **E 12772981 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016** **EP 2744869**

54 Título: **Nitrato de metal alcalino como aditivo de medios refrigerantes en sistemas de refrigeración**

30 Prioridad:

26.10.2011 EP 11186718

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2017

73 Titular/es:

HAERTOL CHEMIE GMBH (100.0%)
Havelstrasse 21
39126 Magdeburg, DE

72 Inventor/es:

BRINCK, CARMEN y
DÜHRING, EGON

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 611 765 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

Nitrato de metal alcalino como aditivo de medios refrigerantes en sistemas de refrigeración

Campo técnico de la invención

- 5 La invención se refiere al uso de un nitrato de metal alcalino como aditivo de medios refrigerantes en sistemas de refrigeración, para reducir o evitar la formación de precipitados, en particular de precipitados de silicato, atribuibles al inhibidor de corrosión.

Antecedentes técnicos de la invención

- 10 El empleo de refrigerantes en diversos sistemas de refrigeración con circuito cerrado de refrigerante tales como, por ejemplo, en intercambiadores de calor de motores de gas, gasolina y gasóleo, está muy extendido y es de gran importancia.

Los sistemas de refrigeración pueden estar formados por diferentes metales, recurriéndose muchas veces al aluminio y aleaciones de aluminio, puesto que tienen buenas propiedades mecánicas y resistencia térmica incluso a temperaturas elevadas y, comparativamente, son ligeros y de coste aceptable.

- 15 En la fabricación de sistemas de refrigeración, los elementos individuales se unen entre sí por procedimientos de soldadura. En la soldadura del aluminio y aleaciones de aluminio se utilizan fundentes para disolver las capas de óxido presentes en la superficie. En este sentido, se usan preferiblemente fundentes que contienen fluoruro y/o cloruro. La Patente de EE.UU. 2.179.258 hace referencia a una divulgación elemental de un fundente de este tipo. Un ejemplo de un fundente actual, apropiado para aluminio, es una composición que comprende fluoruro de potasio, fluoruro de potasio-aluminio, cloruro de cinc, cloruro de litio, cloruro sódico y cloruro de potasio. Después de la retirada de la capa de óxido a temperatura elevada, tiene lugar la soldadura propiamente dicha. Al finalizar la soldadura, sin embargo, en los sistemas de refrigeración permanecen residuos del fundente. En general, debido al coste económico, sólo en contadas ocasiones se lleva a cabo un enjuague suficiente de los sistemas de refrigeración terminados.

- 25 La permanencia de residuos de fundente en el sistema de refrigeración da lugar a que éstos, junto con el o los inhibidores de la corrosión presentes en el refrigerante, que contienen silicatos, formen precipitados no deseados, por lo que los silicatos dejan de estar disponibles para cumplir su función como inhibidores de la corrosión en el sistema.

- 30 Los refrigerantes contienen, entre otros, silicatos estabilizados térmicamente tales como, por ejemplo, orto- o metasilicatos (por ejemplo, metasilicato sódico), que forman en la superficie interior del sistema de refrigeración una capa de protección, sin afectar a la superficie metálica misma. Mediante la capa de silicato sobre la superficie de aluminio se evita o dificulta la corrosión.

El documento US 2003/0111645 describe una tableta sólida, soluble en agua, para utilizar en un sistema de refrigeración. La composición contiene, entre otros, nitrato sódico para impedir la cavitación en el revestimiento de los cilindros en motores de gasóleo.

- 35 El documento US 2004/027124 da a conocer una composición refrigerante basada en un ácido carboxílico. La composición contiene nitratos destinados a evitar la corrosión provocada por sales.

El documento US 6.299.794 describe una composición anticongelante anhidra, basada en propilenglicol, libre de fosfatos y anticorrosiva, que puede contener nitratos, entre otros componentes.

- 40 El documento US 2003/0071242 describe una composición refrigerante basada en poliol, en donde el poliol desarrolla el efecto de inhibir la enzima ADH. Como inhibidor de la corrosión se propone el nitrato sódico.

El documento EP 0245557 describe una composición refrigerante/anticongelante que puede contener, entre otros, nitratos como inhibidores de la corrosión.

El documento DE 3514216 describe un procedimiento para reducir precipitados de silicatos en el circuito de refrigeración de motores de combustión en los que se ha iniciado ya la corrosión de aluminio.

- 45 Por lo tanto, la tarea de la presente invención fue poner a disposición un concentrado refrigerante y un refrigerante basado en el mismo, en el cual estén ausentes o muy reducidos los inconvenientes de la precipitación de los inhibidores de la corrosión compuestos por silicatos, causados por la persistencia de residuos del fundente en el sistema de refrigeración.

Compendio de la invención

- 50 Según la invención, y de manera sorprendente, se ha encontrado que es posible reducir o evitar la precipitación de silicatos mediante la adición de un nitrato de metal alcalino al refrigerante o al concentrado refrigerante.

En consecuencia, la invención se refiere al uso de un nitrato de metal alcalino como aditivo para refrigerantes en sistemas de refrigeración con el fin de reducir o evitar la formación de precipitados. En una realización específica preferida, la invención se refiere al uso de un nitrato de metal alcalino como aditivo para concentrados refrigerantes y refrigerantes, en especial concentrados refrigerantes y refrigerantes que contienen inhibidores de corrosión compuestos por silicatos, para reducir o evitar la formación de precipitados, en particular, precipitados de silicatos, en sistemas de refrigeración fabricados principalmente de aluminio o aleaciones de aluminio.

Los silicatos que contienen los refrigerantes y concentrados refrigerantes como inhibidores de la corrosión (designados en lo sucesivo como "inhibidores silicáticos de la corrosión") que forman precipitados con los fundentes que contienen fluoruro y cloruro (en lo sucesivo, "precipitados silicáticos" o "precipitados de silicato"), son silicatos inorgánicos, solubles en agua tales como, por ejemplo, ortosilicatos de metal alcalino y/o metasilicatos de metal alcalino. Ejemplos típicos son los ortosilicatos de sodio y potasio, así como los metasilicatos de sodio y potasio.

El nitrato de metal alcalino se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por nitrato sódico, nitrato de potasio y mezclas de nitrato sódico y nitrato de potasio. Preferiblemente, el nitrato de metal alcalino debe estar presente en una concentración de 0,04 o mayor hasta 0,54% en peso o menor, en relación con el peso total del refrigerante. Se prefiere, en especial, una adición de nitrato de metal alcalino en una cantidad de 0,4% en peso o menor.

Adicionalmente, se pueden agregar al concentrado diversos aditivos que, en función del tipo, mejoran las propiedades del refrigerante producido a partir del mismo y protegen el sistema de refrigeración de la corrosión.

Además de anticongelante, el refrigerante o concentrado refrigerante pueden contener, adicionalmente, uno o múltiples ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con 3 a 16 átomos de C en forma de sus sales de metal alcalino, amonio o amonio sustituido, uno o múltiples ácidos di- y tricarboxílicos alifáticos o aromáticos con 3 a 21 átomos de C, en forma de sus sales de metal alcalino, amonio o amonio sustituido, agentes protectores de metales no ferrosos, boratos (tales como, por ejemplo, tetraborato sódico (bórax)), benzoatos, nitritos (tales como, por ejemplo, nitrito sódico), aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas con 2 a 15, preferiblemente, 4 a 8 átomos de C, fosfatos (tales como, por ejemplo, dihidrógeno fosfato sódico, trifosfato sódico), gluconatos (como estabilizantes del silicato) y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, los refrigerantes o concentrados refrigerantes según la invención están exentos de nitritos, fosfatos y aminas.

Los anticongelantes típicos que se pueden utilizar según la invención son alcoholes con 1 a 3 grupos hidroxilo y sus derivados solubles en agua. En este caso, se trata de alcoholes monovalentes, dioles, trioles, así como los monoalquil-C₁-C₄ éteres de los dioles y trioles. Los ejemplos incluyen 1- o 2-propanol, mono-, di-, tri- o tetraetilenglicol, mono-, di-, tri- o tetrapropilenglicol o los monoalquil-C₁-C₄ éteres de los dioles, trioles o glicerina. De manera especialmente preferida, el anticongelante se selecciona del grupo compuesto por monoetilenglicol, monopropilenglicol (1,2-propanodiol), glicerina y sus mezclas.

Como ácidos monocarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, de cadena lineal o ramificada, se toman en consideración, por ejemplo, ácido propiónico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido ciclohexil-acético, ácido octanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico o ácido dodecanoico. Como ácido monocarboxílico aromático resulta especialmente apropiado el ácido benzoico, así como, por ejemplo, los ácidos alquil-C₁-C₈-benzoicos tales como ácido o-, m-, p-metil-benzoico o el ácido p-terc.-butil-benzoico, así como ácidos monocarboxílicos aromáticos que contienen hidroxilo tales como ácidos o-, m- o p-hidroxi-benzoico, ácido o-, m- o p-(hidroximetil)-benzoico o ácidos halobenzoicos tales como ácido o-, m- o p-fluoro-benzoico.

Ejemplos típicos de ácidos di- o tricarboxílicos son ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido córcico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido dicitropentadieno-dicarboxílico, ácido ftálico, ácido tereftálico y ácidos triazin-triimino-carboxílicos tales como ácido 6,6',6''-(1,3,5-triazin-2,4,6-triil-triimino)-trihexanoico.

Todos los ácidos carboxílicos citados de los grupos están presentes en forma de sales de metal alcalino, sobre todo como sales de sodio o potasio, o como sales de amonio o sales de amonio sustituido (sales amínicas), por ejemplo con amoniaco, trialquilaminas (en donde los grupos alquilo pueden contener, de manera independiente entre sí, 1 a 6, preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono) o trialcanolaminas (en donde los grupos alcanol pueden contener, de manera independiente entre sí, 2 a 6, preferiblemente 2 o 3 átomos de carbono). Los ácidos carboxílicos mencionados pueden estar presentes en forma de mezclas.

Agentes protectores de metales no ferrosos preferidos son los azoles y sus sales de metal alcalino, en especial sus sales de sodio, preferiblemente triazoles, en particular toliltriazol, benzotriazol, tolutriazol hidratado, 1H-1,2,4-triazol, benzimidazol, benzotiazol, adenina, purina, 6-metoxipurina, indol, isoindol, isoindolina, piridina, pirimidina, 3,4-diaminopiridina, 2-aminopirimidina, 2-mercaptopirimidina y mercaptobenzotiazol, y sus derivados. En el documento EP 1.485.444 se describen, además, ejemplos típicos de derivados de toliltriazol y benzotriazol. No obstante, se prefieren toliltriazol, benzotriazol y sus sales sódicas.

Otros aditivos que puede contener el refrigerante o el concentrado refrigerante son colorantes, agentes de desnaturalización, sustancias amargas (por ejemplo, benzoato de denatonio), estabilizadores de aguas duras (por ejemplo, a base de ácido poliacrílico, ácido polimaléico, copolímeros de ácido acrílico-ácido maleico), agentes antiespumantes y antioxidantes convencionales.

- 5 El valor de pH de los concentrados según la invención está habitualmente en el intervalo de 7 a 9,5, preferiblemente 7 a 9 y, especialmente, 7,5 a 8,5. Eventualmente, el valor de pH deseado se puede ajustar por la adición de hidróxido de metales alcalinos, amoníaco o aminas. Para ello se prefieren hidróxido sólido de sodio o potasio, así como soluciones acuosas de sosa cáustica o hidróxido de potasio.

- 10 De manera preferida, el refrigerante está compuesto por 40% en peso o más, hasta 80% en peso, o menos, de agua y hasta 20% en peso o más, hasta 60% en peso, o menos, de un concentrado refrigerante. Típicamente, el concentrado refrigerante tiene un contenido de agua de 5% en peso o menor.

- 15 El concentrado refrigerante está compuesto, preferiblemente, por 90% en peso, o más, hasta 96% en peso, o menos, de anticongelante, preferiblemente 92% en peso o más, hasta 95% en peso, o menos y, de forma especialmente preferida, 93% en peso o más, hasta 94% en peso, o menos, siempre en relación con el peso total del concentrado. Estos valores corresponden a una cantidad de 18% en peso, o más, hasta 57,6% en peso, o menos, con respecto al peso total del refrigerante, preferiblemente 18,4% en peso, o más, hasta 57,0% en peso, o menos y, de manera especialmente preferida, a 18,6% en peso o más, hasta 56,4% en peso, o menos.

- 20 El concentrado refrigerante contiene, preferiblemente, hasta 0,5% en peso, o más, hasta 9,9% en peso, o menos, de ácidos orgánicos, preferiblemente, 0,9% en peso, o más, hasta 6% en peso, o menos y, de forma especialmente preferida, 1% en peso, o más, hasta 5% en peso, o menos, siempre en relación con el peso total del concentrado. Estos valores corresponden a una cantidad de 0,1% en peso, o más, hasta 5,94% en peso, o menos, con respecto al peso total del refrigerante, preferiblemente 0,18% en peso, o más, hasta 4,2% en peso, o menos y, de manera especialmente preferida, a 0,2% en peso o más, hasta 3,0% en peso, o menos.

- 25 El concentrado refrigerante contiene, preferiblemente, 0% en peso, o más, hasta 0,4% en peso, o menos, de azoles, preferiblemente triazoles, preferiblemente 0,005% en peso, o más, hasta 0,2% en peso, o menos y, de forma especialmente preferida, 0,01% en peso, o más, hasta 0,1% en peso, o menos, siempre en relación con el peso total del concentrado. Estos valores corresponden a una cantidad de 0% en peso, o más, hasta 0,06% en peso, o menos, con respecto al peso total del refrigerante, preferiblemente 0,001% en peso, o más, hasta 0,048% en peso, o menos y, de manera especialmente preferida, a 0,002% en peso o más, hasta 0,03% en peso, o menos.

- 30 El concentrado refrigerante contiene el/los inhibidor(es) silicático(s) de la corrosión preferiblemente en partes en peso de 100 ppm, o más, hasta 1.000 ppm o menos, preferiblemente, 300 ppm, o más, hasta 800 ppm o menos y, de forma especialmente preferida, 500 ppm, o más, hasta 600 ppm, o menos.

- 35 Según la invención, el concentrado refrigerante contiene el nitrato de metal alcalino, preferiblemente en una cantidad de 0,2% en peso, o más, hasta 0,9% en peso, o menos, más preferiblemente, 0,3% en peso, o más, hasta 0,7% en peso, o menos y, de forma especialmente preferida, 0,4% en peso, o más, hasta 0,5% en peso, o menos, siempre en relación con el peso total del concentrado. Estos valores corresponden a una cantidad de 0,04% en peso, o más, hasta 0,54% en peso, o menos, preferiblemente 0,06% en peso, o más, hasta 0,42% en peso, o menos y, de manera especialmente preferida, a 0,08% en peso o más, hasta 0,3% en peso, o menos, siempre con respecto al peso total del refrigerante.

- 40 Las composiciones según la invención se pueden preparar mezclando simplemente los componentes individuales.

Los sistemas de refrigeración pueden ser intercambiadores de calor con un circuito cerrado de refrigeración. Como ejemplos pueden citarse los intercambiadores de calor para motores de combustión (por ejemplo, de turismos y camiones) y centrales calefactoras.

- 45 Se ha observado que el uso de los refrigerantes según la invención, basados en concentrados refrigerantes, da lugar a una reducción importante de precipitados silicáticos y, en parte, incluso a la eliminación completa de dichos precipitados silicáticos.

Si no se indica lo contrario, todos los datos cuantitativos se refieren a partes en peso o porcentajes en peso.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un nitrato de metal alcalino como aditivo para refrigerantes en sistemas de refrigeración, para reducir o evitar precipitados.
- 5 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el nitrato de metal alcalino se selecciona del grupo consistente en nitrato sódico, nitrato de potasio o sus mezclas.
3. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el refrigerante contiene el nitrato de metal alcalino en una concentración de 0,04 a 0,54% en peso.
4. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el refrigerante contiene silicato como inhibidor de la corrosión.
- 10 5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sistema de refrigeración está compuesto por aluminio y/o una aleación de aluminio.
6. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los precipitados son precipitados de silicato.
- 15 7. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el concentrado refrigerante contiene, además, ácidos carboxílicos orgánicos y agentes protectores de metales no ferrosos.