

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 644**

51 Int. Cl.:

C09K 5/20 (2006.01)

C09K 5/10 (2006.01)

C23F 11/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2011 E 11161431 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2374859**

54 Título: **Líquido de transferencia de calor**

30 Prioridad:

08.04.2010 FR 1052670

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

14.02.2018

73 Titular/es:

**DEHON S.A. (100.0%)
4 rue de la Croix-Faubin
75011 Paris, FR**

72 Inventor/es:

BEHAGHEL, PIERRE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 654 644 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

Líquido de transferencia de calor

5 La invención se refiere a un líquido de transferencia de calor, por ejemplo, para su aplicación en un circuito de refrigeración de un vehículo a motor o en un edificio, en particular en este caso para un circuito de calefacción o de climatización de una vivienda o de un sitio industrial.

Los documentos US 2006/038159 A1, US 2004/086757 A1, US 2008/230740 A1, US 2006/027782 A1, DE 103 13 280A1 y Maria Teresa Sanz et al.: « Vapor Liquid Equilibria of Binary and Ternary Systems with Water, 1,3-Propanediol, and Glycerol » Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 46, no 3, 1 mai 2001, pages 635-639, describen diferentes fluidos de transferencia de calor.

10 La tendencia desde hace varios años es tener en cuenta el carácter ecológico de los líquidos de transferencia de calor, a los que se requiere que sean, en la medida de lo posible, biodegradables, de origen vegetal y preparados a partir de materias primas renovables.

15 Con el fin de evitar que los fluidos de transferencia de calor se congelen, la mayor parte de ellos utilizan bien monoetilenglicol (acrónimo MEG), que es tóxico, o bien monopropilenglicol (acrónimo MPG), que no es tóxico, pero principalmente de origen fósil. Uno de estos constituyentes se mezcla especialmente con un líquido de intercambio de calor tal como el agua para formar un líquido de transferencia de calor cuya temperatura de congelación se puede bajar entre -5 °C a -50 °C, por ejemplo, según las aplicaciones. No se puede utilizar sal para bajar la temperatura de congelación porque es demasiado corrosiva.

20 El uso de MPG ha supuesto un avance significativo ya que este producto no es tóxico. Sin embargo, el solicitante ha tratado de desarrollar un líquido de transferencia de calor todavía más ecológico.

En este enfoque, el solicitante se ha encontrado principalmente con la siguiente dificultad: si es posible encontrar componentes alternativos para bajar la temperatura de congelación de un líquido de transferencia de calor (de forma clásica y por mala utilización de la palabra se habla de productos «anticongelantes»), estos componentes tienen otros inconvenientes que hacen que su uso sea inapropiado.

25 Por ejemplo, la glicerina (o glicerol) es un producto anticongelante eficaz, ecológico y de bajo coste, pero muy viscoso y muy denso; además, es difícil de asociarle un inhibidor de corrosión eficaz, y la glicerina resiste mal la temperatura y se acidifica fuertemente cuando se calienta, presentando así un pH difícil de estabilizar.

30 El 1,3-propanodiol, producido a partir de glucosa extraída de materias primas vegetales tales como el almidón de maíz, presenta en cuanto a él numerosas ventajas en términos de viscosidad y de estabilidad de pH. Pero tiene la desventaja de ser caro.

Es a este dilema al que el solicitante ha buscado una solución.

35 Por tanto, la invención se refiere a un líquido de transferencia de calor que comprende un líquido de intercambio de calor tal como el agua y un componente dispuesto para bajar la temperatura de congelación de este líquido de intercambio de calor, caracterizado por el hecho de que dicho componente está formado de una mezcla que contiene, en masa entre 55 y 65 % de glicerina y entre 35 y 45 % de 1,3-propanodiol, conteniendo además dicho líquido de transferencia de calor, un inhibidor de corrosión.

40 La invención es destacable porque propone una combinación que no había sido contemplada por el experto en la técnica. En efecto, el experto en la técnica, fabricante de líquido de transferencia de calor, es un industrial obligado a las limitaciones logísticas de almacenamiento. Él no habría considerado seriamente una solución que obliga a almacenar dos productos diferentes, más aún cuando la glicerina no puede ser almacenada en el exterior ya que generalmente requiere un calentamiento constante para preservar y mantener sus características de fluidez. El experto en la técnica además habría considerado aún menos una combinación tal en la que el 1,3-propanodiol puro da entera satisfacción desde un punto de vista técnico y químico, mientras que la glicerina plantea muchos problemas que no incitan a utilizarla, ni siquiera mezclada con otro elemento. Y, sin embargo, combinando estos

45 elementos, en contra de estos *a priori* y en las proporciones determinadas, es como el solicitante ha logrado desarrollar un líquido de transferencia de calor sin monoetilenglicol ni monopropilenglicol y que presenta múltiples ventajas:

- una gran estabilidad de pH, pudiendo ser inhibido fácilmente su poder corrosivo por los inhibidores de corrosión;
- 50 – una fluidez importante que permite su buena manipulación;
- un precio controlado gracias a la utilización de la glicerina;
- un origen vegetal y, por lo tanto, un carácter ecológico marcado, siendo los dos productos no tóxicos y renovables;

- características mejoradas para la glicerina sin dañar las del 1,3-propanodiol, pudiendo conservar el líquido, especialmente, en las proporciones reivindicadas, sus cualidades químicas sin degradar su pH hasta 200 °C, ya que los inhibidores de la corrosión cumplen correctamente su función.

5 El fluido de transferencia de calor de la invención se puede utilizar ventajosamente como un líquido de refrigeración de un motor térmico de vehículo a motor o como líquido de transferencia de calor en un circuito de climatización o de calefacción de un edificio, ya sea de vivienda o industrial.

10 Según la invención, dicho componente está formado por una mezcla que comprende entre 35 % y 45 % de 1,3-propanodiol y entre 55 % y 65 % de glicerina. El solicitante ha descubierto en efecto que, en estas proporciones, las cualidades del producto están perfectamente optimizadas en relación con su coste. Las proporciones aún más optimizadas son, en este caso, 40 % de 1,3-propanodiol y 60 % de glicerina.

Según la invención, el líquido comprende un inhibidor de corrosión, en particular un inhibidor orgánico, que comprende, por ejemplo, sebacato de sodio (o sebacato de disodio) (es decir, la sal de sodio del ácido sebácico) y/o toliltriazol y/o un diazol, preferiblemente imidazol. El solicitante se ha dado cuenta en particular de que la presencia de un diazol es especialmente eficaz para la estabilización del pH del fluido de transferencia de calor.

15 La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de un líquido de transferencia de calor que comprende un líquido de intercambio de calor tal como el agua y un componente dispuesto para bajar la temperatura de congelación de este líquido de intercambio de calor, estando formado dicho componente de una mezcla de 55 a 65 % de glicerina, de 35 a 45 % de 1,3-propanodiol y comprendiendo ácido sebácico, caracterizado por el hecho de
20 que el ácido sebácico se solubiliza previamente a su mezcla con la glicerina y el 1,3-propanodiol. Tal procedimiento permite una fabricación eficaz del líquido de transferencia de calor.

Según una forma de realización preferida en este caso, el ácido sebácico se mezcla previamente con el toliltriazol y/o con un diazol (preferiblemente el imidazol) en un concentrado inhibidor de corrosión.

El procedimiento presentado anteriormente es adecuado para la fabricación del líquido presentado anteriormente.

25 La invención se refiere también al uso del líquido presentado anteriormente como líquido de refrigeración de un motor térmico de un vehículo de motor o como un líquido de transferencia de calor en un circuito de climatización o de calefacción de un edificio.

La invención se comprenderá mejor con ayuda de la siguiente descripción de la forma de realización preferida del líquido de transferencia de calor de la invención.

30 Un líquido de transferencia de calor conforme a la invención comprende un líquido de intercambio de calor, preferiblemente agua desmineralizada, y un componente anticongelante formado de una mezcla de glicerina y de 1,3-propanodiol; el 1,3-propanodiol se fabrica preferiblemente a partir de glucosa extraída de materias primas vegetales tales como almidón de maíz, que son recursos renovables; en concreto, se usa, por ejemplo, el propanodiol que se comercializa bajo la marca registrada Susterra™. La glicerina se denomina también glicerol. El líquido de transferencia de calor puede comprender también otros diversos componentes; en las formas de
35 realización presentadas, comprende un concentrado formado por una mezcla de inhibidores de corrosión, un componente antiespuma y finalmente un colorante, a título evidentemente opcional. El colorante es en concreto clorofilina E141.

Según una primera forma de realización, el líquido de transferencia de calor está dispuesto para presentar una temperatura de congelación sensiblemente igual a -30 °C. Su composición es la siguiente, en porcentajes máxicos:

- 40 - agua desmineralizada: 45,9365 %
- sosa cáustica al 30,5 %: 1,080 %
- ácido sebácico: 0,816 %
- toliltriazol (por ejemplo, en polvo): 0,070 %
- imidazol: 0,080 %
- 45 - 1,3-propanodiol: 20,800 %
- glicerol: 31,200 %
- componente antiespuma (en este caso a base de silicona, por ejemplo, comercializado con el nombre Foam Ban 3588G): 0,015 %
- colorante: 0,0025 %

ES 2 654 644 T3

La fabricación del líquido de transferencia de calor según esta primera forma de realización se lleva a cabo mezclando los componentes de este líquido en el orden de su presentación anterior. El respeto de este orden es particularmente ventajoso porque permite solubilizar el ácido sebácico (presente, por ejemplo, en forma de polvo) antes de mezclarlo con la glicerina y el 1,3-propanodiol. Esto permite obtener el líquido de transferencia de calor en buenas condiciones.

5

Conforme a una forma de realización particular en este caso, con el fin de facilitar la manipulación de los diferentes componentes, se utiliza en la fabricación del líquido de refrigeración un concentrado inhibidor de corrosión, que presenta la siguiente composición:

- agua desmineralizada: 65,902 %
- sosa cáustica al 30,5 %: 18,000 %
- ácido sebácico: 13,600 %
- tolitriazol (por ejemplo, en polvo): 1,165 %
- imidazol: 1,333 %

10

Así, el líquido presenta la siguiente composición

- agua desmineralizada: 41,9825 %
- 1,3-propanodiol: 20,800 %
- glicerol: 31,200 %
- concentrado inhibidor de corrosión: 6,000 %
- componente anti-espuma: 0,015 %
- colorante: 0,0025 %

15

20

En este caso, el procedimiento de fabricación puede comprender las siguientes etapas. En primer lugar, se fabrica el concentrado inhibidor de corrosión por la mezcla de sus componentes en el orden de su presentación anterior; el ácido sebácico se solubiliza así antes de su mezcla con la glicerina y el 1,3-propanodiol. El procedimiento se puede detallar entonces de la siguiente manera. Se carga el agua desmineralizada y después el 1,3-propanodiol en un tanque en el que están dispuestos medios de mezclado adecuados y bien conocidos por los expertos en la técnica; se trata por ejemplo de un mezclador. Se homogeneiza la mezcla y después se añade la glicerina, que debe estar preferiblemente a una temperatura superior a 35 °C, y se agita la mezcla hasta homogeneización completa; para este fin, se verifica preferiblemente de forma visual que el producto es bien homogéneo y que las fases ya no están separadas. Se añade entonces el concentrado y se mezcla, preferiblemente durante al menos una hora. Se añade finalmente el componente antiespuma, después el colorante y se homogeneiza el conjunto. El pH del líquido obtenido a 20 °C está sensiblemente comprendido entre 8,4 y 8,6, su densidad a 20 °C es sensiblemente igual a 1,092 módulo 0,002, su reserva de alcalinidad está comprendida entre 6 y 7 ml y su temperatura congelación es sensiblemente igual a -30 °C módulo 2 °C.

25

30

La fabricación previa del concentrado inhibidor de corrosión es clásica, preferiblemente por introducción de los aditivos sucesivamente en el orden de su presentación anterior, es decir: agua desmineralizada, sosa cáustica, ácido sebácico, tolitriazol polvo e imidazol, y se agita la mezcla hasta disolución total de cada uno de los componentes. Con el fin de garantizar la concentración adecuada de cada uno de los componentes y, en particular, del ácido sebácico y de la sosa, es preferible proceder a un análisis o una determinación previa del contenido de sebacato de sodio antes de su uso. El pH del concentrado obtenido está comprendido entre 9,0 y 9,2 a 20 °C, su densidad es aproximadamente igual a 1,068 módulo 0,002.

35

40

Según una segunda forma de realización, el líquido de transferencia de calor se forma con un concentrado inhibidor de corrosión optimizado para utilización en invierno y especialmente para resistir una temperatura de congelación sensiblemente igual a -15 °C; en particular, puede ser almacenado en el exterior incluso durante el invierno. En este caso, la composición del concentrado es la siguiente, en porcentajes máxicos:

- concentrado optimizado para el verano presentado anteriormente: 75,000 %
- glicerol: 25,000 %

45

El líquido de transferencia de calor se forma entonces con las siguientes proporciones:

- agua desmineralizada: 41,9825 %

ES 2 654 644 T3

- 1,3-propanodiol: 20,800 %
 - glicerol: 29,200 %
 - concentrado inhibidor de corrosión: 8,000 %
 - componente antiespuma: 0,015 %
- 5 – colorante: 0,0025 %

El procedimiento de fabricación del líquido de transferencia de calor según esta segunda forma de realización es idéntico al procedimiento de fabricación del líquido de transferencia de calor según la primera forma de realización, siendo modificadas solamente las cantidades efectivas para adaptar las concentraciones. Las características de densidad, reserva de alcalinidad, pH y temperatura de congelación son idénticas.

- 10 Del mismo modo, el procedimiento de fabricación del concentrado optimizado para el invierno es idéntico al del concentrado optimizado para el verano, con la adición suplementaria de glicerol una vez que se ha fabricado el concentrado optimizado para el verano.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Líquido de transferencia de calor que comprende un líquido de intercambio de calor tal como el agua y un componente dispuesto para bajar la temperatura de congelación de este líquido de intercambio de calor, caracterizado por el hecho de que dicho componente está formado por una mezcla que comprende, en masa, entre 55 % y 65 % de glicerina y entre 35 % y 45 % de 1,3-propanodiol, comprendiendo además dicho líquido de transferencia de calor un inhibidor de corrosión.
2. Líquido según la reivindicación precedente, en el que dicho componente está formado de una mezcla que comprende, en masa, 40 % de 1,3-propanodiol y 60 % de glicerina.
- 10 3. Líquido según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el inhibidor de corrosión es, en particular un inhibidor orgánico, por ejemplo, sebacato de sodio y/o tolitriazol y/o un diazol, con preferencia el imidazol.
4. Uso del líquido de una de las reivindicaciones 1 a 3, como líquido de refrigeración de un motor térmico de vehículo de motor o como líquido de transferencia de calor en un circuito de climatización o de calefacción de un edificio.
- 15 5. Procedimiento de fabricación de un líquido de transferencia de calor que comprende un líquido de intercambio de calor tal como el agua y un componente dispuesto para bajar la temperatura de congelación de este líquido de intercambio de calor, estando formado dicho componente de una mezcla que comprende, en masa, entre 55 % y 65 % de glicerina, entre 35 % y 45 % de 1,3-propanodiol y que comprende ácido sebácico, caracterizado por el hecho de que el ácido sebácico se solubiliza previamente a su mezcla con la glicerina y el 1,3- propanodiol.
6. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que el ácido sebácico se mezcla previamente con tolitriazol y/o con un diazol (con preferencia el imidazol) en un concentrado inhibidor de corrosión.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, adaptado para la fabricación del líquido de una de las reivindicaciones 1 a 3.