



HU000031958T2

(19) **HU**(11) Lajstromszám: **E 031 958**(13) **T2****MAGYARORSZÁG****Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala**

EURÓPAI SZABADALOM SZÖVEGÉNEK FORDÍTÁSA

(21) Magyar ügyszám: **E 12 772981**(22) A bejelentés napja: **2012. 10. 18.**(51) Int. Cl.: **C09K 5/10** (2006.01)**C23F 11/18** (2006.01)

(96) Az európai bejelentés bejelentési száma:

EP 20120772981

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

PCT/EP 12/070675

(97) Az európai bejelentés közzétételi adatai:

EP 2744869 A1 **2013. 05. 02.**

(87) A nemzetközi közzétételi szám:

WO 13060616

(97) Az európai szabadalom megadásának meghirdetési adatai:

EP 2744869 B1 **2016. 12. 07.**

(30) Elsőbbségi adatok:

11186718 **2011. 10. 26.****EP**

(73) Jogosult(ak):

Haertol Chemie GmbH, 39126 Magdeburg (DE)

(72) Feltaláló(k):

BRINCK, Carmen, 39291 Möser (DE)**DÜHRING, Egon, 39167 Ixleben (DE)**

(74) Képviselő:

SBGK Szabadalmi Ügyvivői Iroda, Budapest

(54)

Alkálifém-nitrát adalékként hűtőrendszerek hűtőanyagához

Az európai szabadalom ellen, megadásának az Európai Szabadalmi Közlönyben való meghirdetésétől számított kilenc hónapon belül, felszólalást lehet benyújtani az Európai Szabadalmi Hivatalnál. (Európai Szabadalmi Egyezmény 99. cikk(1))

A fordítást a szabadalmas az 1995. évi XXXIII. törvény 84/H. §-a szerint nyújtotta be. A fordítás tartalmi helyességét a Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala nem vizsgálta.

Alkáli-fém-nitrát adalékként hűtőrendszerek hűtőanyagához

Leírás

A találmány műszaki területe

A találmány alkáli-fém-nitrát adalékanyagként való alkalmazására vonatkozik hűtőrendszerek hűtőanyagához a kiválások, különösképpen a korróziógátlóra visszavezethető szilikátos kiválások, csökkentésére vagy megszüntetésére.

A találmány műszaki háttere

A zárt hűtőáramú különböző hűtőrendszerekben, mint például a gáz-, benzin- és dízelmotorok hőcserélőjében, hűtőanyagok alkalmazása széles körben elterjedt és nagy jelentőségű.

A hűtőrendszerek különböző fémekből állhatnak, ahol sok szempontból az alumíniumra és az alumíniumötvözetekre utalunk, mivel ezek jó mechanikai tulajdonságokkal és magas hőmérsékleten is jó hőállósággal rendelkeznek és viszonylag könnyűek és olcsók.

A hűtőrendszerek előállításánál az egyes építőelemeket forrasztásos eljárással kötik össze egymással. Az alumínium és az alumíniumötvözetek forrasztásánál folyatószer alkalmaznak a felületen előforduló oxidréteg feloldására. Ehhez előnyösen fluorid- és/vagy klorid-tartalmú folyatószer alkalmaznak. Az US 2,179,258 szabadalom egy ilyen folyatószer alapvető nyilvánosságra hozását tartalmazza. Egy példája az alumínium számára megfelelő hagyományos folyatószernek a kálium-fluorid, kálium-alumínium-fluorid, cink-klorid, lítium-klorid, nátrium-klorid és kálium-klorid tartalmú összetétel. Az oxidréteg eltávolítása után magas hőmérsékleten történik maga a forrasztás. A forrasztás befejezése után mégis maradnak még folyatószer maradékok a hűtőrendszerben. E maradékok eltávolítása céljából a kész hűtőrendszer kielégítő öblítése a költségek miatt csak ritkán történik meg.

A folyatószer maradványok hűtőrendszerben hagyása oda vezet, hogy ezek a hűtőanyag szilikátos korrózióinhibitorá(i)val nem-kívánatos kiválásokat eredményeznek, a szilikátok sem töltik be többé a korrózióinhibitor funkciójukat a rendszerben.

A hűtőanyagok egyebek mellett termikusan stabilizált szilikátokat, mint pl. orto- vagy metasilikátokat (pl. nátrium-metaszilikát) tartalmaznak, amelyek a hűtőrendszer belső felületén egy védőréteget képeznek, anélkül hogy magát a fémfelületet megtámadnák. Az alumíniumfelületen lévő szilikátréteg a korróziót megakadályozza vagy megnehezíti.

Az US 2003/0111645 ismertet egy szilárd vizoldható tablettát hűtőanyag rendszerben való használatra. Az összetétel egyebek mellett nátrium-nitrátot tartalmaz a dízel motorok hengerborításán a kavitáció megakadályozására.



Az US 2004/027124 nyilvánosságra hoz egy karbonsav-alapú hűtőanyag összetételt. Az összetétel nitrátokat tartalmaz a sók által okozott korrózió megakadályozása céljából.

Az US 6,299,794 leír egy vízmentes foszfátmentes és antikorrózív propilén-glikol-alapú fagyásgátló-összetételt, amely többek között nitrátokat tartalmazhat.

Az US 2003/0071242 leír egy poliol-alapú hűtőanyag-összetételt, ahol a poliol ADH-enzim-inhibitor hatású. Nátrium-nitrátot javasolnak korrózió inhibitornak.

EP 0245557 leír egy stabilizált fagyásgátló/hűtőanyag-összetételt, amely, egyebek mellett, nitrátokat tartalmazhat korrózió inhibitorként.

DE 3514216 leír egy eljárást a belsőégésű motorok hűtőrendszerében a szilikát kiválás csökkentésére, amelyeknél már fellépett az alumíniumkorrózió.

Jelen találmány célja volt egy hűtőanyag-koncentrátum és egy ehhez való hűtőanyag rendelkezésre bocsátása, amely a hűtőrendszerben a forrasztás után a még folyatószer maradványok okozta szilikátos korrózióinhibitorok kiválásának hátrányait nem vagy csak csökkentett mértékben mutatja.

A találmány leírása

A találmány szerint meglepő módon azt találtuk, hogy a szilikátok kiválása a hűtőanyaghoz, illetve a hűtőanyag-koncentrátumhoz alkálifém-nitrát hozzáadásával csökkenthető vagy megakadályozható.

Ennek megfelelően a találmány alkálifém-nitrát adalekként való alkalmazására vonatkozik a hűtőrendszerekben a kiválások csökkentésére vagy elkerülésére. Egy előnyös konkrét kiviteli mód szerint a találmány alkálifém-nitrát adalekként való alkalmazására vonatkozik hűtőanyag-koncentrátumhoz és hűtőanyaghoz, különösen szilikátos korrózió inhibitor tartalmú hűtőanyag-koncentrátumhoz és hűtőanyaghoz, a kiválások, különösen a szilikátos kiválások, különösen az alumínium és alumíniumötvözeteknél, csökkentésére vagy elkerülésére a hűtőrendszerekben.

A hűtőanyagokban és hűtőanyag-koncentrátumokban korrózió inhibitorként lévő szilikátok (a következőkben 'szilikátos korrózió inhibitorok') esetében, amelyek a fluorid- és klorid-tartalmú folyatószerrel kiválásokat (a következőkben 'szilikátos-kiválások') képeznek, vízzoldékony szervesetlen szilikátokról van szó, mint például alkálifém-ortoszilikátok és/vagy alkálifém-metaszilikátok. Tipikus példák a nátrium- és kálium-ortoszilikátok, valamint a nátrium- és kálium-metaszilikátok.

Az alkálifém-nitrátot előnyösen az alábbiakból álló csoportból választjuk: nátrium-nitrát, kálium-nitrát és nátrium-nitrát és kálium-nitrát keverékei. Az alkálifém-nitrát koncentrációja előnyösen 0,04 tömeg % -tól 0,54 tömeg%-ig terjed a hűtőanyag teljes tömegére vonatkoztatva. Különösen előnyös egy alkálifém-nitrát hozzáadása 0,4 tömeg% vagy ennél kevesebb mennyiségben.

A koncentrátumhoz továbbá különböző adalékokat adhatunk, amelyek, mindegyik a fajtája szerint, a belőlük előállított hűtőanyag tulajdonságait javítják és a hűtőrendszert a korróziótól védik.

A fagyvédőszer mellett a hűtőanyagban, illetve hűtőkoncentrátumban még egy vagy több 3-16 szénatomos alifás, cikloalifás vagy aromás monokarbonsav(ak) alkálifém-, ammónium- vagy szubsztituált ammónium-sójuk formájában, egy vagy több 3-21 szénatomos alifás vagy aromás di- vagy trikarbonsav(ak) alkálifém-, ammónium- vagy szubsztituált ammónium-sójuk formájában, színesfém védőszerek, borátok (mint pl.: nátrium-tetraborát (Borax)), benzoátok, nitritek (mint pl.: nátrium-nitrit), 2-15, előnyösen 4-8 szénatomos alifás, cikloalifás vagy aromás aminok, foszfátok (mint pl.: dinátrium-hidrogénfoszfát, trinátrium-foszfát), glukonátok (mint szilikátstabilizátor) és ezek keveréke lehet jelen.

Egy előnyös kiviteli mód szerint a találmány szerinti hűtőanyag, illetve hűtőanyag-koncentrátum mentes a nitritektől, foszfátoktól és aminoktól.

Típusos, a találmány szerinti alkalmazható fagyvédő szerek az 1-3 hidroxilcsoporttal rendelkező alkoholok és ezek vízzoldékony származékai. Ide tartoznak az egyértékű alkoholok, diolok, triolok valamint a diolok és triolok mono- C_1 - C_4 -alkil-éter származékai, például az 1- vagy 2-propanol, mono-, di-, tri- vagy tetraetilén-glikol, mono-, di-, tri- vagy tetrapropilén-glikol vagy a diolok, triolok vagy glicerín vízzel elegyedő mono- C_1 - C_4 -alkil-éterei. Különösen előnyös az alábbiakból álló csoportból kiválasztott fagyvédő szer: monoetilén-glikol, monopropilén-glikol (1,2-propándiol), glicerín és ezek keverékei.

Egyenes vagy elágazó láncú alifás vagy cikloalifás monokarbonsavként például a propionsav, pentánsav, hexánsav, ciklohexil-ecetsav, oktánsav, 2-etil-hexánsav, nonánsav, izononánsav, dekánsav, undekánsav vagy dodekánsav jönnek szóba. Aromás monokarbonsavként különösen a benzoésav alkalmas, mellette például a C_1 - C_4 -alkil-benzoésavak, mint o-, m-, p-metil-benzoésav vagy p-tert.-butil-benzoésav, valamint a hidroxilcsoport tartalmú aromás monokarbonsavak, mint o-, m-, vagy p-hidroxí-benzoésav, o-, m- vagy p-(hidroxí-metil)-benzoésav vagy halogén-benzoésavak, mint o-, m- vagy p-fluor-benzoésav jönnek szóba.

A di- vagy trikarbonsavak típusos példája a malonsav, borostyánkősav, glutársav, adipinsav, pimelinsav, parafasav, azelaínsav, szebacinsav, undekándisav, dodekándisav, diciklopentadién-dikarbonsav, ftálsav, tereftálsav és a triazin-triimino-karbonsavak, mint 6,6',6''-(1,3,5-triazin-2,4,6-triil-triimino)-trihexánsav.

A csoport összes nevezett karbonsavai alkálifém-sóként, mindenek előtt, mint nátrium- vagy kálium-sók, vagy mint ammónium-sók vagy szubsztituált ammónium-sók (amin-sók) vannak jelen, pl.: ammóniával, trialkil-aminokkal (ahol az alkilcsoportok egymástól függetlenül 1 - 6, előnyösen 1 - 3 szénatomosak lehetnek) vagy trialkanol-aminokkal (ahol az alkanolcsoportok egymástól függetlenül 2 - 6, előnyösen 2 vagy 3 szénatomosak lehetnek) képzett sók. A nevezett karbonsavak keverékként is jelen lehetnek.

Az előnyös színesfém védőanyagok a vízőldékony azolok és ezek alkálifém-sói különösen ezek nátrium-sói, előnyösek a triazolok, különösen a tolil-triazol, benzotriazol, hidrált tolil-triazol, 1H-1,2,4-triazol, benzimidazol, benzotiazol, adenin, purin, 6-metoxi-purin, indol, izoindol, izoindolin, piridin, pirimidin, 3,4-diamino-piridin, 2-amino-pirimidin, 2-merkaptopirimidin és merkaptó-benzotiazol és ezek származékai. Tipikus példaként ismertet tolil-triazol- és benzotriazol-származékokat ezen kívül az EP I 485 444. Előnyösek még a tolil-triazol, benzotriazol és ezek nátrium-sói.

További adalékok, amelyeket a hűtőanyag, illetve a hűtőanyag-koncentrátum tartalmazhat, a hagyományos színezékek, denaturáló anyagok, keserű anyagok (pl.: denatonium-benzoát), vízkeménység-stabilizátorok (pl.: poliakrilsav, polimaleinsav, akrilsav-maleinsav kopolimer alapúak), habzásgátlók és antioxidánsok.

A találmány szerinti koncentrátumok pH-értéke szokásos módon a 7-9,5, előnyösen a 7-9, különösen előnyösen a 7,5-8,5 tartományban van. A kívánt pH-értéket adott esetben alkálifém-hidroxid, ammónium-hidroxid vagy aminosav hozzáadásával lehet beállítani. Szilárd nátrium- vagy kálium-hidroxid éppúgy, mint vizes nátronlúg vagy kálilúg megfelelő erre a célra.

A hűtőanyag előnyösen 40 tömeg%-tól 80 tömeg%-ig terjedően vízből és 20 tömeg%-tól 60 tömeg%-ig terjedő mennyiségben egy hűtőanyag-koncentrátumból áll. A hűtőanyag-koncentrátum víztartalma jellemzően 5 tömeg% vagy kevesebb.

A hűtőanyag-koncentrátum előnyösen 90 tömeg%-tól 96 tömeg%-ig terjedően, előnyösen 92 tömeg%-tól 95 tömeg%-ig terjedően, különösen előnyösen 93 tömeg%-tól 94 tömeg%-ig terjedő mennyiségben fagyvédőszerből áll, mindegyik esetben a koncentrátum teljes tömegére vonatkoztatva. Ez a hűtőanyag teljes tömegére vonatkoztatva 18 tömeg%-tól 57,6 tömeg%-ig terjedő, előnyösen 18,4 tömeg%-tól 57,0 tömeg%-ig terjedő, különösen előnyösen 18,6 tömeg%-tól 56,4 tömeg%-ig terjedő mennyiségnek felel meg.

A hűtőanyag-koncentrátum előnyösen 0,5 tömeg%-tól 9,9 tömeg%-ig terjedően, előnyösen 0,9 tömeg%-tól 6 tömeg%-ig terjedően, különösen előnyösen 1 tömeg%-tól 5 tömeg%-ig terjedően szerves savat tartalmaz, mindegyik esetben a koncentrátum teljes tömegére vonatkoztatva. Ez a hűtőanyag teljes tömegére vonatkoztatva 0,1 tömeg%-tól 5,94 tömeg%-ig terjedő, előnyösen 0,18 tömeg%-tól 4,2 tömeg%-ig terjedő, különösen előnyösen 0,2 tömeg%-tól 3,0 tömeg%-ig terjedő mennyiségnek felel meg.

A hűtőanyag-koncentrátum előnyösen 0 tömeg%-tól 0,4 tömeg%-ig terjedően, előnyösen mindegyik a koncentrátum teljes tömegére vonatkoztatva 0,005 tömeg%-tól 0,2 tömeg%-ig terjedően, különösen előnyösen 0,01 tömeg%-tól 0,1 tömeg%-ig terjedő mennyiségben azolokat, előnyösen triazolokat tartalmaz. Ez a hűtőanyag teljes tömegére vonatkoztatva 0 tömeg%-tól 0,06 tömeg%-ig terjedő, előnyösen 0,001 tömeg%-tól 0,048 tömeg%-ig terjedő, különösen előnyösen 0,002 tömeg%-tól 0,03 tömeg%-ig terjedő mennyiségnek felel meg.

A hűtőanyag-koncentrátum a szilikátos korrózióinhibitor(oka)t előnyösen 100 ppm-től 1000 ppm-ig terjedő, előnyösen 300 ppm-től 800 ppm-ig terjedő, különösen előnyösen 500 ppm-től 600 ppm-ig terjedő tömegrészben tartalmazza.

A találmány szerinti a hűtőanyag-koncentrátum az alkálifém-nitrátot előnyösen 0,2 tömeg%-tól 0,9 tömeg%-ig terjedő, előnyösebben 0,3 tömeg%-tól 0,7 tömeg%-ig terjedő, különösen előnyösen 0,4 tömeg%-tól 0,5 tömeg%-ig terjedő mennyiségben tartalmazza, mindegyik a koncentrátum teljes tömegére vonatkoztatva. Ez a hűtőanyag teljes tömegére vonatkoztatva 0,04 tömeg%-tól 0,54 tömeg%-ig terjedő, előnyösen 0,06 tömeg%-tól 0,42 tömeg%-ig terjedő, különösen előnyösen 0,08 tömeg%-tól 0,3 tömeg%-ig terjedő mennyiségnek felel meg.

A találmány szerinti összetételek az egyes összetevők egyszerű összekeverésével előállíthatók.

A hűtőrendszerek lehetnek zárt hűtőáramú hőcserélők. Például a belsőégésű motorok (pl.: személygépkocsik és tehergépjárművek) és tömbfűtőművek hőcserélője.

Arra a megfigyelésre jutottunk, hogy a találmány szerinti hűtőanyag-koncentrátumra alapozott hűtőanyag alkalmazása a szilikátos kiválások jelentős csökkenéséhez, részben akár teljes elmaradásához vezet.

Amennyiben másképpen nincs jelezve, minden tömegadat tömegrészre, illetve tömeg százalékra vonatkozik.



SZTNH-100031491

Szabadalmi igénypontok

1. Alkáli-fém-nitrát alkalmazása hűtőanyag adalékként hűtőrendszerekben a kiválások csökkentésére vagy megszüntetésére.
2. Az 1. igénypont szerinti alkalmazás, **azzal jellemezve, hogy** az alkáli-fém-nitrátot a nátrium-nitrát, kálium-nitrát vagy ezek keverékeiből álló csoportból választjuk.
3. Az előző igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, **azzal jellemezve, hogy** a hűtőanyag az alkáli-fém-nitrátot 0,04 - 0,54 tömeg%-ban tartalmazza.
4. Az előző igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, **azzal jellemezve, hogy** a hűtőanyag korrózióinhibitorként szilikátot tartalmaz.
5. Az előző igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, **azzal jellemezve, hogy** a hűtőrendszer alumíniumból és/vagy alumíniumötvözetből áll.
6. Az előző igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, **azzal jellemezve, hogy** kiváláson szilikátkiválást értünk.
7. Az előző igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, **azzal jellemezve, hogy** a hűtőkoncentrátum továbbá szerves karbonsavakat és színesfém védőszereket tartalmaz.

A meghatalmazott:

János P. Szabó
 SZTNH Szabadalmi Ügyvivői Iroda
 1051 Budapest, Andrássy út 113.
 Telefon: 461-1000 Fax: 461-1099
 Email: sztnh@sztnh.hu