

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 225**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/06** (2006.01)

**F01P 3/00** (2006.01)

**C23F 11/08** (2006.01)

**C09K 5/20** (2006.01)

**C23F 11/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2009 PCT/US2009/063587**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO10054224**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 09825497 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2352800**

54 Título: **Fluidos de transferencia de calor y formulaciones inhibitoras de la corrosión para la utilización de los mismos**

30 Prioridad:

**07.11.2008 US 112367 P**

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

**29.03.2017**

73 Titular/es:

**PRESTONE PRODUCTS CORPORATION (100.0%)  
69 Eagle Road  
Danbury, CT 06810, US**

72 Inventor/es:

**YANG, BO;  
GERSHUN, ALEKSEI y  
WOYCIESJES, PETER**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 607 225 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

Fluidos de transferencia de calor y formulaciones inhibitoras de la corrosión para la utilización de los mismos.

5 **Antecedentes**

Los motores de vehículo modernos generalmente requieren un fluido de transferencia de calor (refrigerante líquido) para proporcionar una protección duradera durante todo el año de sus sistemas refrigerantes. Los requisitos principales de los fluidos de transferencia de calor son que proporcionen una transferencia de calor eficiente para controlar y mantener la temperatura del motor para una economía del combustible y lubricación eficientes, y eviten averías del motor debidas a congelación, desbordamiento por ebullición o sobrecalentamiento. Un requisito clave adicional de un fluido de transferencia de calor es que proporciona protección frente a la corrosión de todos los metales del sistema de refrigeración en un amplio intervalo de temperaturas y condiciones de funcionamiento. Más allá de la protección de los metales, la protección contra la corrosión ayuda a que el fluido de transferencia de calor cumpla su función principal de transferir el exceso de calor desde el motor hasta el radiador para su disipado.

Un sistema de refrigeración de automoción moderno típico contiene diversos componentes para cumplir sus funciones de diseño. En particular, un sistema de refrigeración de automoción puede contener los componentes siguientes: un motor, un radiador, una bomba de refrigerante, un ventilador, un radiador de calefacción, una manguera de calentamiento, termostato, una manguera del radiador y un depósito de recuperación. Pueden incorporarse componentes adicionales, tales como un enfriador del aceite de transmisión y/o un enfriador del aceite del motor en algunos vehículos de motor diésel o vehículos de alto rendimiento, un sumidero de calor en vehículos híbridos de gas-eléctricos y un intercambiador de calor en algunos vehículos que contienen un motor turboalimentado. Se utilizan típicamente muchos tipos diferentes de metales para fabricar las diversas partes de los componentes del sistema de refrigeración. Por ejemplo, puede utilizarse hierro fundido y aleaciones de aluminio fundido para los bloques de cilindros, las cabezas de cilindros, los colectores de admisión, las bombas de refrigeración y las cajas de dispositivos electrónicos de potencia. Pueden utilizarse aleaciones de aluminio y cobre forjado para radiadores y radiadores de calefacción. Con frecuencia se utiliza acero para las juntas de cabeza de cilindro y para componentes pequeños, tales como tapones de congelación y cajas para alojar bombas de refrigeración y rotores de bomba de refrigeración. En termostatos con frecuencia se utilizan aleaciones de cobre.

Pueden aparecer muchos tipos de problema en los sistemas de refrigeración de motores, entre ellos la corrosión. Entre los problemas comunes relacionados con la corrosión en los sistemas de refrigeración de automoción se incluyen: (1) corrosión por cavitación y oxidación de las cabezas de los cilindros y de los bloques de cilindros, (2) fugas en sellos, fallo del fuelle metálico y corrosión por cavitación en bombas de agua, (3) oxidación de soldadura, formación de incrustaciones calcáreas y depósitos y tensocorrosión en radiadores y radiadores de calefacción, (4) atasco del termostato, y (5) corrosión intersticial en cuellos de manguera. Además, la erosión-corrosión, la corrosión galvánica, la corrosión debajo de los depósitos y la corrosión por corrientes de fuga pueden producirse en sitios y condiciones susceptibles en los sistemas de refrigeración.

Con el fin de garantizar una vida útil prolongada y para satisfacer sus funciones de diseño, los componentes metálicos utilizados en los sistemas de refrigeración de automoción deben protegerse contra la corrosión por el fluido de transferencia de calor. Además, el fluido de transferencia de calor debería ser compatible con los materiales no metálicos (tales como mangueras, juntas y plásticos) utilizados en los sistemas de refrigeración. La corrosión excesiva o degradación de los materiales utilizados en el sistema de refrigeración pueden conducir a una reducción sustancial de la resistencia de un material o componente, a una pérdida del fluido de transferencia de calor del sistema y a un consecuente mal funcionamiento de uno o más de los componentes del sistema de refrigeración. La totalidad de dichos sucesos puede resultar en una avería del motor. Además, debe indicarse que incluso una corrosión relativamente leve puede resultar en la formación de productos de corrosión que pueden formar incrustaciones calcáreas o depósitos sobre las superficies de transferencia de calor. Estas incrustaciones calcáreas o depósitos pueden reducir en gran medida la tasa de transferencia de calor. El depósito excesivo de incrustaciones calcáreas o productos de corrosión también puede conducir a una restricción del flujo del fluido de transferencia de calor en el radiador y tubos del radiador de calefacción, llegando incluso a atascar el radiador de la calefacción y/o el radiador. La reducción sustancial de la tasa de transferencia de calor y la restricción del flujo del fluido de transferencia de calor puede conducir a un sobrecalentamiento del motor.

Además de proporcionar una protección fiable frente a la corrosión para diversos componentes metálicos en los sistemas de refrigeración, un fluido de transferencia de calor también debería presentar las propiedades siguientes para cumplir sus requisitos de uso como fluido funcional durante todo el año para un vehículo: elevada conductividad térmica, elevada capacidad calorífica o elevado calor específico, buena fluidez dentro del intervalo de temperaturas de uso, elevado punto de ebullición, bajo punto de congelación, baja viscosidad, baja toxicidad y seguridad de utilización, eficaz en función de los costes y con una disponibilidad adecuada, químicamente estable bajo las temperaturas y condiciones de utilización, baja tendencia a la formación de espuma, buena compatibilidad con los materiales, es decir, que no produzca corrosión, erosión o degradación de los materiales del sistema incluyendo los materiales tanto metálicos como no metálicos.

Con el fin de satisfacer el deseo del cliente de más potencia, comodidad y seguridad, y de satisfacer la necesidad de un menor consumo de combustible y menores emisiones contaminantes, se están desarrollando continuamente nuevas tecnologías para los vehículos. Se están dedicando grandes esfuerzos al desarrollo de nuevas tecnologías de propulsión medioambientalmente más respetuosas, a nuevas tecnologías de fabricación más eficaces respecto a los costes y a la exploración de nuevos métodos para incrementar la utilización de metales y/o materiales más ligeros. Con frecuencia se requieren nuevas tecnologías de fluidos de transferencia de calor para satisfacer las exigencias de los nuevos sistemas de refrigeración o para mejorar el rendimiento del fluido de transferencia de calor, tal como una protección contra la corrosión mejorada.

El documento US2007/0120094A1 da a conocer un fluido de transferencia del calor inhibidor de la corrosión que comprende por lo menos 5% a 99% (p/p) de agente depresor del punto de congelación, 1% a 95% (p/p) de agua y una composición inhibidora de la corrosión que comprende: un fosfato inorgánico, un dispersante polimérico polielectrolito soluble en agua y por lo menos un componente adicional que comprende por lo menos un ácido carboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>, un silicato y una silicona o un compuesto siloxano estabilizador de silicato. El documento US5080818 A da a conocer una composición anticongelante utilizada en agua de refrigeración para un motor de automóvil que comprende glicol, agua y un agente inhibidor de la corrosión, comprendiendo dicho agente un compuesto fosfórico, un compuesto de manganeso y/o de magnesio y un agente protector de la corrosión.

Se requieren mejoras en la protección de los metales frente a la corrosión por los refrigerantes para incrementar la protección contra la corrosión y satisfacer las exigencias de los nuevos sistemas de refrigeración. En particular sigue existiendo una necesidad de mejora del rendimiento de protección contra la corrosión de los fluidos de transferencia de calor para la utilización en sistemas de refrigeración que contienen intercambiadores de calor producidos mediante un procedimiento de soldadura fuerte bajo atmósfera controlada (CAB, por sus siglas en inglés) y protección contra la corrosión a temperatura elevada.

#### Breve descripción

Inesperadamente los presentes inventores han descubierto que la resistencia del fluido de transferencia de calor frente a la degradación térmica (estabilidad del fluido de transferencia de calor) tras periodos de utilización muy prolongados tiende a ser mejor con rendimientos de protección contra la corrosión más elevados del fluido de transferencia de calor. De esta manera, existe una necesidad de fluidos de transferencia de calor que proporcionen una protección contra la corrosión mejorada de todos los metales y componentes metálicos en los sistemas de refrigeración de automoción.

Dicha necesidad es satisfecha por lo menos en parte por un fluido de transferencia de calor que comprende:

- un depresor del punto de congelación,
- un ácido carboxílico alifático, una sal del mismo, o una combinación de los anteriormente indicados,
- un fosfato inorgánico,
- un compuesto de magnesio,
- agua desionizada,
- un componente seleccionado de entre el grupo que consiste de compuestos de azol, inhibidores de la corrosión de aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos, fosfinocarboxilatos y combinaciones de dos o más de los componentes anteriormente indicados.

Más particularmente, dicho fluido de transferencia de calor comprende además nitrato, encontrándose dicho nitrato en una cantidad inferior o igual a 40 ppm y encontrándose dicho fluido de transferencia de calor libre de silicatos y boratos.

En la presente memoria se describe además un sistema de transferencia de calor que comprende un fluido de transferencia de calor tal como se ha indicado en la presente memoria y un aparato de transferencia de calor.

#### Breve descripción de los dibujos

la figura 1 es una curva de polarización para los ejemplos 5 y 6 y para los ejemplos comparativos 12 y 14.

la figura 2 es una curva de polarización para los ejemplos 7 y 8, y para el ejemplo comparativo 12.

#### Descripción detallada

En la presente memoria se dan a conocer unas composiciones de fluido de transferencia de calor que proporcionan

una protección mejorada contra la corrosión de metales utilizando sistemas de refrigeración, de protección contra la congelación y el desbordamiento por ebullición y también que presentan una tendencia baja a la formación de espuma, que cumplen con los requisitos de la norma ASTM D3306. En particular, se mejora la protección contra la corrosión de metales y componentes metálicos en los sistemas de refrigeración que contienen intercambiadores de calor producidos mediante el procedimiento de soldadura fuerte bajo atmósfera controlada y de protección contra la corrosión a temperatura elevada.

Los fluidos de transferencia de calor comprenden una combinación única de ácidos carboxílicos alifáticos monobásicos y/o dibásicos o las sales de los mismos, un fosfato inorgánico, un compuesto de magnesio y un componente seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos de azol, inhibidores de la corrosión de aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos, fosfinocarboxilatos y combinaciones de dos o más de los componentes anteriormente indicados. El fluido de transferencia de calor puede comprender además componentes opcionales, tales como dispersantes de polímeros, inhibidores de la formación de incrustaciones calcáreas, inhibidores de la corrosión adicionales y similares.

El fluido de transferencia de calor puede encontrarse libre de nitrito, iones amonio y amoníaco. El fluido de transferencia de calor puede encontrarse libre de ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico o sales del mismo. El fluido de transferencia de calor puede encontrarse libre de iones amonio, amoníaco, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y sales del mismo. El fluido de transferencia de calor puede comprender 0,03 por ciento en peso o menos de ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y sales del mismo y encontrarse libre de iones amonio y amoníaco. El fluido de transferencia de calor puede comprender 40 ppm o menos de nitrato y encontrarse libre de ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y sales del mismo, iones amonio y amoníaco. El fluido de transferencia de calor puede encontrarse libre de nitrito, amoníaco, iones amonio, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y sales del mismo.

La sustancia depresora del punto de congelación puede ser un alcohol o mezcla de alcoholes. Entre los alcoholes ejemplificativos se incluyen alcoholes monohídricos o polihídricos y mezclas de los mismos. El alcohol puede seleccionarse de entre el grupo que consiste de metanol, etanol, propanol, butanol, furfurool, alcohol furfurílico, alcohol terahidrofurfurílico, alcohol furfurílico etoxilado, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, éter glicerol-1,2-dimetílico, éter glicerol-1,3-dimetílico, monoetiléter de glicerol, sorbitol, 1,2,6-hexanotriol, trimetilpropano, alcoxi-alcanoles, tales como metoxietanol y combinaciones de dos o más de los anteriormente indicados.

La sustancia depresora del punto de congelación puede encontrarse presente en una cantidad de entre aproximadamente 10 por ciento en peso (%p) y aproximadamente 99,9% en peso, respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de dicho intervalo, el depresor del punto de congelación puede encontrarse presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 30% en peso, o más específicamente, superior o igual a aproximadamente 40% en peso. También dentro de dicho intervalo, el depresor del punto de congelación puede encontrarse presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente 99,5% en peso, o más específicamente, inferior o igual a aproximadamente 99% en peso.

El ácido carboxílico alifático, sal del mismo o combinación de los anteriormente indicados (denominado posteriormente en la presente memoria carboxilato alifático) presenta 6 a 15 átomos de carbono. El carboxilato alifático puede comprender un único o múltiples grupos carboxilo y puede ser lineal o ramificado. Entre los carboxilatos alifáticos ejemplificativos se incluyen ácido 2-etil-hexanoico, ácido neodecanoico y ácido sebáico.

El carboxilato alifático puede encontrarse presente en una cantidad de entre aproximadamente 0,05% en peso y aproximadamente 10 por ciento en peso, respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de dicho intervalo el carboxilato alifático puede encontrarse presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 0,1% en peso o, más específicamente, superior o igual a aproximadamente 0,2% en peso. También dentro de dicho intervalo, el carboxilato alifático puede encontrarse presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente 7% en peso, o más específicamente, inferior o igual a aproximadamente 5% en peso.

El fosfato inorgánico puede ser ácido fosfórico, ortofosfato sódico, ortofosfato potásico, pirofosfato sódico, pirofosfato potásico, polifosfato sódico, polifosfato potásico, hexametáfosfato sódico, hexametáfosfato potásico o una combinación de dos o más de los fosfatos anteriormente indicados.

El fosfato inorgánico puede encontrarse presente en una cantidad de entre aproximadamente 0,002% en peso y aproximadamente 5 por ciento en peso, respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de dicho intervalo, el fosfato inorgánico puede encontrarse presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 0,005% en peso, o más específicamente, superior o igual a aproximadamente 0,010% en peso. También dentro de dicho intervalo, el fosfato inorgánico puede encontrarse presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente 3% en peso, o más específicamente, inferior o igual a aproximadamente 1% en peso.

El compuesto de magnesio es un compuesto que puede producir iones de magnesio al disolverse en una solución que contiene agua a temperatura ambiente. El compuesto de magnesio puede ser un compuesto de magnesio

inorgánico, tal como nitrato de magnesio, sulfato de magnesio o una combinación de los mismos. El compuesto de magnesio es soluble en el fluido de transferencia de calor. El término soluble, tal como se utiliza en la presente memoria, se define como la disolución de manera que no resulte visible ninguna materia en partículas al ojo desnudo. El compuesto de magnesio también puede ser una sal de magnesio formada entre iones de magnesio y un ácido orgánico que contiene uno o más grupos ácido carboxílico, tal como poliacrilato de magnesio, polimaleato de magnesio, lactato de magnesio, citrato de magnesio, tartrato de magnesio, gluconato de magnesio, glucoheptonato de magnesio, glicolato de magnesio, glucarato de magnesio, succinato de magnesio, hidroxisuccinato de magnesio, adipato de magnesio, oxalato de magnesio, malonato de magnesio, sulfamato de magnesio, formiato de magnesio, acetato de magnesio, propionato de magnesio, sal de magnesio de ácido tricarboxílico alifático o de ácido tetracarboxílico alifático, y combinaciones de los compuestos de magnesio anteriormente indicados.

El compuesto de magnesio puede encontrarse presente en una cantidad suficiente para que el fluido de transferencia de calor presente una concentración de iones magnesio de entre 0,5 y 100 partes por millón en peso (ppm) del fluido de transferencia de calor. Dentro de dicho intervalo, la concentración de iones magnesio puede ser superior o igual a aproximadamente 1 ppm, o más específicamente, superior o igual a aproximadamente 2 ppm. También dentro de dicho intervalo, la concentración de iones magnesio puede ser inferior o igual a aproximadamente 50 ppm, o más específicamente, inferior o igual a aproximadamente 30 ppm.

El fluido de transferencia de calor comprende además un componente seleccionado de entre el grupo que consiste de compuestos de azol, inhibidores de la corrosión en aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos, fosfinocarboxilatos y combinaciones de dos o más de los componentes anteriormente indicados.

Entre los compuestos de azol ejemplificativos se incluyen benzotriazol, toliiltriazol, metilbenzotriazol (por ejemplo 4-metil-benzotriazol y 5-metil-benzotriazol), butil-benzotriazol y otros alquil-benzotriazoles (por ejemplo el grupo alquilo contiene entre 2 y 20 átomos de carbono), mercaptobenzotiazol, tiazol y otros tiazoles sustituidos, imidazol, bencimidazol y otros imidazoles sustituidos, indazol e indazoles sustituidos, tetrazol y tetrazoles sustituidos. También pueden utilizarse combinaciones de dos o más de los azoles anteriormente indicados.

El compuesto de azol puede utilizarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,01% en peso y aproximadamente 4% en peso, respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de dicho intervalo, el compuesto de azol puede encontrarse presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 0,05% en peso, o más específicamente, superior o igual a aproximadamente 0,1% en peso. También dentro de dicho intervalo, el compuesto de azol puede encontrarse presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente 2% en peso, o más específicamente, inferior o igual a aproximadamente 1% en peso.

Los fosfonocarboxilatos son compuestos fosfonados que presentan la fórmula general:



en la que por lo menos un grupo R en cada unidad es un COOM, CH<sub>2</sub>OH, grupo sulfono o fosfona y el otro grupo R que puede ser igual o diferente del primer grupo R, es un hidrógeno o un COOM, hidroxilo, fosfona, sulfono, sulfato, alquilo C<sub>1-7</sub>, grupo alqueno C<sub>1-7</sub> o un grupo alquilo C<sub>1-7</sub> o alqueno C<sub>1-7</sub> sustituido con carboxilato, fosfona, sulfono, sulfato y/o hidroxilo; n es 1 o un número entero superior a 1, y cada M es hidrógeno o un ión de metal alcalino, tal como un ión sodio, ión potasio y similar. Además, por lo menos un grupo COOM se encuentra presente en uno de los grupos R. Preferentemente, los fosfonocarboxilatos son oligómeros fosfonados o una mezcla de oligómeros fosfonados de ácido maleico, de fórmula H[CH(COOM)CH(COOM)]<sub>n</sub>-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, en la que n es 1 o un número entero superior a 1, y M es una especie catiónica (por ejemplo cationes de metal alcalino), de manera que el compuesto es soluble en agua. Entre los fosfonocarboxilatos ejemplificativos se incluyen ácido fosfonosuccínico, 1-fosfona-1,2,3,4-tetracarboxibutano y 1-fosfona-1,2,3,4,5,6-hexacarboxihexano. Los fosfonocarboxilatos pueden ser una mezcla de compuestos que presentan la fórmula anterior con valores diferentes para 'n'. El valor medio de 'n' puede ser de entre 1 y 2, o más específicamente, de entre 1,3 y 1,5. La síntesis de los fosfonocarboxilatos es conocida y se describe en la patente US nº 5.606.105.

El fosfonocarboxilato puede utilizarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,5 ppm y aproximadamente 0,15% en peso, respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de dicho intervalo, el fosfonocarboxilato puede encontrarse presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 2 ppm, o más específicamente, superior o igual a aproximadamente 5 ppm. También dentro de dicho intervalo, el fosfonocarboxilato puede encontrarse presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente 0,05% en peso, o más específicamente, inferior o igual a aproximadamente 0,02% en peso.

Los fosfinocarboxilatos son compuestos que presentan la fórmula general:



en la que por lo menos un grupo R<sup>1</sup> en cada unidad es un COOM, CH<sub>2</sub>OH, grupo sulfono o fosfona, y el otro grupo R<sup>1</sup>, que puede ser igual o diferente del primer grupo R<sup>1</sup>, es un hidrógeno o un COOM, hidroxilo, fosfona, sulfono,

5 sulfato, grupo alquilo C<sub>1-7</sub>, grupo alqueno C<sub>1-7</sub> o un grupo alquilo C<sub>1-7</sub> o alqueno C<sub>1-7</sub> sustituido con carboxilato, fosfona, sulfona, sulfato y/o hidroxilo; n es un número entero igual o superior a 1, y cada M es hidrógeno o un ión de metal alcalino, tal como un ión sodio, un ión potasio y similares. De manera similar, por lo menos un grupo R<sup>2</sup> en cada unidad es un grupo COOM, CH<sub>2</sub>OH, sulfona o fosfona y el otro grupo R<sup>2</sup> puede ser igual o diferente del primer grupo R<sup>2</sup> es un hidrógeno o un grupo COOM, hidroxilo, fosfona, sulfona, sulfato, grupo alquilo C<sub>1-7</sub>, grupo alqueno C<sub>1-7</sub> o un grupo alquilo C<sub>1-7</sub> o un grupo alqueno C<sub>1-7</sub> sustituido con un carboxilato, fosfona, sulfona, sulfato y/o hidroxilo; m es un número entero igual o superior a 0. Además, puede encontrarse presente por lo menos un grupo COOM en uno de los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>. Entre los fosfinocarboxilatos ejemplificativos se incluyen el oligómero ácido fosfinosuccínico y sales tal como se indica en las patentes US nº 6.572.789 y nº 5.018.577. Los fosfonocarboxilatos pueden ser una mezcla de compuestos que presentan la fórmula anteriormente indicada con valores diferentes de 'n' y 'm'.

15 El fosfinocarboxilato puede utilizarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,5 ppm y aproximadamente 0,2% en peso, respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de dicho intervalo el fosfinocarboxilato puede encontrarse presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 3 ppm, o más específicamente, superior o igual a aproximadamente 10 ppm. También dentro de dicho intervalo, el fosfinocarboxilato puede encontrarse presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente 0,1% en peso, o más específicamente, inferior o igual a aproximadamente 0,05% en peso.

20 El fluido de transferencia de calor adicionalmente comprende agua. El agua adecuada para la utilización incluye agua desionizada o agua desmineralizada. El agua puede utilizarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,1% en peso y aproximadamente 90% en peso, respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de dicho intervalo el agua puede encontrarse presente en una cantidad superior o igual a 0,5% en peso, o más específicamente, superior o igual a 1% en peso. También dentro de dicho intervalo el agua puede encontrarse presente en una cantidad inferior o igual a 70% en peso, o más específicamente, inferior o igual a 60% en peso.

30 El fluido de transferencia de calor puede comprender opcionalmente uno o más polímeros solubles en agua (PM: 200 a 200.000 daltons), tales como policarboxilatos, por ejemplo ácidos poliacrílicos o poliacrilatos, polímeros basados en acrilato, copolímeros, terpolímeros y quadpolímeros, tales como copolímeros de acrilato/acrilamida, polimetacrilatos, ácidos polimaleicos o polímeros de anhídrido maleico, polímeros basados en ácido maleico, copolímeros y terpolímeros de los mismos, polímeros basados en acrilamida modificada, incluyendo poli(acrilamidas), copolímeros y terpolímeros basados en acrilamida; en general, entre los polímeros solubles en agua adecuados para la utilización se incluyen homopolímeros, copolímeros, terpolímeros e interpolímeros que presentan: (1) por lo menos una unidad monomérica que contiene ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados C<sub>3</sub> a C<sub>16</sub> o sales de los mismos, o (2) por lo menos una unidad monomérica que contiene ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados C<sub>3</sub> a C<sub>16</sub>, tales como amidas, nitrilos, ésteres de carboxilato, haluros (por ejemplo cloruros) de ácido y anhídridos de ácido, y combinaciones de los mismos.

40 El fluido de transferencia de calor puede comprender opcionalmente uno o más de entre un agente antiespumante o desespumante, dispersante, inhibidor de incrustaciones calcáreas, surfactante, colorantes y otros aditivos a refrigerantes.

45 Entre los surfactantes ejemplificativos se incluyen ésteres de ácido graso, tales como ésteres de ácido graso de sorbitán, polialquilenglicoles, ésteres de polialquilenglicol, copolímeros de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), derivados polioxialqueno de un éster de ácido graso de sorbitán y mezclas de los mismos. El peso molecular medio de los surfactantes no iónicos puede ser de entre aproximadamente 55 y aproximadamente 300.000, o más específicamente de entre aproximadamente 110 y aproximadamente 10.000. Entre los ésteres de ácido graso de sorbitán adecuados se incluyen monolaurato de sorbitán (por ejemplo comercializado bajo la marca comercial Span® 20, Arlacel® 20, S-MAZ® 20M1), monopalmitato de sorbitán (por ejemplo Span® 40 o Arlacel® 40), monoestearato de sorbitán (por ejemplo Span® 60, Arlacel® 60 o S-MAZ® 60K), monooleato de sorbitán (por ejemplo Span® 80 o Arlacel® 80), nonosesquioleato de sorbitán (por ejemplo Span® 83 o Arlacel® 83), trioleato de sorbitán (por ejemplo Span® 85 o Arlacel® 85), tristearato de sorbitán (por ejemplo S-MAZ® 65K), monotalato de sorbitán (por ejemplo S-MAZ® 90). Entre los polialquilenglicoles adecuados se incluyen polietilenglicoles, polipropilenglicoles y mezclas de los mismos. Entre los ejemplos de polietilenglicoles adecuados para la utilización se incluyen CARBOWAX™, polietilenglicoles y metoxipolietilenglicoles de Dow Chemical Company (por ejemplo CARBOWAX PEG 200, 300, 400, 600, 900, 1.000, 1.450, 3.350, 4.000 y 8.000, etc.) o polietilenglicoles PLURACOL® de BASF Corp. (por ejemplo Pluracol® E 200, 300, 400, 600, 1.000, 2.000, 3.350, 4.000, 6.000 y 8.000, etc.). Entre los ésteres de polialquilenglicol adecuados se incluyen monoésteres y diésteres de diversos ácidos grasos, tales como los ésteres de polietilenglicol MAPEG® de BASF (por ejemplo, MAPEG® 200ML o monolaurato PEG 200, MAPEG® 400 DO o dioleato de PEG 400, MAPEG® 400 MO o monooleato de PEG 400 y MAPEG® 600 DO o dioleato de PEG 600, etc.). Entre los copolímeros adecuados de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) se incluyen diversos surfactantes de copolímero en bloque plurónico y plurónico R de BASF, surfactantes no iónicos DOWFAX, fluidos UCON™ y lubricantes SYNALOX de DOW Chemical. Entre los derivados polioxialqueno adecuados de un éster de ácido graso de sorbitán se incluyen monolaurato de polioxietilén-sorbitano 20 (por ejemplo los productos comercializados bajo las marcas comerciales TWEEN 20 o T-MAZ 20), monolaurato de polioxietilén-sorbitano 4 (por ejemplo TWEEN 21), monopalmitato de polioxietilén-sorbitano 20 (por ejemplo

TWEEN 40), monoestearato de polioxietilén-sorbitano 20 (por ejemplo TWEEN 60 o T-MAZ 60K), monooleato de polioxietilén-sorbitano 20 (por ejemplo TWEEN 80 o T-MAZ 80), triestearato de polioxietileno 20 (por ejemplo TWEEN 65 o T-MAZ 65K), monooleato de polioxietilén-sorbitano 5 (por ejemplo TWEEN 81 o T-MAZ 81), trioleato de polioxietilén-sorbitano 20 (por ejemplo TWEEN 85 o T-MAZ 85K) y similares.

Entre los agentes antiespumantes ejemplificativos se incluyen antiespumantes basados en emulsión de polidimetilsiloxano. Entre ellos se incluyen PC-5450NF de Performance Chemicals, LLC en Boscafen, NH; CNC antifoam XD-55 NF y XD-56 de CNC International en Woonsocket, RI. Entre otros antiespumantes adecuados para la utilización en la presente invención se incluyen copolímeros de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), tal como Pluronic L-61 de BASF.

Generalmente, los agentes antiespumantes opcionales pueden comprender una silicona, por ejemplo SAG 10 o productos similares disponibles de OSI Specialties, Dow Corning, u otros proveedores; un copolímero en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno (OE-OP) y un copolímero en bloque de propileno-óxido de etileno-óxido de propileno (OP-OE-OP) (por ejemplo Pluronic L61, Pluronic L81 u otros productos Pluronic o Pluronic C); poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno), por ejemplo PPG 2000 (es decir, óxido de polipropileno con un peso molecular medio de 2.000); sílice amorfo hidrofóbico; un producto basado en polidiorganosiloxano (por ejemplo productos que contienen polidimetilsiloxano (PDMS) y similares); ácidos grasos o ésteres de ácido graso (por ejemplo ácido esteárico y similares); un alcohol graso, un alcohol alcoxilado y un poliglicol; un acetato de poliéter-poliol, hexaoleato de sorbital etoxilado poliéter y un poli(óxido de etileno-óxido de propileno) acetato de éter monoalílico; una cera, una nafta, queroseno y un aceite aromático, y combinaciones que comprenden uno o más de los agentes antiespumantes anteriormente indicados.

El fluido de transferencia de calor puede contener ingredientes orgánicos e inorgánicos, incluyendo (1) tampones de pH, tales como boratos y benzoatos y/o combinaciones de los mismos, (2) siliconas, utilizadas principalmente para la protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio y metales ferrosos, y (3) otros inhibidores de la corrosión, tales como molibdatos.

Un método para evitar la corrosión comprende poner en contacto un fluido de transferencia de calor tal como se indica en la presente memoria con un sistema de transferencia de calor. El sistema de transferencia de calor puede comprender componentes preparados mediante soldadura fuerte bajo atmósfera controlada. El sistema de transferencia de calor puede comprender aluminio.

El fluido de transferencia de calor se demuestra adicionalmente mediante los ejemplos no limitativos siguientes.

### Ejemplos

Los ejemplos se prepararon utilizando los materiales mostrados en la tabla 1.

Tabla 1.

Componente	Descripción
EG	Etilenglicol
Agua	
NaOH	Solución acuosa al 50% en peso de NaOH
KOH	Solución acuosa al 45% en peso de KOH
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Solución acuosa al 75% en peso de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Ácido sebácico	Sal potásica del ácido sebácico
Ácido 4-terc-butil-benzoico	Se utilizó materia prima obtenida de Sigma Aldrich, St. Louis, MO 63178
Bayhibit® AM	Solución acuosa al 50% en peso de ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico. Bayhibit® AM se encuentra disponible comercialmente de Bayer AG, Alemania
Bricorr 288	28% activo (como ácido) de ácido fosfosuccínico, dímeros de ácido fosfosuccínico y trímeros de ácido fosfosuccínico. Bricorr 288 se encuentra disponible comercialmente de Rhodia Inc. (USA), en forma de sales sódicas de los ácidos
Na-TT	Solución acuosa al 50% en peso de sal toliltriazol sódico, que es una mezcla de aproximadamente 60% de 5-metilbenzotriazol y aproximadamente 40% de 4-metilbenzotriazol y se encuentra disponible comercialmente de PMC Specialties Group, Inc., Cincinnati, OII 45217.
NaNO <sub>3</sub>	Solución acuosa al 45% en peso de nitrato sódico.
Pigmento naranja líquido 10245	Colorante disponible comercialmente de Chromatec.
Chromatint naranja 175	Colorante disponible comercialmente de Chromatec.
PM 5150	Antiespumante basado en propilenglicol (con un peso molecular medio de aproximadamente 2.000) disponible comercialmente de Prestone

Componente	Descripción
	Product Corporation, CT 06810.
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Hexahidrato de nitrato de magnesio.
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Tetrahidrato de nitrato de calcio.
Ácido neodecanoico	
Tenax WS5520	CAS n° de reg. 154730-82-2, productos de reacción de anhídrido de ácido graso aceite de sebo maleado, éster de dietilenglicol y las sales sódicas o potásicas de los mismos, disponibles comercialmente de MeadWestvaco.
EPML-483	Polímeros injertados de ácido polimerizables tal como se describe en la patente US n° 6.143.243.
2-3HA	Ácido 2-etilhexanoico.
Molibdato	Solución acuosa al 41,1% de dihidrato de molibdato sódico.
AR-940	Solución de poliacrilato sódico; PM=2.600, 40% de sólidos.

### Ejemplo 1 (no según la invención y ejemplos comparativos 1 a 5)

5 Las composiciones mostradas en la tabla 2 se sometieron a ensayo según la norma ASTM D4340 utilizando la aleación de aluminio moldeada en arena SAE 319 como espécimen de ensayo. En algunos casos se modificó el procedimiento ASTM D4340 para utilizar 50% en vol. de refrigerante + 50% en vol. de agua desionizada como solución de ensayo, tal como se indica en la tabla. Las cantidades en la tabla 2 son en porcentaje en peso respecto al peso total del fluido de transferencia de calor.

10

Tabla 2.

Componente	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Comp. Ex. 3	Comp. Ex. 4	Comp. Ex. 5	Ejemplo 1
EG	94,1172	94,0390	90,8019	93,6259	93,6542	93,6138
Agua	1,2454	1,2444	1,8749	1,2389	1,2393	1,2387
NaOH	1,7868	1,8287	0,0690	2,0658	2,0735	2,0655
KOH	-	-	2,6155	-	-	-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	-	-	0,2486	0,2486	0,2485
Ácido sebácico	2,0457	2,0420	-	2,0330	2,0337	2,0328
Ácido 4-terc-butil-benzoico	-	-	3,9842	-	-	-
Bayhibit® AM	-	0,0799	0,0799	-	-	-
Bricorr 288	0,0375	-	-	0,0373	-	0,0373
Na-TT	0,1993	0,1991	0,5625	0,1982	-	0,1982
NaNO <sub>3</sub>	0,4982	0,4978	-	0,4956	0,4957	0,4955
Pigmento naranja líquido 10245	0,0503	0,0503	-	0,0501	0,0501	0,0500
PM 5150	0,0067	0,0067	-	0,0066	0,0066	0,0066
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	0,0100	0,0095	0,0095	-	-	0,0100
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	0,0030	0,0027	0,0027	-	-	0,0030
	50% v	50% v				
Tasa de corrosión (mg/cm <sup>2</sup> /sem.)	0,53	1,12	0,75	5,29	4,10	0,12

15

20

La tabla 2 demuestra que el ejemplo 1 presenta un rendimiento de protección contra la corrosión mucho mejor que los fluidos comparativos en el ensayo ASTM D4340. El ejemplo comparativo 1 difiere del ejemplo 1 en que el ejemplo comparativo 1 no presenta fosfato inorgánico. El ejemplo 1 demuestra una protección contra la corrosión marcadamente mejorada. De manera similar, el ejemplo comparativo 4 difiere del ejemplo 1 en que el ejemplo comparativo 3 no presenta carboxilato alifático y contiene en su lugar un carboxilato aromático. El ejemplo 1 demuestra una protección contra la corrosión marcadamente mejorada en comparación con el ejemplo comparativo 3. Los ejemplos comparativos 4 y 5, en comparación con el ejemplo 1, demuestran el efecto drástico del compuesto de magnesio inorgánico.

### Ejemplos 2 a 4 y ejemplos comparativos 6 a 10

Las composiciones mostradas en la tabla 3 se sometieron a ensayo según la norma ASTM D4340 SAE 319. Las

cantidades composicionales en la tabla 3 son porcentajes en peso respecto al peso total del fluido de transferencia de calor, a menos que se indique lo contrario. Además de los componentes mostrados en la tabla 3, todos los ejemplos y ejemplo comparativos contenían un colorante y el resto hasta el total de las composiciones era agua.

5

Tabla 3.

Componente	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ej. comp. 11	Ejemplo 4
2-EHA	2,8857	2,8756	2,8644	2,8660	2,8753	2,8755	2,7914	2,8500	2,8753
Ácido neodecanoico	0,9619	0,9585	0,9555	0,9553	0,9584	0,9585	0,9305	0,9500	0,9584
Na-TT	0,475	0,6526	0,6718	0,4717	0,4733	0,4733	0,4733	0,4691	0,4733
EG	93,469	93,1432	92,8434	92,8294	93,1331	93,1393	90,4149	92,3123	93,1306
PM 5150	0,2000	0,1993	0,1987	0,1986	0,1993	0,1993	0,1935	0,1975	0,1993
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	0,1693	0,1693	0,1700	0,1700	0,1700	0,1700	0,1653	0,1700
Tenax WS5520	-	-	0,3000	0,3000	-	-	0,2921	-	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0,0094	-	-	-	0,0094
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	0,0027	0,0105	-	0,0027
EPML-483	-	-	-	-	-	-	-	0,4963	-
Molibdato	-	-	-	-	-	-	-	0,3459	-
NaOH	1,9869	1,9800	1,9736	2,1883	2,1597	2,1599	2,0972	2,1852	2,1597
D4340 Tasa de corrosión (mg/cm <sup>2</sup> /sem.)		4,50	1,54	2,63	4,56	-0,05	0,01	4,28	1,19

La tabla 3 muestra un conjunto diferente de datos que compara el rendimiento de protección contra la corrosión de los refrigerantes de ejemplo (ejemplos 2 a 4) y los refrigerantes comparativos (comp. 6 a comp. 11). Los resultados indican claramente que los refrigerantes de ejemplo muestran un rendimiento global de protección contra la corrosión superior al de los refrigerantes comparativos. En particular, la comparación entre el ejemplo comparativo 10 y el ejemplo 2 muestran el inesperado efecto del compuesto de magnesio. El ejemplo comparativo 10 y el ejemplo 2 presentan composiciones similares, que varían principalmente en el tipo de sal metálica utilizada. El ejemplo comparativo 10 utiliza Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y presenta una tasa de corrosión significativamente más alta que el ejemplo 2, que utiliza Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

10

15

#### Ejemplos 5 a 6 y ejemplos comparativos 12 a 14

Las composiciones mostradas en la tabla 4 se sometieron a ensayo para la protección contra la corrosión de aluminio soldado bajo atmósfera controlada. Las cantidades se expresan en porcentaje en peso respecto al peso total de la composición. Se utilizaron láminas de aleación de aluminio AA 3003 recubiertas con una cantidad uniforme de residuo de fundente de fluoroaluminato de potasio como electrodos de trabajo en los ensayos. Las muestras de metal se utilizaron sin modificación.

20

Para llevar a cabo los ensayos se utilizó una celda de ensayo similar a la indicada en el método de ensayo del laboratorio Ford (FLTM) BL-105-1, "Un método rápido para predecir la eficacia de refrigerantes inhibidos en intercambiadores de calor de aluminio". El volumen de solución utilizado en el ensayo era de aproximadamente 6 mililitros (ml). Se utilizó un alambre de platino como contraelectrodo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (KCl 3 M) en una sonda Luggin. La superficie de electrodo expuesta de la celda pequeña era de 2,54 cm<sup>2</sup>.

25

30

En dicho ensayo, se añadió a la celda el fluido refrigerante de ensayo y se calentó el aluminio recubierto con el residuo de fundente hasta la ebullición del fluido. Se sometió a ebullición el fluido durante una hora, manteniendo simultáneamente el volumen del fluido mediante adiciones de agua desionizada (en caso necesario) y después se redujo la temperatura del fluido a 80°C. Tras alcanzarse una temperatura de la solución en la celda de 80°C, la muestra se conectó a un potencióstato como electrodo de trabajo. Se midió el potencial de circuito abierto durante 5 minutos y se inició un barrido de polarización potenciodinámica a -20 mV frente al potencial de circuito abierto. Se escaneó el potencial a una tasa de 2 milivoltios por segundo (mVs<sup>-1</sup>) en la dirección anódica (positiva) hasta observar corrosión por picadura o hasta alcanzar un potencial aproximadamente 2 voltios (V) más anódico que el potencial de circuito abierto, el que se alcanzase en primer lugar.

35

40

Se registró la corriente como función del potencial. Al final del ensayo, se sometieron a análisis muestras del fluido antes y después del ensayo.

Tabla 4.

	Ej. comp. 12	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ej. comp. 13	Ej. comp. 14
EG	93,469	93,1393	92,8402	92,8427	93,1885
Na-TT	0,475	0,4733	0,4718	0,4718	0,4735
NaOH	1,9869	2,1598	2,1735	2,1735	1,9809
Ácido neodecanoico	0,9619	0,9585	0,9554	0,9554	0,9590
2-EHA	2,8857	2,8755	2,8662	2,8663	2,8770
Chromatint Naranja 175	0,0215	0,0214	0,0213	0,0213	0,0214
PM-5150	0,2	0,1992	0,1986	0,1986	0,1994
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	0,1700	0,1700	0,1700	-
Tenax WS5520	-	-	0,3000	0,3000	-
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-	0,0027	0,0027	-	-
Ácido sebácico	-	-	-	-	0,3000

- 5 La figura 1 demuestra que los ejemplos 5 y 6 proporcionan una protección contra la corrosión sustancialmente mejor para el aluminio soldado "CAB" (soldadura fuerte bajo atmósfera controlada) que los refrigerantes comparativos.

#### Ejemplos 7 y 8 y ejemplo comparativo 12

- 10 Las composiciones mostradas en la tabla 5 y en el ejemplo comparativo 12 se sometieron a ensayo para protección contra la corrosión del aluminio 319. Las cantidades en la tabla 5 son en porcentaje en peso respecto al peso total de la composición.

- 15 La placa AA 319 (diámetro: 2" x 3/8" de grosor), obtenida de The Metaspec Co., se utilizó como el electrodo. Las muestras se pulieron con papel de lija de carburo de silicio de grano 600, se limpió con acetona y se secó al aire antes de sumergirlo en la solución de ensayo.

- 20 Se utilizó una celda de ensayo del método de ensayo de laboratorio Ford (FLTM) BL-105-1, "Método rápido para predecir la eficacia de los refrigerantes inhibidos en intercambiadores de calor de aluminio" para llevar a cabo los ensayos para la muestra de placa AA 319 de aluminio colado en arena. La celda de ensayo FLTM BL-105-01 proporcionará una superficie de aluminio expuesta de 8,04 cm<sup>2</sup>. El volumen de solución utilizado en un ensayo era de aproximadamente 45 ml. Se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo. Como el electrodo de referencia se utilizó un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (KCl 3 M) en una sonda Luggin. Las soluciones de ensayo utilizadas en los ensayos se prepararon siguiendo las especificaciones FLTM BL-105-01.

- 25 Se utilizaron dos condiciones de ensayo para las muestras de placa de metal AA 319. En un ensayo, se añadió el fluido refrigerante de ensayo a la celda y el aluminio se calentó hasta la ebullición del fluido. El fluido se mantuvo bajo ebullición durante el ensayo, manteniendo simultáneamente el volumen de fluido mediante adiciones de agua desionizada (en caso necesario). La temperatura de la solución medida era de entre 100°C y 103°C. En la otra condición de ensayo (esta condición de ensayo se utilizó para el refrigerante del ejemplo comparativo 12), la temperatura de la solución de ensayo se mantuvo a 85°C durante el ensayo. La temperatura superficial del metal de ensayo era aproximadamente 10°C más alta que la temperatura de la solución para ambas condiciones de ensayo. Tras alcanzar la temperatura de la solución los 100°C o 85°C deseados durante aproximadamente 1 hora, se inició un barrido de polarización potenciodinámica en -20 mV frente al potencial del circuito abierto. Se realizó un escaneo del potencial a una tasa de 2 milivoltios por segundo (mVs<sup>-1</sup>) en la dirección anódica (positiva) hasta observar corrosión por picadura o hasta que se alcanzó un potencial 2 voltios (V) más anódico que el potencial del circuito abierto, el que se alcanzase en primer lugar. Se registró la corriente como función del potencial.

Tabla 5.

40

	Ejemplo 7	Ejemplo 8
EG	93,1093	93,1084
Na-TT	0,4750	0,4750
NaOH	2,1941	2,1941
Ácido neodecanoico	0,9600	0,9600
2-EHA	2,8751	2,8751
PM-5150	0,2000	0,2000
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,1700	0,1700
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,0054	0,0054
AR-940	0,0000	0,0010
Colorante	0,0110	0,0110

- La figura 2 demuestra que los ejemplos 7 y 8 proporcionan una mejor protección contra la corrosión para el aluminio

319 que el ejemplo comparativo 12, aunque el ensayo para el refrigerante del ejemplo comparativo 12 se llevó a cabo a una temperatura de solución más baja (es decir, condiciones menos corrosivas).

#### Ejemplo 5 y ejemplos comparativos 15 a 22

- 5 Se seleccionaron para la utilización tres tipos de radiador y dos radiadores de calefacción de tres modelos de vehículo industrial ligero norteamericano introducidos recientemente. Los radiadores y radiadores de calefacción  
10 habían sido producidos por diferentes fabricantes de Norteamérica, Europa o Japón. Dos radiadores y los radiadores de calefacción presentaban tubos plegados (tubos de tipo B). La capacidad medida de los dos radiadores de calefacción era de 1,65 ml y de ~4 ml por cavidad de tubo. La capacidad de los dos radiadores de tipo B era de aproximadamente 9 y 11 ml por cavidad de tubo. La capacidad del otro radiador era de aproximadamente 29,5 ml por cavidad de tubo. Tras retirar el cabecero y pinzar un extremo de los tubos del radiador o radiador de calefacción  
15 mecánicamente para reducir la luz, se utilizó un adhesivo epoxi de uso general eléctricamente no conductor y químicamente inerte para sellar un extremo de los tubos de radiador y de radiador de calefacción. Tras el curado durante la noche a temperatura ambiente, se separaron los tubos del radiador o radiador de calefacción en tubos individuales o en grupos de tubos (es decir, 8 tubos por cada grupo para el radiador de calefacción 1, 2 tubos por cada grupo para el radiador de calefacción 2, y 2 o 4 tubos por cada grupo para el radiador de tipo B) mecánicamente. Tras añadir el refrigerante de ensayo a cada tubo de radiador o radiador de calefacción, los otros extremos de los tubos se sellaron con cera de abeja (para los tubos utilizados en ensayos a temperatura ambiente) o una resina epoxi químicamente inerte de alta temperatura. Después, los tubos llenos de refrigerante y sellados se  
20 introdujeron en el medio de ensayo deseado a  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  o a  $90^\circ\text{C}$  en un horno para iniciar los ensayos de lixiviación. Se muestreó la solución de refrigerante en los tubos tras una exposición de 7 días, 28 días o 56 días, introduciéndola en un recipiente limpio y químicamente inerte y se sometió a análisis.
- 25 El refrigerante se diluyó al 50 por ciento en volumen con agua a menos que se indique como "prediluido". Las composiciones de los refrigerantes A a F se muestran en la tabla 6. Las cantidades se expresan en porcentaje en peso respecto al peso total de la composición antes de la dilución para los refrigerantes A a D. Las cantidades se muestran en porcentaje en peso respecto al peso total de la composición prediluida para los refrigerantes E y F. Los refrigerantes A a F se encuentran disponibles comercialmente y las composiciones mostradas en la tabla 6 son el  
30 resultado del análisis químico.

Tabla 6.

	Refrigerante A	Refrigerante B	Refrigerante C	Refrigerante D	Refrigerante E, Prediluido	Refrigerante F, Prediluido
EG	> 90	> 90	> 90	> 89	>49	>49
Toltriazol	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	-	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3
Nitrato	-	0,2 - 0,5	< 0,05	0,1 - 0,4	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2
Nitrito	-	-	0,05 - 0,2	0	-	-
Molibdato	-	-	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5	-	-
Ácido fosfórico	-	-	-	0,5 - 1	0,1 - 0,5	0,05 - 0,3
Mecaptobenzotiazol	-	-	-	0,05 - 0,3	0,05 - 0,1	0,05 - 0,1
Benzotriazol	-	-	-	0,1 - 0,2	-	-
2-EHA	1,7 - 3,5	-	1,7 - 3,5	-	-	-
Ácido sebácico	-	1,0 - 3,5	0,1 - 0,4	-	0,5 - 1,2	0,5 - 1,2
Ácido neodecanoico	0,1 - 1,5	-	-	-	-	-
Ácido benzoico	-	-	-	1,0 - 5,0	-	-
Ácido t-butil benzoico	-	-	-	-	0,3 - 1,0	0,3 - 0,8
Ácido metoxibenzoico	-	-	-	-	0,3 - 1,0	< 1,0
NaOH / KOH	0,4 - 2,0	0,4 - 2,0	0,4 - 3,0	0,4 - 5,0	0,4 - 3,0	0,4 - 3,0
Agua, antiespumante y pigmento	Cantidad hasta el total	Cantidad hasta el total				

- 35 Las composiciones de los refrigerantes utilizados para los ensayos se muestran en la tabla 7. Se muestran los resultados en las tablas 8 y 9.

Tabla 7.

	Ej. comp. 15	Ej. comp. 16	Ej. comp. 17	Ej. comp. 18	Ej. comp. 19	Ej. comp. 20	Ej. comp. 21	Ej. comp. 22
Refrigerante A	50% vol.	333,5 gramos	667 gramos					
Agua	50% vol.	300 ml	600 ml	50% vol.	50% vol.	50% vol.		
Bayhibit® AM		0,2668 gramos	0,5336 gramos					
NaOH		0,1700 gramos	2,2243 gramos					
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			1,6675 gramos					
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O			0,03603 gramos					
Refrigerante B				50% vol.				
Refrigerante C					50% vol.			
Refrigerante D						50% vol.		
Refrigerante E (prediluido)							100% vol.	
Refrigerante F (prediluido)								100% vol.

5

Tabla 8.

	Ej. comp. 15			Ej. comp. 16			Ej. comp. 17		
	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tubo de tipo B	Radiador 3, tubo de tipo B	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tubo de tipo B
		90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días		90°C, tras 7 días		90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/l									
pH, sin modificación	8,60	8,81	8,12	7,77	8,84	8,54	8,60	8,33	8,23
EG, % vol.	51,1	53,2	51,4	53,8	51,5	52,5	51,9	52,6	55,3
Silicio, mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Aluminio, mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	17	<2	3,5	4,7
Potasio, mg/l	4,5	220	370	570	3,5	190	4,5	170	140
Fósforo, mg/l	<2	<2	<2	<2	25	18	350	340	350
Cloruro, mg/l	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	12
Nitrato, mg/l	NA	ND	ND	ND	NA	NA	NA	NA	<10
Nitrito, mg/l	NA	ND	ND	NA	NA	NA	NA	NA	ND
Flúor, mg/l	ND	32	21	15	ND	94	ND	60	81

ND=no detectado; NA=no analizado

Tabla 8 (continuación)

10

	Ej. 5			Ej. comp. 18		
	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tubo de tipo B	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tubo de tipo B
		90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días		90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/l				ND	50	65
pH, sin	8,22	8,05	8,10	8,67	9,44	8,44

ES 2 607 225 T3

	Ej. 5			Ej. comp. 18		
	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tubo de tipo B	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tubo de tipo B
		90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días		90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días
modificación						
EG, % vol.	51,4	52,5	55,5	50,3	50,5	51,3
Silicio, mg/l	<2	2,1	2,8	3,5	0,1	0,5
Aluminio, mg/l	<2	<2	<2	0,7	6,7	0,4
Potasio, mg/l	4,5	150	120	2,66	93,2	480
Fósforo, mg/l	210	200	220	0,2	0,5	0,1
Cloruro, mg/l	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Nitrato, mg/l	<10	ND	ND	803	667	680
Nitrito, mg/l	ND	ND	ND	NA	25	15
Flúor, mg/l	ND	50	32	ND	50	32

ND=no detectado; NA=no analizado

Tabla 8 (continuación)

	Ej. comp. 19			Ej. comp. 20	
	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tubo de tipo B	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado
		90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días		90°C, tras 7 días
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/l					
pH, sin modificación	8,20	9,88	7,78	7,50	7,45
EG, % vol.	50,3	50,3	51,2	51,8	51,9
Silicio, mg/l	<2	<2	<2	<2	<2
Aluminio, mg/l	<2	11	2,2	<2	4,6
Potasio, mg/l	5.600	5.100	5.800	2.500	2.500
Fósforo, mg/l	2,2	<2	<2	1.000	1.000
Cloruro, mg/l	<10	<10	<10	<10	<10
Nitrato, mg/l	42	46	48	1.004	996
Nitrito, mg/l	503	25	453	ND	ND
Flúor, mg/l	ND	138	22	ND	46

5 ND=no detectado; NA=no analizado

Tabla 8 (continuación)

	Ej. comp. 21		
	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tubo de tipo B
		90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/l			
pH, sin modificación	7,74	7,82	7,71
EG, % vol.	50,9	51	51,4
Silicio, mg/l	5,0	2,1	5,8
Aluminio, mg/l	0,0	2,6	0,8
Potasio, mg/l	6.670	7.600	7.520
Fósforo, mg/l	388,3	379,6	334,8
Cloruro, mg/l	10	13	12
Nitrato, mg/l	1.521	1.615	1.556
Nitrito, mg/l	NA	ND	ND
Flúor, mg/l	ND	29	96

ND=no detectado; NA=no analizado

Tabla 8 (continuación)

	Ej. comp. 22			
	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tubo de tipo B	Radiador 3, tubo de tipo B
		90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días	90°C, tras 7 días
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/l				
pH, sin modificación	8,20	8,22	8,03	8,05
EG, % vol.	52,5	52,5	53,2	56,5
Silicio, mg/l	<2	<2	<2	<2
Aluminio, mg/l	<2	4,3	5,9	5,9
Potasio, mg/l	7.800	6.300	7.500	840
Fósforo, mg/l	270	260	250	260
Cloruro, mg/l	<10	<10	<10	<10
Nitrato, mg/l	1.424	1.305	1.270	1.422
Nitrito, mg/l	ND	ND	ND	ND
Flúor, mg/l	ND	44	76	95

ND=no detectado; NA=no analizado

5

Tabla 9

	Ej. comp. 21				Ejemplo 5				
	Refrigerante nuevo	Radiador 1, Tubo soldado	Radiador 2, tipo B	Radiador de calefacción 1, tipo B	Refrigerante nuevo	Radiador 1, Tubo soldado	Radiador 2, tipo B	Radiador de calefacción 1, tipo B	Radiador de calefacción 2, tipo B
		20°C, tras 28 días	20°C, tras 28 días	20°C, tras 28 días		20°C, tras 28 días	20°C, tras 28 días	20°C, tras 28 días	20°C, tras 28 días
Observación	-	Cant. Moderada ppt	Cantidad moderada ppt	Cantidad moderada ppt	-	Menor ppt	Menor ppt	Menor ppt	Menor ppt
Aluminio, mg/l	ND	3	7	12	ND	ND	ND	ND	ND
Potasio, mg/l	NA	NA	NA	NA	5	59	50	16	37
Flúor, mg/l	ND	4	7	6	ND	12	13	4	6

ND=no detectado; NA=no analizado

10

La presencia de aluminio en el fluido de transferencia de calor tras someterlo a las condiciones de ensayo es indicativa de corrosión del aluminio. Tal como puede observarse en las tablas 7, 8 y 9, los fluidos de transferencia de calor (refrigerantes) que presentaban una combinación de un compuesto de magnesio, un fosfato inorgánico, un ácido carboxílico alifático (o sal del mismo) y uno o más componentes seleccionados de entre el grupo que consiste de compuestos de azol, inhibidores de la corrosión en aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos, fosfinocarboxilatos que presentan sustancialmente menos aluminio tras someterlos a las condiciones de ensayo que los ejemplos comparativos. Se encontró que los refrigerantes que contenían nitrato, nitrito o ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (es decir, PBTC o Bayhibit® AM) contenían un nivel elevado de iones aluminio en las muestras de refrigerante tras el ensayo de lixiviación obtenidas de los tubos de radiador o de radiador de calefacción.

15

### Ejemplo comparativo 21

20

Se utilizaron muestras de residuo de fundente de fluoroaluminato de potasio comercial para determinar la solubilidad del fundente en un fluido de transferencia de calor. Se determinaron los resultados de solubilidad a temperatura ambiente mediante la adición de 0,05%, 0,10%, 0,30% y 0,50% en peso de residuo de fundente de fluoroaluminato de potasio en las muestras del ejemplo comparativo 21. El peso total de cada solución era de 25 g. Tras mezclar los residuos de fundente en las soluciones refrigerantes durante 1 hora a temperatura ambiente (por ejemplo a 20 ± 1°C), las soluciones se filtraron al vacío a través de un filtro de 0,45 µm. A continuación, las soluciones filtradas se analizaron mediante PAI (espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente) y CI (cromatografía de iones) para la concentración de flúor. Se muestran los resultados en la tabla 10, a continuación.

25

Tabla 10.

Concentración de residuo de fundente, g/kg	0,0	0,5	1,0	3,0	5,0
Aluminio, mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Flúor, mg/l	ND	10	3	6	8

ND=no detectado

- 5 Dichos datos demuestran que la presencia de aluminio en los datos de lixiviación de la tabla 8 para el ejemplo comparativo 21 se debe a corrosión y no a la solubilidad del fundente.

**Ejemplos 9 y 10**

- 10 Las composiciones mostradas en la tabla 11 se sometieron a ensayo según la norma ASTM D4340 utilizando una aleación de aluminio colada en arena SAE 319 como especímenes de ensayo. Las cantidades proporcionadas en la tabla 11 se expresan en porcentaje en peso respecto al peso total del fluido de transferencia de calor.

Tabla 11.

15

	Ejemplo 9	Ejemplo 10
EG	93,1033	93,1042
Na-TT	0,4750	0,4750
NaOH	2,2001	2,2001
Ácido neodecanoico	0,9600	0,9600
2-EHA	2,8751	2,8751
PM-5150	0,2000	0,2000
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,1700	0,1700
Tetrahidrato de acetato de magnesio	0,0045	0,0045
AR-940	0,0010	0,0000
Pigmento y colorantes	0,0110	0,0110
Resultados de ASTM D4340, tasa de corrosión, mg/cm <sup>2</sup> /semana	-0,01	0,00

- 20 Los resultados de ASTM D4340 demuestran que la utilización de una composición refrigerante libre de nitrato que comprende iones magnesio, un ácido carboxílico alifático (o sal del mismo), un fosfato inorgánico y por lo menos un componente seleccionado de entre el grupo que consiste de compuestos de azol, inhibidores de la corrosión de aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos y fosfinocarboxilatos evita la corrosión del aluminio.

- 25 Además, se ha descubierto que las composiciones refrigerantes que comprenden iones magnesio, un ácido carboxílico alifático (o sal del mismo), un fosfato inorgánico y por lo menos un componente seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos de azol, inhibidores de la corrosión de las aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos y fosfinocarboxilatos que evitan la corrosión del aluminio muestran una menor degradación a largo plazo del refrigerante, tal como demuestran los datos en la tabla 12.

Tabla 12.

30

	Ej. comp. 15		Ejemplo 5	
	Refrigerante nuevo	Tras 8 semanas a 90°C	Refrigerante nuevo	Tras 8 semanas a 90°C
Formato, mg/l	20	43	14	12
Glicolato	18	106	<10	<10
Acetato	<10	13	<10	<10

- 35 Las formas singulares "un" o "una" y "el" o "la" incluyen los referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Los extremos de todos los intervalos que indican la misma característica o componente son combinables independientemente e incluyen los extremos indicados. Los términos "primer", "segundo" y similares en la presente memoria no se refieren a cualquier orden, cantidad o importante, sino que por el contrario se utilizan para distinguir un elemento de otro. Las diversas formas de realización e intervalos indicados en la presente memoria son combinables en la medida en que no contradigan la descripción.

**REIVINDICACIONES**

1. Fluido de transferencia de calor que comprende:
- 5 - un elemento depresor del punto de congelación;
  - un ácido carboxílico alifático, una sal del mismo, o una combinación de los anteriores;
  - 10 - un fosfato inorgánico;
  - un compuesto de magnesio;
  - agua desionizada,
  - 15 - un componente seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos de azol, inhibidores de la corrosión de aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos, fosfinocarboxilatos y combinaciones de dos o más de los componentes anteriores; y
  - 20 - nitrato, estando dicho nitrato en una cantidad inferior o igual a 40 ppm;
- en el que el fluido de transferencia de calor se encuentra libre de silicatos y boratos.
2. Fluido de transferencia de calor según la reivindicación 1, que comprende menos de o igual a 0,03 por ciento en peso de ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y sus sales y que se encuentra libre de iones amonio y amoniaco.
- 25 3. Fluido de transferencia de calor según la reivindicación 2, que se encuentra libre de nitrito.
4. Fluido de transferencia de calor según la reivindicación 1, en el que el fluido de transferencia de calor se encuentra libre de nitrito, amoniaco, iones amonio, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y sus sales.
- 30 5. Fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el carboxilato alifático presenta 6 a 15 átomos de carbono y se encuentra presente en una cantidad de aproximadamente 0,05 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso, sobre la base del peso total del fluido de transferencia de calor.
- 35 6. Fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fosfato inorgánico se encuentra presente en una cantidad de aproximadamente 0,0002 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, sobre la base del peso total del fluido de transferencia de calor.
- 40 7. Fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de magnesio es un compuesto inorgánico seleccionado de entre el grupo que consiste en nitrato de magnesio, sulfato de magnesio y combinaciones de nitrato de magnesio y sulfato de magnesio.
- 45 8. Fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de magnesio es una sal de magnesio formada entre un ión de magnesio y un ácido orgánico que contiene uno o más grupos ácido carboxílico.
9. Fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto de magnesio es un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en poliacrilato de magnesio, polimaleato de magnesio, lactato de magnesio, citrato de magnesio, tartrato de magnesio, gluconato de magnesio, glucoheptonato de magnesio, glicolato de magnesio, glucarato de magnesio, succinato de magnesio, hidroxisuccinato de magnesio, adipato de magnesio, oxalato de magnesio, malonato de magnesio, sulfamato de magnesio, formiato de magnesio, acetato de magnesio, propionato de magnesio, sal de magnesio de ácido tricarbóxico alifático o ácido tetra-carboxílico alifático, y combinaciones de los compuestos de magnesio anteriores.
- 50 10. Fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de magnesio se encuentra presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes por millón en peso del fluido de transferencia de calor.
- 60 11. Fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido de transferencia de calor comprende además uno o más polímeros solubles en agua.
12. Sistema de transferencia de calor que comprende el fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un aparato de transferencia de calor.
- 65 13. Procedimiento de prevención de la corrosión que comprende poner en contacto el fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores con un sistema de transferencia de calor.

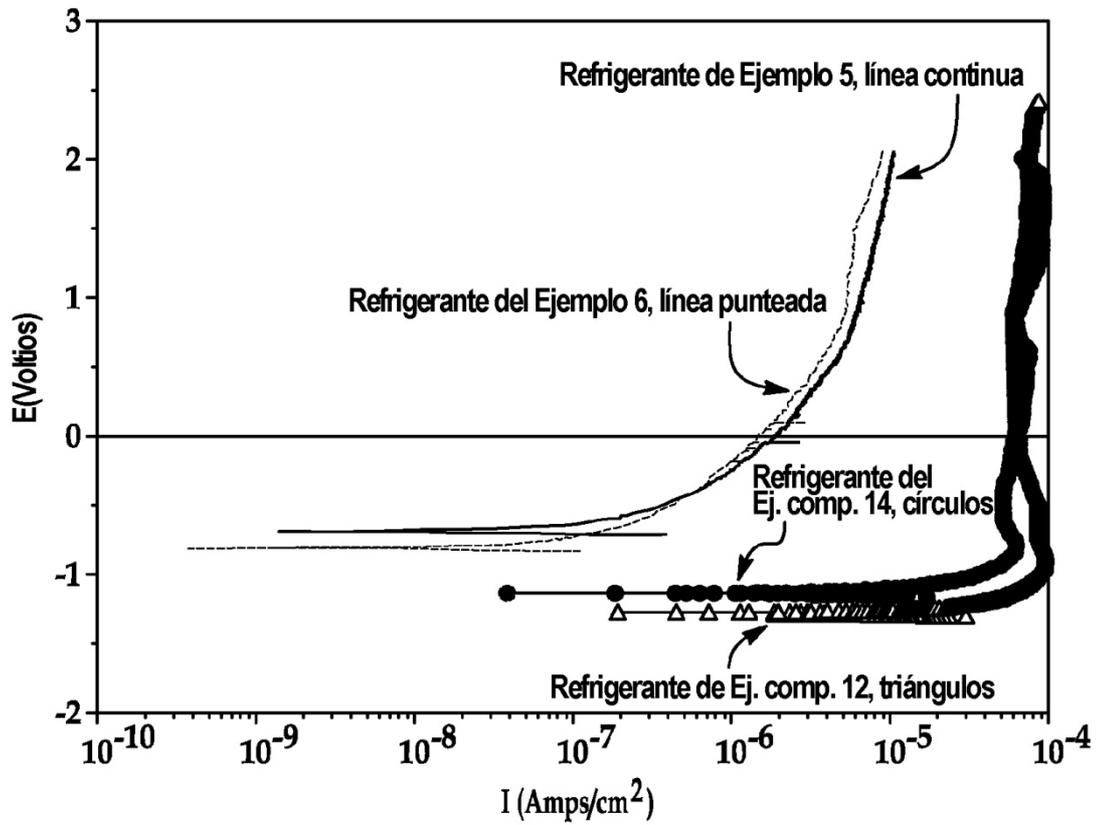


FIG. 1

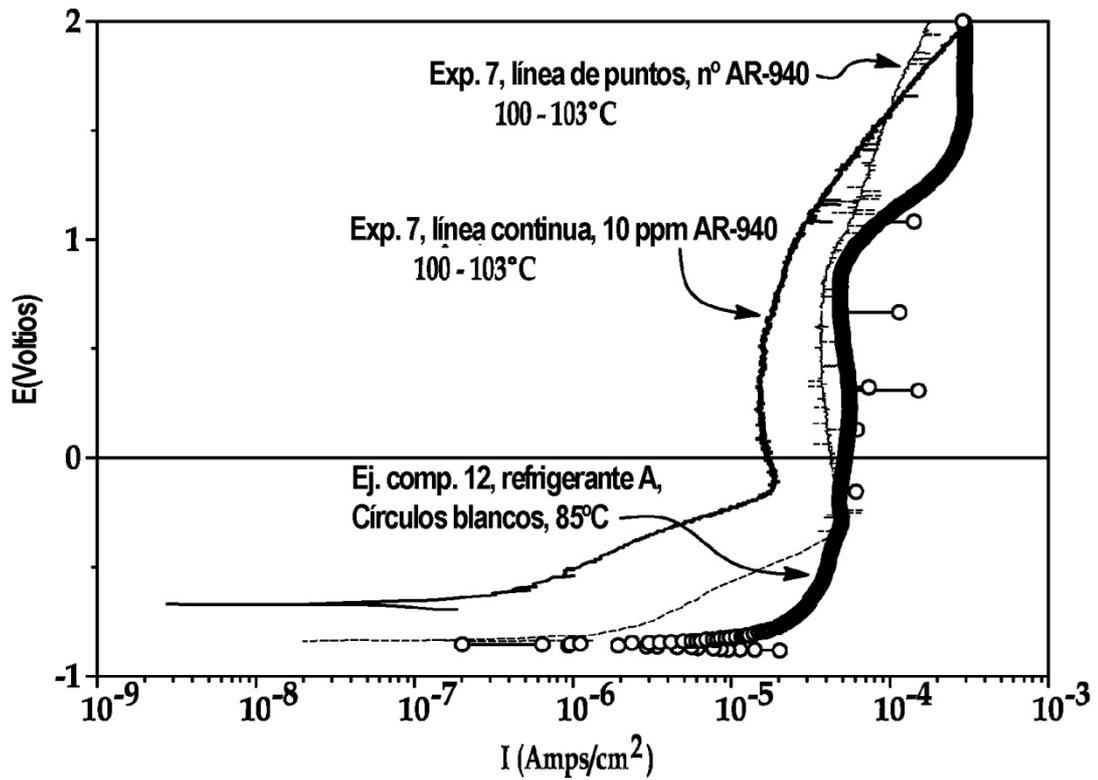


FIG. 2