

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 914**

51 Int. Cl.:

C09K 5/10 (2006.01)

C09K 5/20 (2006.01)

C23F 11/12 (2006.01)

C23F 11/14 (2006.01)

C23F 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2006 PCT/US2006/062625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2007 WO07076511**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2006 E 06846820 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2046911**

54 Título: **Combinaciones de carboxilatos para el uso como depresores del punto de congelación y protección contra la corrosión en fluidos de transferencia de calor**

30 Prioridad:

29.12.2005 US 755471 P

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

20.03.2019

73 Titular/es:

**ARTECO NV (100.0%)
Metropoolstraat 25
2900 Schoten, BE**

72 Inventor/es:

**MAES, JEAN-PIERRE L.;
DE KIMPE, JURGEN P. y
POPPE, STEVEN**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 704 914 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

Combinaciones de carboxilatos para el uso como depresores del punto de congelación y protección contra la corrosión en fluidos de transferencia de calor

5

[0001] La presente invención se refiere a fluidos acuosos de transferencia de calor (también designados en este caso como soluciones o fluidos de intercambio térmico, anticongelantes o refrigerantes) que proporcionan protección contra la congelación a temperaturas bajas e impiden la corrosión de componentes de sistemas de refrigeración.

10

Antecedentes de la invención

[0002] Los fluidos de intercambio térmico se usan en una amplia variedad de aplicaciones para absorber y transportar el calor hacia afuera desde superficies de producción de calor y/o para proporcionar protección contra la congelación dependiendo de la aplicación. Algunos ejemplos incluyen: sistemas de refrigeración de motor de combustión interna, deshielo de aviones, deshielo de carretera, sistemas de refrigeración de combustible, sistemas de almacenamiento de calor y de bajada de calor, unidades de energía solar, sistemas de refrigeración, sistemas de protección contra el fuego, sistemas hidráulicos, reactores farmacéuticos, sistemas de calefacción por agua caliente, sistemas de aire acondicionado, y sistemas de enfriamiento de central de electricidad y fluidos de perforación, por nombrar unos pocos. El agua es el fluido de intercambio térmico más usado debido a su disponibilidad universal, bajo coste, las excelentes propiedades de transferencia de calor y su uso común en la mayoría de las aplicaciones contemporáneas de intercambio térmico. Sin embargo, mientras que el agua es el fluido de intercambio térmico preferido ello porque muestra una combinación óptima de alto calor específico, alta conductibilidad térmica y baja viscosidad, tiene serias desventajas; incluyendo la corrosividad de metales bajo condiciones de funcionamiento normales, una expansión de casi el 9% después de la congelación y un punto de ebullición relativamente bajo. En las aplicaciones de intercambio de calor estas desventajas se redujeron mediante la mezcla de agua con una selección de aditivos que reducen el punto de congelación, elevan el punto de ebullición y reducen la corrosividad de los componentes metálicos del agua presente en los sistemas de intercambio térmico.

15

20

25

30

[0003] En el estado de la técnica se conocen muchos aditivos diferentes que funcionan como depresores del punto de congelación en el agua. Estos incluyen, entre otros; sales inorgánicas, productos de petróleo, compuestos de hidroxilo orgánico y sales de ácido orgánico de bajo peso molecular. Por ejemplo, en el inicio del desarrollo del motor de combustión interna se formularon soluciones refrigerantes con altas concentraciones de sales inorgánicas, tales como cloruro cálcico, para deprimir el punto de congelación de la solución. Una de las mayores desventajas de tales sales inorgánicas son las altas concentraciones necesarias para conseguir protección adecuada del punto de congelación. Las altas concentraciones de sales inorgánicas son extremadamente corrosivas para componentes de sistema de refrigeración, especialmente los componentes metálicos. Además de esta desventaja, estos efectos corrosivos no se pueden mitigar adecuadamente por la adición de inhibidores de corrosión. Y, además, a temperaturas muy bajas se reduce la solubilidad de las sales inorgánicas, que además limita el nivel de protección de congelación que se puede lograr en los fluidos acuosos de transferencia térmica.

35

40

[0004] La tecnología actual de fluido de transferencia térmica incluye el uso de compuestos de hidroxilo orgánicos, en lugar de composiciones de sal inorgánicas, para protección de la congelación porque tales compuestos son más seguros, menos corrosivos y depresores más eficaces del punto de congelación. En general, las mezclas de agua y glicol son las mezclas preferidas de fluido/anticongelantes de transferencia de calor porque tales mezclas son químicamente estables, compatibles con los elastómeros y plásticos usados en sistemas de intercambio térmico modernos, proporcionan protección eficiente contra la congelación y ebullición y se pueden formular con una variedad de inhibidores de corrosión para proporcionar la protección de corrosión para proporcionar la protección específica requerida contra la corrosión para sistemas de intercambio térmico particular. En comparación con agua, los glicoles tienen un calor específico elevado, baja conductividad térmica y alta viscosidad. Por tanto, cuando los glicoles se mezclan con agua las soluciones de glicol acuosas resultantes, en comparación con agua pura, tienen viscosidades más altas, calor específico más alto, conductividad térmica inferior y una capacidad de intercambio de calor inferior. Sin embargo, los beneficios de reducción del punto de congelación compensan la pérdida de eficacia de intercambio térmico.

45

50

55

[0005] Entre los glicoles, se prefiere el etilenglicol como depresor del punto de congelación debido a sus elevados puntos de ebullición y puntos de inflamación en comparación con, por ejemplo, metilalcohol, su viscosidad inferior (mejor fluidez) y coste relativamente inferior. La principal desventaja de etilenglicol es la toxicidad para animales y otras consecuencias medioambientales adversas que pueden resultar de la disposición inapropiada o de otras liberaciones en el ambiente. Otros compuestos similares al etilenglicol que están en uso limitado incluyen glicerol, los alcoholes de ebullición inferior, tales como metanol y propilenglicol. Estos compuestos se seleccionan normalmente para mitigar la toxicidad potencial y posibles consecuencias medioambientales adversas asociadas a etilenglicol.

60

65

[0006] Para abordar la contaminación del ambiente y problemas de toxicidad se están desarrollando varias soluciones de fluido/refrigerante de transferencia térmica no basados en glicol. Incluidos entre estos están las sales

alcalinas de ácidos orgánicos de bajo peso molecular, tal como acetato de metal alcalino y formiato de metal alcalino, que, como glicol, proporcionan protección contra la escarcha cuando se disuelven en agua. De alguna manera similar a las formulaciones refrigerantes de glicol acuoso en el rendimiento de protección de congelación, las soluciones acuosas de ácidos orgánicos de bajo peso molecular también muestran propiedades de transferencia de calor mejoradas, viscosidades inferiores, baja toxicidad para los seres humanos y animales y consecuencias medioambientales de baja adversidad. Ciertos fluidos basados en formiato y acetato tienen aplicaciones conocidas como fluidos de intercambio de calor y fluidos de descongelación de pistas de aeropuertos. Por ejemplo, la patente estadounidense nº 5,104,562 describe una composición refrigerante que contiene formiato de potasio y acetato de potasio.

[0007] Cualquier combinación de fluido de transferencia térmica/ depresores del punto de congelación, incluyendo formulaciones no basadas en glicol, debe incluir también inhibidores de corrosión para reducir y controlar la corrosión de las superficies metálicas en sistemas refrigerantes expuestos al fluido. Es muy deseable el control de la corrosión de intercambio de calor/de refrigeración para mitigar los dos principales efectos adversos de corrosión de metal: (1) deterioro de los componentes metálicos bien por pérdida uniforme o ataque localizado, (corrosión con concavidad, grieta) y, (2) la producción de productos de corrosión insolubles que tienden a pudrir partes del sistema de refrigeración e impiden la transferencia de calor por deposición de corrosión por productos en las superficies de intercambio térmico. Estos tipos de problemas se abordan, por ejemplo, en la patente estadounidense nº 6,689,289 que describe la inhibición de corrosión, soluciones acuosas de carboxilatos orgánicos con bajas temperaturas eutécticas. En particular, la patente ' 289 divulga soluciones acuosas de sales de ácido carboxílico de bajo carbono (C_1-C_2), en combinación con sales de ácido carboxílico de carbono más alto (C_3-C_5) e inhibidores de corrosión de carboxilato C_1 a C_{12} , que proporcionan protección de corrosión y congelación sinérgicamente mejorada. Dicha protección mejorada del punto de congelación y corrosión se demuestra añadiendo uno o más inhibidores de corrosión de sal de ácido carboxílico que un C_6-C_{12} a depresores del punto de congelación de ácido carboxílico (C_1-C_2) - (C_3-C_5). También se divulga en la patente ' 289 que carboxilatos de carbono más altos ($C_{12}-C_{16}$) añaden protección de corrosión, pero que su solubilidad en las soluciones salinas es muy limitada. Tal solubilidad limitada reduce el grado de protección de corrosión adicional que de otro modo podría obtenerse con el uso de los carboxilatos de carbono más altos. También se conoce en la técnica que se reduce la solubilidad de combinaciones de inhibidor de corrosión de carboxilato C_6 a C_{16} en soluciones acuosas C_1-C_2 depresoras del punto de congelación, limitando de esta manera la protección contra la corrosión permitida en tales soluciones.

[0008] La protección contra la corrosión mejorada permitida por los inhibidores de corrosión de carboxilato de carbono más altos (C_6-C_{16}) y otras combinaciones de inhibidor es muy importante en las aplicaciones de intercambio de calor/refrigerantes donde la protección contra la corrosión es crítica, tal como en los sistemas de gestión térmicos de motores de combustión interna, sistemas de intercambio térmico industrial, sistemas de enfriamiento y refrigerantes, torres de enfriamiento, y cualquier otro sistema de gestión térmico que debe funcionar de forma eficaz en una amplia gama de temperaturas ambiente. Adicionalmente, en vista del interés en hacer las composiciones de intercambio de calor/refrigerantes de calor, medioambientalmente benignas, no tóxicas, disponibles en el mercado para usar en las aplicaciones notadas, por nombrar unos pocos, hay necesidad de composiciones de fluido nuevas de intercambio térmico, sin glicol, que muestran un alto calor específico, alta conductividad térmica, baja viscosidad y que permanecen líquidas en un amplio rango de temperaturas. Se pueden proporcionar composiciones fluidas de intercambio térmico que reúnen este requisito, y se puede disponer de ellas más fácilmente si se puede proporcionar la necesidad de solubilidad/estabilidad y se puede disponer de ellas más fácilmente si se puede mejorar la solubilidad/estabilidad de inhibidores de corrosión de carboxilato de carbono más alto.

[0009] La patente US 2004/0029754 describe refrigerantes acuosos que comprenden al menos un ácido mono- o dicarboxílico C_1-C_4 de sal de amonio opcionalmente sustituido.

[0010] Por consiguiente, el objeto de la presente invención es resolver el problema de la solubilidad/estabilidad mencionada anteriormente y proporciona una composición refrigerante/anticongelante sin glicol que atiende esta necesidad y que proporciona protección mejorada contra la corrosión y del punto de congelación respecto al estado de la técnica.

Resumen de la invención

[0011] La presente invención se refiere a combinaciones de depresores del punto de congelación de carboxilato e inhibidores de corrosión de carboxilato, donde los inhibidores de corrosión únicamente muestran solubilidad mejorada, especialmente a temperaturas bajas, en combinación sinérgica con depresores seleccionados del punto de congelación de carboxilato. Esta combinación única y sinérgica proporciona una composición de fluido refrigerante/de transferencia de calor que tiene propiedades de protección contra la corrosión y de transferencia de calor y con mejoras distintivas sobre el estado de la técnica en que la invención muestra sorprendentemente una solubilidad/estabilidad mejorada del inhibidor de corrosión, especialmente a temperaturas bajas, proporcionando de esta manera protección contra la corrosión mejorada en sistemas de gestión térmicos sobre una gama más amplia de temperaturas de ambiente. Específicamente, tenemos descubierto que una composición

refrigerante acuosa con un depresor del punto de congelación de carboxilato C₃ en combinación con un inhibidor de corrosión de carboxilato C₆-C₁₆ mejora sinérgicamente la protección de punto de congelación y las características de inhibición de corrosión de la composición en comparación con composiciones refrigerantes acuosas que contienen solo carboxilatos C₁ o C₂ o mezclas de los dos. Adicionalmente, hemos descubierto que mezclas más complejas de depresores del punto de congelación de carboxilato que comprenden un carboxilato C₃ en combinación con sales de ácido carboxílico (C₁-C₂) - (C₃-C₅) o en combinación con un depresor del punto de congelación de carboxilato C₃ - C₅ muestran protección del punto de congelación y de inhibición de corrosión mejorada de forma similar, debido al menos en parte a la solubilidad mejorada de los inhibidores de corrosión. Por consiguiente, en un aspecto más amplio, la presente invención se refiere a una composición refrigerante, acuosa sin glicol que comprende una mezcla de depresor del punto de congelación de carboxilato C₃, un inhibidor de corrosión de sal de ácido orgánico C₆ - C₁₆, un agente tampón y un inhibidor de corrosión inorgánico, donde el depresor del punto de congelación de carboxilato C₃ es la sal de potasio de dicho depresor del punto de congelación. Opcionalmente, el carboxilato C₃ se puede combinar con los depresores del punto de congelación de carboxilato C₃ - C₅. Esta única composición proporciona un fluido de transferencia de calor/refrigerante que muestra baja toxicidad, es medioambientalmente benigno y proporciona propiedades de transferencia de calor mejoradas en comparación con refrigerantes y fluidos de transferencia de calor tradicionales basados en glicol. Adicionalmente, la composición proporciona protección de corrosión mejorada en comparación con formiato y fluidos de transferencia de calor basados en acetato y refrigerantes que contienen inhibidores convencionales de corrosión de carboxilato debido a que la combinación del depresor del punto de congelación de carboxilato C₃ mejora de forma única y sorprendente la solubilidad de los inhibidores de corrosión C₆-C₁₆ seleccionados. La composición también muestra protección mejorada del punto de congelación.

Breve descripción de los dibujos

[0012] La Figura 1 representa puntos de congelación de la invención según ASTM estándar D-1177 y mediciones cíclicas del punto de congelación. La Figura 2 representa la correlación entre el punto de cristalización inicial de la invención como determinada por la prueba de estándar ASTM D-1177 y las temperaturas promedias de subenfriamiento de la invención medidas en las determinaciones cíclicas del punto de congelación.

Descripción detallada de la invención

[0013] Aquí se describe una composición de fluido anticongelante/refrigerante/de transferencia de calor, que muestra características de punto de congelación y protección contra la corrosión mejoradas de forma sorprendente con referencia a las composiciones conocidas en el campo. La composición comprende una mezcla de agua, uno o más depresores del punto de congelación de carboxilato de bajo peso molecular y uno o más inhibidores de corrosión de carboxilato de peso molecular más alto. Hemos descubierto que la combinación de depresores del punto de congelación de carboxilato de bajo peso molecular con inhibidores de corrosión de peso molecular más alto produce mejoras sinérgicas en la protección de corrosión por mejora de la solubilidad del inhibidor de corrosión, especialmente a temperaturas bajas. Específicamente, tenemos descubierto que una composición acuosa sin glicol refrigerante que contiene un depresor del punto de congelación de carboxilato C₃ en combinación con un inhibidor de corrosión de carboxilato C₆-C₁₆, un agente tampón y un inhibidor de corrosión inorgánico, donde el depresor del punto de congelación de carboxilato C₃ es la sal de potasio de dicho depresor del punto de congelación, mejora sinérgicamente la protección del punto de congelación y características de inhibición de corrosión de la composición en comparación con composiciones refrigerantes acuosas que contienen solo el carboxilato C₁ o C₂ o mezclas de los dos. Además, hemos descubierto que mezclas más complejas de depresores del punto de congelación de carboxilato que comprenden un carboxilato C₃ en combinación con un depresor del punto de congelación de carboxilato C₃ - C₅ muestran protección del punto de congelación e inhibición de corrosión mejoradas de forma similar, debido al menos en parte a la solubilidad mejorada de los inhibidores de corrosión. La solubilidad mejorada proporcionada por el carboxilato C₃ es importante puesto que facilita la selección de inhibidores eficaces para aplicaciones en las que la protección contra la corrosión es crítica. La solubilidad mejorada de los inhibidores de corrosión también ayuda a mantener soluciones estables, particularmente a temperaturas bajas.

[0014] Adicionalmente, la combinación de depresores del punto de congelación de carboxilato se puede equilibrar o sintonizar para proporcionar propiedades óptimas de protección contra la congelación, de protección contra la corrosión, y de transferencia de calor. Las combinaciones de depresores del punto de congelación de ácido carboxílico (C₁-C₂) - (C₃-C₄) se presentan como particularmente atractivas en combinación con inhibidores de corrosión de carboxilato C₆-C₁₂ para aplicaciones de transferencia de calor de baja temperatura donde la transferencia de calor, la baja viscosidad y protección de corrosión eficaz son críticas. Las combinaciones de carboxilato C₃ con carboxilatos C₄-C₁₂ son más atractivas para aplicaciones de temperatura moderada y alta donde la viscosidad más alta a tales temperaturas es menos importante. Y combinaciones de depresores del punto de congelación de carboxilato con C₃ carboxilato proporcionan una mejora significativa sobre C₁ y/o C₂, combinaciones, que muestran bajas viscosidades a temperaturas bajas pero limitan la solubilidad de inhibidor de carboxilato. Tal solubilidad limitada de inhibidor tiene implicaciones negativas en la capacidad de dosificar a los inhibidores para proporcionar buena protección contra la corrosión.

[0015] Un factor importante en la gestión de la solubilidad de inhibidores de corrosión en el fluido de intercambio térmico de la presente invención es el pH del fluido. En general, se necesita un pH alto para solubilizar los

inhibidores; sin embargo, el pH alto tiende a aumentar los efectos corrosivos de la solución. El pH alto se puede mitigar en alguna medida por la adición de imidazol (tabla 2). La adición de imidazol o compuestos similares que tienen valores pKa entre 6 y 10, por ejemplo, molibdato y ácido cítrico, mejora la solubilidad de los inhibidores significativamente, aunque las mezclas más estables se obtienen combinando un pH elevado y la adición de imidazol. En las varias formas de realización de la invención el pH puede variar de 6 a 10, por ejemplo, de 6.5 a 10, preferiblemente de 7.0 a 9.5, y de la forma más preferible de 8.0 a 9.5. Esto también se muestra para composiciones que contienen imidazol y un carboxilato C₃ (tabla 1).

[0016] En otra forma de realización la adición de imidazol contribuye significativamente a la solubilidad del inhibidor de corrosión de carboxilato C₆-C₁₆ y a la solubilidad de otros inhibidores de corrosión. En esta forma de realización se prefiere un pH entre 8 y 9.5.

[0017] El fluido de transferencia de calor que comprende combinaciones de carboxilato C₃ o combinaciones de carboxilatos C₃-C₅ como depresores del punto de congelación e inhibidores de corrosión de carboxilato C₆-C₁₆ pueden mostrar sorprendentemente un punto de congelación muy bajo. Este se representa en la figura 1, que muestra los puntos de congelación medidos según ASTM D - 1177 y en las mediciones del punto de congelación cíclico. La depresión de punto de congelación y la elevación de punto de ebullición son propiedades coligativas de una solución; es decir, estas propiedades solo dependen de la molaridad de los sólidos y no de su identidad. Por tanto, hemos observado que el punto de congelación de equilibrio de un fluido de transferencia de calor que comprende un carboxilato C₃ o combinaciones de carboxilatos C₃ - C₅, especialmente en combinaciones con C₆ - C₁₂ es significativamente inferior cuando se aplica a dosificación equimolar. A este respecto, también hemos observado que las combinaciones del inhibidor de corrosión, particularmente algunas combinaciones de sales de carboxilato C₆-C₁₆, aumentan significativamente el subenfriamiento y la depresión de punto de congelación de equilibrio de los fluidos. Esto se representa en la figura 2, que muestra la correlación entre el punto de cristalización inicial como determinada en el test ASTM D-1177, y el promedio temperaturas de subenfriamiento medidas en las determinaciones cíclicas del punto de congelación. Bajo las condiciones metaestables de subenfriamiento el refrigerante permanece fluido en gran parte hasta que se establece la solidificación. En el estado subenfriado la expansión del medio es mínimo puesto que no ocurre cambio de fase. También se describe aquí un fluido de transferencia de calor que comprende una combinación de depresores del punto de congelación de carboxilato e inhibidores de corrosión de carboxilato que mejoran sinérgicamente la gama de protección de congelación por utilización del efecto de subenfriamiento de la composición. Algunas de las matrices estudiadas muestran poca o ninguna liberación de calor al solidificarse, indicando que tiene lugar la transición vítrea en vez de la cristalización. Los procesos de transición vítrea son un atributo importante de las combinaciones de carboxilato de la invención, puesto que no ocurre ninguna expansión o una expansión pequeña cuando se forma el vidrio. Esto permite el uso de depresores del punto de congelación de carboxilato más diluidos, menos corrosivos. Estos refrigerantes y fluidos de intercambio de calor más diluidos también tienen propiedades de transferencia de calor mejoradas, en vista de su contenido más alto de agua. También hemos descubierto que las propiedades de subenfriamiento de la invención se pueden mejorar aún más con la selección de las sales de álcali, sales metálicas de tierra, amoníaco o componentes de amina, usados para neutralizar que los ácidos carboxílicos influyen en las propiedades de subenfriamiento de los fluidos. El efecto de la selección de los metales alcalinos (potasio y sodio) se presenta en la tabla 5.

Ejemplos

[0018] Muchos depresores del punto de congelación y combinaciones de inhibición de la corrosión se evaluaron en cuanto a la estabilidad de inhibición de corrosión y rendimiento del punto de congelación exponiendo las soluciones a temperaturas desde temperatura ambiente a -35°C con incrementos de 5°C. Las tablas 1 y 2 muestran los resultados de la evaluación de estabilidad de diferentes paquetes de inhibición de corrosión en soluciones acuosas depresoras del punto de congelación. Para proporcionar resultados comparables todas las soluciones de prueba fueron mezcladas a un pH 8.6. Este pH fue seleccionado para dar protección óptima contra la corrosión a todas las metalurgias que ocurren en motores de combustión interna. La concentración de las sales de carboxilato usadas para el depresor del punto de congelación se ajustó para proporcionar protección de congelación a -30°C. Las combinaciones de inhibición de corrosión de carboxilato adicionado proporcionan protección de congelación adicional. La tabla 1 presenta ejemplos de referencia (ejemplos de depresor del punto de congelación y combinaciones de inhibición de corrosión que caen fuera del alcance de la composición refrigerante acuosa reivindicada) de fluidos de transferencia de calor que contienen sodio o sales de potasio de ácido propiónico (carboxilato C₃) como un depresor del punto de congelación. Aunque las sales de metal alcalinas de ácido propiónico son los carboxilatos más preferidos para la composición de esta invención, el metal álcali, el metal alcalinotérreo, sales amónicas, de amida, amina son también adecuadas.

[0019] Los Ejemplos de Referencia 1A a 36 A se mezclaron para contener una mezcla de depresores del punto de congelación con; 8.99 % en peso ácido acético (C₂), 9.04 % en peso de ácido propiónico (C₃) y 4.15 % en peso de ácido butírico (C₄). Se añadieron como se muestra en la tabla combinaciones de inhibidores de corrosión de ácido carboxílico y otros inhibidores de corrosión. Las soluciones acuosas se neutralizaron hasta aproximadamente pH 8.6 usando una mezcla de 1 unidad de masa (50 % peso) de hidróxido potásico (KOH) y 0.151 unidades de masa (50 % peso) de hidróxido sódico (NaOH). Se muestra la estabilidad de los inhibidores de corrosión de ácido

carboxílico hasta la temperatura indicada (°C), donde la estabilidad se determinó por observación de la precipitación de sal en la temperatura indicada. Las observaciones se hicieron en incrementos de 5°C a -35°C.

5 [0020] Como previsto, los carboxilatos de carbono alto, tal como ácido dodecanedioico (C₁₂) son difíciles de estabilizar (ejemplos de referencia 15A a 17A). Dependiendo de la concentración del ácido dodecanedioico, las sales empezarán a precipitar a respectivamente - 10°C, 0°C y 10°C. La mayor parte de los otros ejemplos muestran iniciación de precipitación de sal a temperaturas inferiores a -15°C a -20°C. Sorprendentemente, los ejemplos de referencia 7A a 10A son estables a -35°C. El punto de congelación de las varias soluciones también varía con la composición del paquete inhibidor. La solución acuosa depresora del punto de congelación C₂-C₃-C₄ tiene un punto de cristalización inicial según el método estándar ASTM D-1177 de aproximadamente -30°C. Hay otra aportación a un punto de congelación inferior por la adición de las sales inhibidoras de corrosión. Por ejemplo, el punto de cristalización inicial ASTM D-1177 para el Ejemplo de Referencia 10A es -35°C.

15 [0021] Los Ejemplos de Referencia 1B a 36 B se mezclaron para contener un depresor del punto de congelación que incluye 9.15 % en peso de ácido acético (C₂), 9.21 % en peso de ácido propiónico (C₃) y 4.23 % en peso de ácido butírico (C₄), a lo que se añadieron combinaciones de inhibidores de corrosión de ácido carboxílico y otros inhibidores de corrosión. Las soluciones acuosas se neutralizaron hasta un pH de aproximadamente 8.6 usando una mezcla de 1 unidad de masa (50 % peso), hidróxido de potasio (KOH) y 1.663 unidades de masa (50 % en peso) hidróxido sódico (NaOH). Una solubilidad mejorada se descubrió para los Ejemplos de Referencia 1B a 6B, que contienen ácido heptanoico (C₇), ácido octanoico (C₈) y un triazol. También las combinaciones inhibidoras de los Ejemplos de Referencia 7B a 10 B, que comprenden ácido 2-etilhexanoico (C₈) y ácido sebácico (C₁₀) son estables hasta -35°C o más allá. La estabilidad mejorada se descubrió también para Ejemplos de Referencia 18B a 21B y Ejemplos de Referencia 26B a 30B. Otras combinaciones, ejemplos de referencia 22B a 25B, con un ácido alquilbenzoico (ácido p-terbutilbenzoico) son menos estables. Este es también el caso de las combinaciones que contienen un ácido C₉ (ácido cecanoico). Las composiciones que comprenden ácido C₁₂ (Ejemplos de Referencia 15B a 17B) no son estables a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). Los Ejemplos de Referencia 1C a 36C se mezclan con propionato (C₃) (18.75 % en peso como ácido propiónico) solo como depresor del punto de congelación. Se observa una solubilidad más mejorada para los Ejemplos de Referencia 7C a 10C, que muestran soluciones claras de hasta -35°C. La solubilidad mejorada se descubrió también en las combinaciones inhibidoras que contienen altas cantidades de ácido sebácico (C₁₀), Ejemplos de Referencia 26C a 30C.

TABLA 1

Evaluación de la estabilidad de paquetes de inhibidor de corrosión en depresores del punto de congelación que contienen carboxilato C3

35 Composición cominal de los depresores del punto de congelación

Ejemplos de referencia 1A-36A:	8.99% en peso de ácido acético + 9.04% en peso de ácido propiónico + 4.15% en peso de ácido butírico, neutralizado con una mezcla de 1 unidad de masa con 50% en peso de KOH + 0.151 de unidad de masa con 50% en peso de NaOH
Ejemplos de referencia 1B-36B:	9.15% en peso de ácido acético + 9.21% en peso de ácido propiónico + 4.23% en peso de ácido butírico, neutralizado con una mezcla de 1 unidad de masa con 50% en peso de KOH + 1.663 de unidad de masa con 50% en peso de NaOH
Ejemplos de referencia 1C-36C:	18.75% en peso de ácido propiónico neutralizado con 50% en peso de NaOH

Combinaciones de inhibidores de corrosión									Resultados de tests de estabilidad del inhibidor en diferentes depesores del punto de: congelación					
ácido heptanoico	ácido octanoico	ácido cecanoico	ácido dodecanoico	ácido 2-etilhexanoico	ácido p-terbutilbenzoico	ácido sebáico	tolitriazol	imidazol	Ejemplo nº C2-C3-C4 Estable hasta (°C)	Ejemplo nº C2-C3-C4 Estable hasta (°C)	Ejemplo nº C3 Estable hasta (°C)			
1,50	0,50						0,10		1 A	-15	1 B	-25	1 C	-20
1,875	0,625						0,10		2 A	-15	2 B	-25	2 C	-20
2,25	0,75						0,10		3 A	-20	3 B	-25	3 C	-15
2,00	1,00						0,10		4 A	-20	4 B	-25	4 C	-15
1,75	1,25						0,10		5 A	-15	5 B	-20	5 C	-15
1,50	1,50						0,10		6 A	-10	6 B	-15	6 C	-5
				1,26		0,10	0,08	0,016	7 A	-35	7 B	-35	7 C	Clear
				1,74		0,14	0,11	0,021	8 A	-35	8 B	-35	8 C	Clear
				2,17		0,17	0,13	0,027	9 A	-35	9 B	-35	9 C	Clear
				2,58		0,20	0,16	0,032	10 A	-35	10 B	Clear	10 C	Clear
1,50	0,50	0,50					0,10		11 A	-25	11 B	-20	11 C	-25
1,50	0,50	0,90					0,10		12 A	-25	12 B	-20	12 C	-25
1,50	0,75	0,90					0,10		13 A	-25	13 B	-20	13 C	-25
1,50	1,00	0,50					0,10		14 A	-25	14 B	-20	14 C	-15
1,50	0,50		0,20				0,10		15 A	-10	15 B	NT	15 C	NT
1,50	0,50		0,40				0,10		16 A	0	16 B	NT	16 C	NT
1,50	0,50		0,60				0,10		17 A	10	17 B	NT	17 C	NT
1,50	0,50			0,50			0,10		18 A	-25	18 B	-35	18 C	-30
1,50	0,50			0,90			0,10		19 A	-25	19 B	Clear	19 C	Clear
1,50	0,75			0,90			0,10		20 A	-15	20 B	-35	20 C	-35
1,50	1,00			0,50			0,10		21 A	-15	21 B	-35	21 C	-20
1,50	0,50				0,50		0,10		22 A	-25	22 B	-20	22 C	-15
1,50	0,50				0,90		0,10		23 A	-20	23 B	NT	23 C	5
1,50	0,75				0,90		0,10		24 A	-15	24 B	NT	24 C	-10
1,50	1,00				0,50		0,10		25 A	-25	25 B	-10	25 C	-10
1,50	0,50					0,20	0,10		26 A	-20	26 B	-25	26 C	-30
1,50	0,50					0,40	0,10		27 A	-25	27 B	-25	27 C	-30
1,50	0,50					0,60	0,10		28 A	-15	28 B	-25	28 C	-30
1,50	0,50					0,80	0,10		29 A	-15	29 B	-25	29 C	-30
1,50	0,50					1,00	0,10		30 A	-15	30 B	-25	30 C	-35
	0,90			0,90	0,90		0,10		31 A	-15	31 B	NT	31 C	-10
				0,90	0,90		0,10		32 A	-25	32 B	NT	32 C	-25
	0,80			0,80	0,80	0,20	0,10		33 A	-20	33 B	NT	33 C	-15
	0,80			0,80	0,80	0,40	0,10		34 A	-20	34 B	NT	34 C	-15
	0,80		0,20	0,80	0,80		0,10		35 A	-10	35 B	NT	35 C	-15
	0,80		0,40	0,80	0,80		0,10		36 A	0	36 B	NT	36 C	NT

NT: no hubo más evaluación: la composición no es estable a temperatura ambiente.

- 5 [0022] Los Ejemplos Comparativos se muestran en la tabla 2. Algunos de los mismos paquetes inhibidores de corrosión se mezclaron con depesores del punto de congelación de carboxilato acuoso; en algunos ejemplos, excluyendo un carboxilato C₃ y en otros ejemplos con un carboxilato C₃. Como en el caso de los ejemplos presentados en la tabla 1, el pH de las soluciones acuosas fue ajustado a pH 8.6. Comparando los resultados de la prueba presentados en la tabla 2 con los resultados de la prueba presentados in la tabla 1, está claro que la presencia de un depesor del punto de congelación de carboxilato C₃ desempeña un papel importante en aumentar la solubilidad de las combinaciones diferentes de carboxilato C₆-C₁₆ y otros inhibidores de corrosión.

TABLA 2:
Evaluación de estabilidad de paquetes inhibidores de corrosión en depesores del punto de congelación C1 o/y C2, C1 y C3 y C3

Composición nominal de depesores del punto de congelación

Ejemplos 1A-6A

20,40% en peso de ácido fórnico (C1) neutralizado a pH8,6 con 50% en peso de KOH

Ejemplos 1B-6B

20,80% en peso de ácido acético (C1) neutralizado a pH8,6 con 50% en peso de KOH

- Ejemplos 1C-6C 10,20% en peso de ácido fórnico (C1) y 10,60% en peso de ácido acético (C2) neutralizado a pH8,6 con 50% en peso de KOH
- Ejemplos 1D-6D 11,7% en peso de ácido fórnico (C1) y 11,7% en peso de ácido propiónico neutralizado a pH8,6 con 50% en peso de KOH
- Ejemplos 1E-6E 23,9% en peso de ácido propiónico (C3) neutralizado a pH8,6 con 50% en peso de KOH

Para los test a pH 9.4 la alcalinidad se aumentó añadiendo un 50% en peso de KOH

5

Combinaciones de inhibidor de corrosión							Resultados de tests de estabilidad de inhibidor en diferentes depresores del punto de congelación									
ácido heptanoico	ácido octanoico	ácido e-etilhexanoico	ácido sebácico	tolitriazol	imidazol	pH	C1		C2		C1-C2		C1-C3		C3	
							Ejemplo n°	Estable hasta °C	Ejemplo n°	Estable hasta (°C)	Ejemplo n°	Estable hasta °C	Ejemplo n°	Estable hasta (°C)	Ejemplo n°	Estable hasta (°C)
1.50	0.50			0.10		8.8	1 A	NT	1 B	-10	1 C	-10	1 D	-5	1 E	-20
1.50	0.50			0.10		9.4	2 A	NT	2 B	NT	2 C	NT	2 D	-25	2 E	-40
1.50	0.50			0.10	0.05	8.8	3 A	NT	3 B	NT	3 C	NT	3 D	-15	3 E	-20
1.50	0.50			0.10	0.05	9.4	4 A	-40	4 B	-25	4 C	NT	4 D	-45	4 E	-45
		2.58	0.20	0.16	0.032	8.8	5 A	-40	5 B	-35	5 C	-40	5 D	-45	5 E	-45
1.50	0.50		1.00	0.10		9.4	6 A	NT	6 B	NT	6 C	NT	6 D	NT	6 E	-10

NT: no hubo más evaluación: la composición no es estable a temperatura ambiente.

- 10 [0023] La solubilidad y estabilidad mejorada de los inhibidores de corrosión contenidos en los fluidos de transferencia térmica también producen protección de corrosión mejorada. Las propiedades de protección de corrosión de varias formulaciones de fluido de intercambio térmico de carboxilato se verificaron por técnica de medición de corrosión electroquímica, conocida como polarización cíclica potencioestática. Los resultados se presentan en la tabla 3.

15

TABLA 3:
Evaluación electroquímica de propiedades de protección de corrosión
 Composición nominal de depresores del punto de congelación

- Ejemplos de Preferencia 1A-36A 8.99% en peso de ácido acético + 9.04% en peso de ácido propiónico + 4.15% en peso de ácido butírico, neutralizado con una mezcla de 1 unidad de masa con 50% en peso de KOH + 0.151 de unidad de masa con 50% en peso de NaOH
- Ejemplos de Preferencia 1B-36B 9.15% en peso de ácido acético + 9.21% en peso de ácido propiónico + 4.23% en peso de ácido butírico, neutralizado con una mezcla de 1 unidad de masa con 50% en peso de KOH + 1.663 de unidad de masa con 50% en peso de NaOH

20

Combinaciones de inhibidor de corrosión									Resultados para la protección de corrosión de hierro fundido y soldadura					
ácido heptanoico	ácido octanoico	ácido cecanoico	ácido dodecanedioico	ácido 2-etilhexanoico	ácido p-terbutilbenzoico	ácido sebáico	tolitriazol	imidazol	Ejemplo n° C2-C3-C4	hierro fundido	Soldadura	Ejemplo n° C2-C3-C4	hierro fundido	Soldadura
1,50	0,50						0,10		1 A	+	++	1 B	+	++
1,875	0,625						0,10		2 A	++	+++	2 B	++	+++
2,25	0,75						0,10		3 A	NT	NT	3 B	++	+++
2,00	1,00						0,10		4 A	NT	NT	4 B	++	+++
1,75	1,25						0,10		5 A	+	+	5 B	++	+++
1,50	1,50						0,10		6 A	+	+	6 B	+	++
				1,26		0,10	0,08	0,016	7 A	NT	NT	7 B	+	++
				1,74		0,14	0,11	0,021	8 A	NT	NT	8 B	+	++
				2,17		0,17	0,13	0,027	9 A	+	++	9 B	+	++
				2,58		0,20	0,16	0,032	10 A	+	++	10 B	+	++
1,50	0,50	0,50					0,10		11 A	+	++	11 B	+	++
1,50	0,50	0,90					0,10		12 A	+	++	12 B	+	++
1,50	0,75	0,90					0,10		13 A	++	+++	13 B	++	+++
1,50	1,00	0,50					0,10		14 A	++	+++	14 B	+	++
1,50	0,50		0,20				0,10		15 A	+	++	15 B	+	++
1,50	0,50			0,50			0,10		18 A	+	++	18 B	+	++
1,50	0,50			0,90			0,10		19 A	+	++	19 B	+	++
1,50	0,75			0,90			0,10		20 A	+	++	20 B	+	++
1,50	1,00			0,50			0,10		21 A	+	++	21 B	+	++
1,50	0,50				0,50		0,10		22 A	+	++	22 B	NT	NT
1,50	0,50				0,90		0,10		23 A	+	++	23 B	NT	NT
1,50	0,75				0,90		0,10		24 A	++	++	24 B	NT	NT
1,50	1,00				0,50		0,10		25 A	++	++	25 B	NT	NT
	0,90			0,90	0,90		0,10		31 A	+	++	31 B	NT	NT
				0,90	0,90		0,10		32 A	+	++	32 B	NT	NT
	0,80			0,80	0,80	0,20	0,10		33 A	+	++	33 B	NT	NT
	0,80			0,80	0,80	0,40	0,10		34 A	+	++	34 B	NT	NT
	0,80		0,20	0,80	0,80		0,10		35 A	+	++	35 B	NT	NT
	0,80		0,40	0,80	0,80		0,10		36 A	+	++	36 B	NT	NT

NT: no evaluado

5 [0024] Las propiedades de protección de corrosión del fluido de transferencia térmica de carboxilato puro y refrigerantes de motores se pueden seguir modificando y mejorando por la adición de inhibidores tradicionales y minerales, tales como; molibdatos, nitratos, nitritos, boratos, fosfatos, benzoatos y silicatos preferentemente en combinación con agentes estabilizantes, tales como; cromatos, tiazoles, hidrazinas, aminas e iminas. Preferiblemente se usan compuestos no tóxicos tales como molibdatos de metal alcalino, benzoatos, nitratos y boratos.

10 [0025] El contenido de espuma y de aire del fluido de transferencia de calor de carboxilato, con o sin inhibidores tradicionales o minerales se pueden reducir por el uso de antiespumantes y agentes de liberación de aire.

15 [0026] Las combinaciones que muestran estabilidad mejorada se pueden mejorar más mediante el aumento de la dosificación de inhibidores de corrosión o por adición de inhibidores convencionales específicos tales como molibdato o benzoato. Este es, por ejemplo, el caso de los ejemplos de referencia 10A, 10B, 19A y 19B. También se observa buena solubilidad y buena protección de corrosión en los Ejemplos de Referencia 2B, 13A y 14A. Estos efectos observados de inhibición de corrosión y protección de liberación también se confirman en el test de cristalería ASTM D-1384. La tabla 4 ilustra el efecto combinado del uso de propionato de potasio como una matriz, con un pH elevado y la adición de imidazol/molibdato para estabilización del inhibidor y prevención de corrosión. Es evidente que la adición de un inhibidor de corrosión de molibdato es útil para controlar la protección de corrosión de soldadura. También se descubrió que el molibdato es útil para reducir la corrosión de metales ferrosos en algunas formulaciones que contienen formiato.

TABLA 4:

test de corrosión de cristalería ASTM D-1384, comparación de mezclas con punto de congelación ASTM D-1177 de -37°C
Ejemplo Comparativo A: 9.945 % p. ácido fórmico + 9.945x% ácido propiónico +1.275 % p. ácido heptanoico + 0.425 % en p. ácido octanoico + 0.1% en p. neutralizado TTZ con 50 % en p. KOH, pH=8.6
Ejemplo Comparativo B: 23.4 % ácido propiónico +1.5 % en p. ácido heptanoico + 0.5 % en p. ácido octanoico + 0.5 % en p. ácido p-tertbutilbenzoico + 0.1 % en p. TTZ neutralizado con 50 % en p. hidróxido de potasio, pH=9.4
Ejemplo C: 23.4 % ácido propiónico +1.5 % en p. de ácido heptanoico + 0.5 % en p. ácido octanoico + 0.5 % en p. ácido p-tertbutilbenzoico + 0.1 % en p. TTZ + 0.3% en p. Sodiummolybdate.2H2O + 0.04 % en p. imidazol, neutralizado con 50 % en p. hidróxido de potasio, pH=9.4
Ejemplo Comparativo D: 23.15 % ácido propiónico +1.5 % p. ácido heptanoico + 0.5 % p. ácido octanoico + 0.6 % p. ácido sebácico + 0.1 % en p. neutralizado TTZ con 50 % en p. hidróxido de potasio, pH=9.4
Ejemplo E: 23.15 % ácido propiónico +1.5 % en p. ácido heptanoico + 0.5 % en p. ácido octanoico + 0.6 % en p. ácido sebácico + 0.1 % en p. TTZ + 0.3 % en p. molibdato de sodio.2H2O + 0.04 % en p. imidazol, neutralizado con 50 % en p. hidróxido de potasio, pH=9.4
Ejemplo comparativo F: 23.4 % ácido propiónico +1.5 % en p. ácido heptanoico + 0.5 % en p. ácido octanoico + 0.5 % en p. ácido cecanoico + 0.1 % p. neutralizado TTZ con 50 % en p. hidróxido de potasio, pH=9.1
Ejemplo G: 23.4 % ácido propiónico +1.5 % en p. ácido heptanoico + 0.5 % en p. ácido octanoico + 0.5 % en p. ácido cecanoico + 0.1 % en p. TTZ + 0.3 % p. molibdato de sodio.2H2O + 0.04 % en p. imidazol neutralizado con 50 % en p. hidróxido de potasio, pH=9.1
Ejemplo Comparativo H: 23.6 % ácido propiónico +1.5 % en p. ácido heptanoico + 1.5 % en p. ácido octanoico + 0.1 % en p. neutralizado TTZ con 50 % en p. hidróxido de potasio, pH=9.4
Ejemplo I: 23.6 % ácido propiónico +1.5 % en p. de ácido heptanoico + 1. % en p. ácido octanoico + 0.1% en p. TTZ + 0.3 % en p. molibdato de sodio.2H2O + 0.04 % en p. imidazol neutralizado con 50 % en p. hidróxido de potasio, pH=9.4

Ejemplo	Pérdida de peso por talón, mg.					
	Aluminio	Hierro fundido	Acero de carbón	Cobre	Soldadura	Latón
Límite ASTM	30	10	10	10	30	10
C. Ex. A	4	42	183	3	115	3
C. Ex. B.	14	0,3	1,4	3,5	81,2	2,8
Ex. C	7,7	1	0,1	2,8	14,3	6,1
C. Ex. D	5,3	1,5	1	3,9	118,4	5,9
Ex. E	2,8	0,2	0,4	2,7	10	3,3
C. Ex. F	11,8	2,2	1	2,9	111	3,7
Ex. G	0,6	0,5	0,6	2,3	7,5	2,9
C. Ex. H	16,9	1,9	0,6	3,6	94	3,5
Ex. I	9,4	-1,1	0,5	3,1	15,4	3,7

5 [0027] Además de la solubilidad mejorada de los inhibidores de corrosión y el aumento relativo de las características protectores de corrosión, las composiciones de esta invención pueden mostrar puntos de congelación reducidos y por lo tanto proporcionar protección mejorada del punto de congelación. Puntos de congelación muy bajos se descubrieron para los carboxilatos C₃ o combinaciones de C₃-C₅ o incluso carboxilatos C₆ como depresor del punto de congelación, particularmente al combinar con inhibidores de corrosión de carboxilato C₆-C₁₆. En combinación con C₃, los carboxilatos más altos contribuyen tanto a un punto de cristalización inicial inferior según ASTM D-1177 y a un subenfriamiento metaestable fuerte. Como se muestra en la tabla 1, el Ejemplo de Referencia 10A tiene un punto de cristalización inicial ASTM D-1177 de - 35°C. En el enfriamiento cíclico a razón de 40°C por hora, se observó un subenfriamiento de hasta - 53°C.

15 [0028] Para estudiar qué sales de carboxilato son eficaces en combinación con el depresor del punto de congelación C₃, 20 mol % de ácido propiónico fue sustituido con 20 mol % de un ácido carboxílico C₁ a C₆ en soluciones acuosas que contienen de 22 a 33 % en peso ácido propiónico (C₃). Las soluciones fueron neutralizadas

a pH 8.6 con 50 % en peso de KOH. La Figura 1 muestra los puntos de congelación medidos según ASTM D-1177 y en las mediciones cíclicas del punto de congelación. La parte superior de la curva de subenfriamiento se usó para medir temperaturas de subenfriamiento metaestables a una velocidad de enfriamiento de 40°C por hora. La Figura 2 muestra la correlación entre el punto de cristalización inicial como determinado en el test ASTM D-1177, y el promedio de temperaturas de subenfriamiento medidas en las determinaciones cíclicas del punto de congelación. Se descubrió una correlación excelente. En la figura 1 se ha descubierto que los ácidos de cadena más larga tienen un impacto significativo en el punto de congelación. Las combinaciones de ácido propiónico y ácidos C₄-C₆ muestran puntos de congelación bajos. En particular, combinaciones de ácido propiónico con ácido succínico y/o ácido adípico son interesantes porque tanto el ácido succínico como el ácido adípico son inhibidores de corrosión conocidos. La tabla 5 muestra el efecto de la selección del metal alcalino, potasio o sodio, usados para neutralizar cantidades equimolares de ácidos carboxílicos en los puntos de congelación ASTM D-1177 así como las propiedades de subenfriamiento.

TABLA 5:

Efecto de selección de metal alcalino en ASTM D-1117 y puntos cíclicos de congelación					
Todas las mezclas contienen cantidades equimolares de sal					
20% mol sustitución ácido propiónico	Neutralización con hidróxido potásico			Neutralización con hidróxido sódico	
	ASTM D-1177 punto de congelación (°C)	ASTM D-1177 punto de congelación (°C)	punto cíclico de congelación (°C)	ASTM D-1177 punto de congelación (°C)	punto de congelación cíclico (°C)
ácido propiónico (control)	-31	-31	-43	-27	-35
ácido fórmico	-28	-28	-34	-24	-29
ácido acético	-30	-30	-38	-26	-32
	-29	-29	-37	-24	-31
ácido glicólico	-37	-37	-51	-30	-48
ácido malónico	-29	-29	-37	-25	-31
alanina	-25	-25	-30	-22	-25
	-33	-33	-47	-27	-36
ácido butírico	-33	-33	-47	-28	-38
ácido isobutírico	-39	-39	-58	-25	-42
ácido succínico	-30	-30	-49	insoluble	insoluble
ácido maleico de ácido fumárico	-37	-37	-54	-31	-49
ácido málico	-38	-38	-56	-30	-50
ácido tartárico	-35	-35	-50	-insoluble	-insoluble
ácido itacónico	-39	-39	-60	-33	-59
ácido valérico	-33	-33	-48	-28	-67
ácido adípico	-45	-45	-65	-36	-53
ácido sórbico	-31	-31	-42	insoluble	insoluble
ácido hexanoico	-31	-31	-41	insoluble	insoluble

[0029] Los fluidos de esta invención se pueden usar en cualquier aplicación de intercambio térmico o refrigeración, incluyendo, por ejemplo, intercambiadores de calor industriales, sistemas de enfriamiento y refrigeración, torres de refrigeración, intercambiadores térmicos abiertos y cerrados, pistas de hielo, inclinaciones de esquí artificiales, y sistemas de descongelación tales como para aviones y carreteras, anticongelantes para lodos de agregado, inhibidor de corrosión para sistemas de rociado para protección contra los incendios y muchos otros usos similares. Debido a la protección de corrosión mejorada, los fluidos de transferencia de calor de la presente invención son especialmente adecuados para controlar la temperatura y el enfriamiento de motores de combustión interna. Los fluidos protegen el equipo de la congelación y daño de corrosión mientras que proporcionan buenas características de transferencia de calor.

[0030] La descripción mencionada anteriormente de ejemplos de realización preferidos de la invención se pretende que sea descriptiva y no limita el ámbito de la invención, que está definida por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición acuosa refrigerante no con glicol que comprende una mezcla de un depresor del punto de congelación de carboxilato C₃, una sal de ácido orgánico C₆ - C₁₆ como inhibidor de corrosión, un agente tampón y un inhibidor de corrosión inorgánico, donde el depresor del punto de congelación de carboxilato C₃ es la sal de potasio de dicho depresor del punto de congelación.
- 10 2. Composición refrigerante según la reivindicación 1 que comprende además una mezcla de un depresor del punto de congelación de carboxilato C₃ - C₅.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, donde la sal de ácido orgánico C₆ - C₁₆ como inhibidor de corrosión es una sal de ácido orgánico alifático.
- 15 4. Composición según la reivindicación 1 o 2, donde la sal de ácido orgánico C₆ - C₁₆ como inhibidor de corrosión es una sal de ácido orgánico aromático.
- 20 5. Composición según la reivindicación 1 o 2, donde la sal de ácido orgánico C₆ - C₁₆ se selecciona del grupo que consiste en sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, y sales de ácido carboxílico de amonio y amina de ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido cecanoico, ácido dodecanedioico, ácido 2-etilhexanoico, ácido p-tertbutilbenzoico y ácido sebácico.
6. Composición según la reivindicación 1 o 2, donde el agente tampón tiene un pKa que varía de 6 a 10 y el inhibidor de corrosión inorgánico es una sal de molibdato.
- 25 7. Composición según la reivindicación 6 donde el pH varía de 6.5 to-10.0.
8. Composición según la reivindicación 7, donde el pH varía de 8.0 a 9.5.
- 30 9. Composición según la reivindicación 1, que comprende además imidazol.
10. Composición según la reivindicación 5 donde las sales de ácido carboxílico C₆ - C₁₆ son solubles a temperaturas entre -10°C y -35°C.
- 35 11. Composición según la reivindicación 10 donde las sales de ácido carboxílico C₆ - C₁₆ son solubles a temperaturas entre -20°C y -35°C.

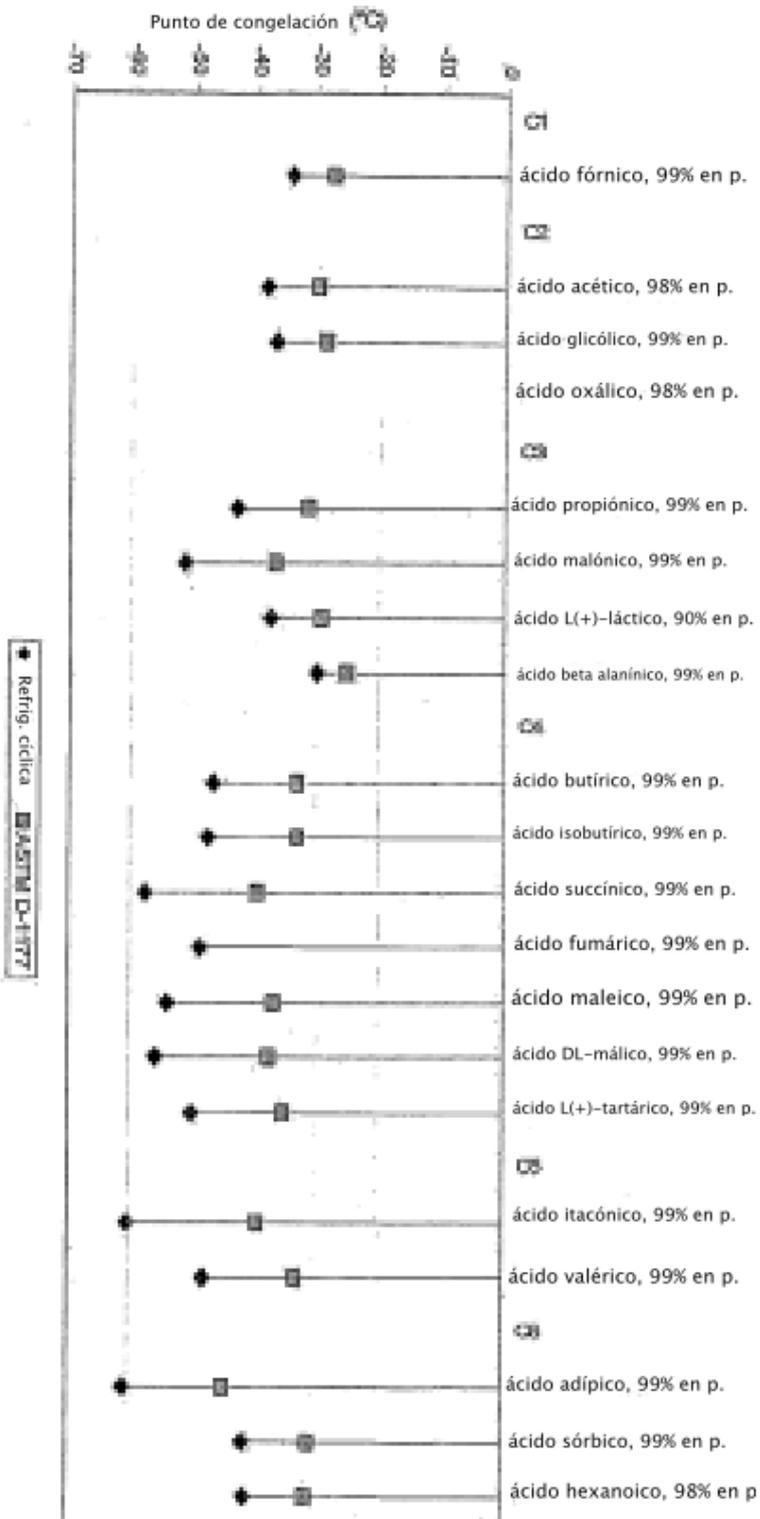


Figura 1: Sustitución de 20% en mol de ácido propiónico por ácido C1 a C6

FIGURA 2
ASTM D-1177 versus Mediciones Cíclicas

