

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 930**

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

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 16190368 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3138889**

54 Título: **Fluidos de transferencia de calor y formulaciones de inhibidor 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:

26.02.2020

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 SUÑOL, S.L.P.

ES 2 744 930 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 de inhibidor de la corrosión para la utilización de los mismos.

5 **Antecedentes**

Los motores de vehículos modernos generalmente requieren un fluido de transferencia de calor (refrigerante líquido) para proporcionar una protección duradera durante todo el año a sus sistemas de refrigeración. Los requisitos principales de los fluidos de transferencia de calor son que proporcionen una transferencia de calor eficaz para controlar y mantener la temperatura del motor para lograr un ahorro eficaz de combustible y lubricación, y que eviten averías en el motor debidas a la congelación, el rebosamiento por ebullición o el sobrecalentamiento. Un requisito clave adicional de un fluido de transferencia de calor es que proporcione protección contra la corrosión a todos los metales del sistema de refrigeración en un amplio intervalo de temperatura y condiciones de operación. Más allá de una protección al metal, la protección contra la corrosión ayuda al fluido de transferencia de calor a cumplir su función principal de transferir el exceso de calor del motor al radiador para su disipación. Dichos fluidos de transferencia de calor se divulgan en el documento US 2007/120094 A1, por ejemplo.

Un sistema de refrigeración de automóviles moderno típico contiene varios componentes para cumplir con sus funciones de diseño. En particular, un sistema de refrigeración de automóviles puede contener los siguientes componentes: un motor, un radiador, una bomba de refrigerante, un ventilador, un núcleo de calentador, una manguera de calentador, una válvula de control de calentador, un termostato, una manguera de radiador y un depósito de desbordamiento. Se pueden incorporar componentes adicionales, tales como un refrigerador de aceite de transmisión y/o un refrigerador de aceite de motor en algunos vehículos con motor diésel o de alto rendimiento, un disipador de calor en vehículos híbridos de gasolina-eléctricos y un interrefrigerador en algunos vehículos que contienen un motor turboalimentado. Normalmente se utilizan muchos tipos diferentes de metales para fabricar las diversas partes de los componentes del sistema de refrigeración. Por ejemplo, se pueden utilizar aleaciones de hierro fundido y de aluminio fundido para bloques de cilindros, culatas, colectores de admisión, bombas de refrigerante y cajas de dispositivos electrónicos de potencia. Pueden utilizarse aleaciones de aluminio forjado y de cobre para radiadores y núcleos de calentadores. Pueden utilizarse soldaduras para unir los componentes de los radiadores o los núcleos de calentador de latón o de cobre. Se utiliza acero con frecuencia para las juntas de la culata y para componentes pequeños, tales como obturadores de expansión, cajas para alojar bombas de refrigerante e impulsores de la bomba de refrigerante. Se utilizan aleaciones de cobre con frecuencia en termostatos.

Se pueden encontrar muchos tipos de problemas en los sistemas de refrigeración del motor, incluida la corrosión. Los problemas comunes relacionados con la corrosión en los sistemas de refrigeración de automóviles incluyen (1) la corrosión por cavitación y la oxidación de las culatas y los bloques de cilindros; (2) fugas en el sello, fallos de sellos de fuelles y corrosión por cavitación en bombas de agua; (3) eflorescencia de la soldadura, formación de incrustaciones y depósitos, y picaduras en radiadores y núcleos de calentador; (4) adherencia del termostato; y (5) corrosión de la hendidura en los cuellos de las mangueras. Además, pueden tener lugar corrosión por erosión, corrosión galvánica, corrosión por debajo del depósito y corrosión por corrientes vagabundas en ubicaciones y condiciones susceptibles en los sistemas de refrigeración.

Para garantizar una larga vida útil y cumplir con sus funciones de diseño, los componentes metálicos utilizados en los sistemas de refrigeración de automóviles deben estar protegidos contra la corrosión por el fluido de transferencia de calor. Además, el fluido de transferencia de calor deberá ser compatible con no metales (tales como mangueras, juntas y plásticos) utilizados en los sistemas de refrigeración. La corrosión o la degradación excesiva del material utilizado en el sistema de refrigeración pueden conducir a una reducción sustancial de la resistencia de un material o un componente, a una pérdida de fluido de transferencia de calor en el sistema y al funcionamiento defectuoso subsiguiente de uno o más componentes del sistema de refrigeración. Todos estos eventos pueden dar como resultado una avería del motor. Además, se debe tener en cuenta que incluso una corrosión relativamente leve puede dar lugar a la formación de productos de corrosión que pueden formar incrustaciones o depósitos en las superficies de transferencia de calor. Estas incrustaciones o depósitos pueden reducir considerablemente la tasa de transferencia de calor. El exceso de incrustaciones o la deposición de productos de corrosión asimismo puede conducir a la restricción del flujo de fluido de transferencia de calor en los tubos del radiador y del núcleo de calentador, taponando incluso el núcleo de calentador y/o el radiador. La reducción sustancial de la tasa de transferencia de calor y la restricción de flujo del fluido de transferencia de calor pueden provocar un sobrecalentamiento del motor.

Además de proporcionar una protección fiable contra la corrosión para varios componentes metálicos en los sistemas de refrigeración, un fluido de transferencia de calor asimismo debe tener las propiedades siguientes para cumplir los requisitos para su uso como un fluido funcional durante todo el año para un vehículo: alta conductividad térmica, alta capacidad térmica o alto calor específico, buena fluidez dentro del intervalo de temperatura de uso, alto punto de ebullición, bajo punto de congelación, baja viscosidad, baja toxicidad y ser seguro de utilizar, rentable y tener una disponibilidad adecuado, ser químicamente estable por encima de la temperatura y condiciones de uso, baja tendencia a la formación de espuma, buena compatibilidad con los materiales, es decir, no corroe,

erosiona ni degrada los materiales del sistema, incluidos materiales metálicos y no metálicos.

Para satisfacer el deseo del cliente de mayor potencia, comodidad y seguridad, y para satisfacer la necesidad de un menor consumo de combustible y una reducción de las emisiones de escape, se están desarrollando constantemente nuevas tecnologías para vehículos. Se están dedicando grandes esfuerzos a la investigación para desarrollar tecnologías de propulsión nuevas y más respetuosas con el medio ambiente, tales como pila de combustible y la energía híbrida eléctrica y de petróleo, y nuevas tecnologías de materiales, nuevas tecnologías de fabricación rentables y para explorar nuevos procedimientos para aumentar el uso de metales y/o materiales más ligeros. A menudo se requieren nuevas tecnologías de fluidos de transferencia de calor para satisfacer las necesidades de los nuevos sistemas de refrigeración o para mejorar el rendimiento del fluido de transferencia de calor, tales como una mejor protección contra la corrosión.

Se requieren mejoras en la protección contra la corrosión del refrigerante de metales para mejorar la protección contra la corrosión para satisfacer las necesidades de los nuevos sistemas de refrigeración. En particular, existe una necesidad continua de mejorar el rendimiento de la protección contra la corrosión de los fluidos de transferencia de calor para su uso en sistemas de refrigeración que contienen intercambiadores de calor producidos por el proceso de soldadura fuerte con atmósfera controlada (CAB) y protección contra la corrosión a alta temperatura.

Breve descripción

Sorprendentemente, se ha descubierto en el contexto de la presente invención que la resistencia del fluido de transferencia de calor a la degradación térmica (estabilidad del fluido de transferencia de calor) después de un período de uso muy largo tiende a ser mejor si el rendimiento de la protección contra la corrosión del fluido de transferencia de calor es mejor. Por lo tanto, existe la necesidad de fluidos de transferencia de calor que proporcionen una mejor protección contra la corrosión de todos los metales y componentes metálicos en los sistemas de refrigeración de automóviles.

Esta necesidad se satisface, por lo menos en parte, mediante un fluido de transferencia de calor tal como se define en la reivindicación 1.

En la presente memoria asimismo se describe un sistema de transferencia de calor que comprende un fluido de transferencia de calor tal como se describe 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 los ejemplos comparativos 12 y 14.

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

Descripción detallada

En la presente memoria se divulgan composiciones de fluidos de transferencia de calor que proporcionan una mejor protección contra la corrosión de metales que se utilizan en sistemas de refrigeración, protección contra la congelación y rebosamiento por ebullición, y que además presentan una baja tendencia a la formación de espuma que cumple los requisitos de la norma ASTM D3306. En particular, se mejora la protección contra la corrosión de metales y componentes metálicos en sistemas de refrigeración que contienen intercambiadores de calor producidos mediante un proceso de soldadura fuerte en atmósfera controlada y protección contra la corrosión a alta temperatura.

Los fluidos de transferencia de calor comprenden una combinación única de ácidos carboxílicos alifáticos monobásicos y/o dibásicos o sus sales, un fosfato inorgánico, un compuesto de magnesio y un componente seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos azólicos, inhibidores de la corrosión de aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos, fosfinocarboxilatos y combinaciones de dos o más de los componentes anteriores. El fluido de transferencia de calor puede comprender además componentes opcionales tales como dispersantes poliméricos, inhibidores de la incrustación, inhibidores de la corrosión adicionales y similares. El fluido de transferencia de calor puede comprender una cantidad inferior o igual a 100 ppm de ion nitrato, o, más específicamente, inferior o igual a 80 ppm de ion nitrato, o, aún más específicamente, inferior o igual a 40 ppm de ion nitrato.

El fluido de transferencia de calor puede estar desprovisto de nitritos, iones amonio y amoniaco. El fluido de transferencia de calor puede estar desprovisto de ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico o sus sales. El fluido de transferencia de calor puede estar desprovisto de iones amonio, amoniaco, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y sus sales. El fluido de transferencia de calor puede comprender una cantidad inferior o igual a 80 ppm de nitrato, una cantidad inferior o igual al 0.03 por ciento en peso de ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y sus sales y estar desprovisto de iones amonio y amoniaco. El fluido de transferencia de calor puede comprender una cantidad inferior o igual a 40 ppm de nitrato y estar desprovisto de nitrito, ácido 2-fosfonobutano-

1,2,4-tricarboxílico y sus sales, iones amonio y amoniaco. El fluido de transferencia de calor puede estar desprovisto de nitrito, nitrato, amoniaco, iones amonio, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y sus sales.

5 El depresor del punto de congelación puede ser un alcohol o una mezcla de alcoholes. Los ejemplos de alcoholes incluyen alcoholes monohidroxílicos o polihidroxílicos y mezclas de los mismos. El alcohol se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, butanol, furfuro, alcohol furfurílico, alcohol tetrahydrofurfurílico, alcohol furfurílico etoxilado, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, glicerol-1,2-dimetil-éter, glicerol-1,3-dimetil-éter, monoetiléter de glicerol, sorbitol, 1,2,6-hexanotriol, trimetilopropano, alcoxicanolos tales como metoxietanol y combinaciones de dos o más de los anteriores.

15 El depresor del punto de congelación puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 10 por ciento en peso (% en peso) a aproximadamente el 99.9% en peso, con respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de este intervalo, el depresor del punto de congelación puede estar presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente el 30% en peso, o, más específicamente, superior o igual a aproximadamente el 40% en peso. Asimismo dentro de este intervalo, el depresor del punto de congelación puede estar presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente el 99.5% en peso, o, más específicamente, inferior o igual a aproximadamente el 99% en peso.

20 El ácido carboxílico alifático, una sal del mismo o una combinación de los anteriores (denominados en adelante el carboxilato alifático) tiene de 6 a 15 átomos de carbono. El carboxilato alifático puede comprender un único o múltiples grupos carboxilo y puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos de carboxilatos alifáticos incluyen ácido 2-etilhexanoico, ácido neodecanoico y ácido sebáico.

25 El carboxilato alifático puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0.05% en peso a aproximadamente el 10 por ciento en peso, con respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de este intervalo, el carboxilato alifático puede estar presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente el 0.1% en peso, o, más específicamente, superior o igual a aproximadamente el 0.2% en peso. Asimismo dentro de este intervalo, el carboxilato alifático puede estar presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente el 7% en peso, o, más específicamente, inferior o igual a aproximadamente el 5% en peso.

35 El fosfato inorgánico puede ser ácido fosfórico, ortofosfato de sodio, ortofosfato de potasio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, polifosfato de sodio, polifosfato de potasio, hexametáfosfato de sodio, hexametáfosfato de potasio o una combinación de dos o más de los fosfatos anteriores.

40 El fosfato inorgánico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0.002% en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, con respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de este intervalo, el fosfato inorgánico puede estar 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. Asimismo dentro de este intervalo, el fosfato inorgánico puede estar presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente 3% en peso, o, más específicamente, inferior o igual a aproximadamente 1% en peso.

45 El compuesto de magnesio es un compuesto que puede producir iones de magnesio al disolverlo 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. Soluble, tal como se utiliza en la presente memoria, significa que se disuelve de forma que ninguna materia particulada sea visible a simple vista. El compuesto de magnesio asimismo puede ser una sal de magnesio formada entre iones de magnesio y un ácido orgánico que contiene uno o más grupos de ácido carboxílico, tal como poliácido 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 anteriores.

55 El compuesto de magnesio puede estar presente en una cantidad tal que el fluido de transferencia de calor tenga una concentración de ion magnesio de 0.5 a 100 partes por millón (ppm) en peso del fluido de transferencia de calor. Dentro de este intervalo, la concentración de ion magnesio puede ser superior o igual a aproximadamente 1 ppm, o, más específicamente, superior o igual a aproximadamente 2 ppm. Asimismo dentro de este intervalo, la concentración de ion magnesio puede ser inferior o igual a aproximadamente 50 ppm, o, más específicamente, inferior o igual a aproximadamente 30 ppm.

65 El fluido de transferencia de calor comprende además un componente seleccionado de entre los grupos que consisten en compuestos azólicos, inhibidores de la corrosión de aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos, fosfinocarboxilatos y combinaciones de dos o más de los componentes anteriores.

Los ejemplos de compuestos azólicos incluyen benzotriazol, tolitriazol, metilbenzotriazol (por ejemplo, 4-metilbenzotriazol y 5-metilbenzotriazol), butilbenzotriazol y otros alquilbenzotriazoles (por ejemplo, el grupo alquilo contiene de 2 a 20 átomos de carbono), mercaptobenzotriazol, tiazol y otros tiazoles sustituidos, imidazol, bencimidazol y otros imidazoles sustituidos, indazol e indazoles sustituidos, tetrazol y tetrazoles sustituidos. Asimismo se pueden utilizar combinaciones de dos o más de los azoles anteriores.

El compuesto azólico se puede utilizar en una cantidad de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 4% en peso, con respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de este intervalo, el compuesto azólico puede estar 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. Asimismo dentro de este intervalo, el compuesto azólico puede estar presente en una cantidad inferior o igual a aproximadamente 2% en peso, o, más específicamente, inferior o igual a aproximadamente 1% en peso.

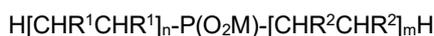
Los fosfonocarboxilatos son compuestos fosfonados que presentan la fórmula general



en la que por lo menos un grupo R de cada unidad es un grupo COOM, CH₂OH, sulfono o fosfona, y el otro grupo R, que puede ser igual o diferente al primer grupo R, es un hidrógeno o un grupo COOM, hidroxilo, fosfona, sulfato, alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ o un grupo alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ sustituido con carboxilato, fosfona, sulfato y/o hidroxilo; n es un número entero superior o igual a 1, y cada M es hidrógeno o un ion de metal alcalino tal como un ion de sodio, un ion de potasio y similares. Además, por lo menos un grupo COOM estará presente en uno de los grupos R. Preferentemente, los fosfonocarboxilatos son oligómeros fosfonados o una mezcla de oligómeros fosfonados de ácido maleico, de la fórmula H[CH(COOM)CH(COOM)]_n-PO₃M₂, en la que n es 1 o un número entero superior a 1, y M es una especie catiónica (por ejemplo, cationes de metales alcalinos) de forma que el compuesto sea soluble en agua. Los ejemplos de fosfonocarboxilatos 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 tienen la fórmula anterior con diferentes valores para "n". El valor medio de "n" puede ser de 1 a 2, o, más específicamente, de 1.3 a 1.5. La síntesis de los fosfonocarboxilatos es conocida y se describe en la patente US n° 5.606.105.

El fosfonocarboxilato se puede utilizar en una cantidad de aproximadamente 0.5 ppm a aproximadamente 0.15% en peso, con respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de este intervalo, el fosfonocarboxilato puede estar presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 2 ppm, o, más específicamente, superior o igual a aproximadamente 5 ppm. Asimismo dentro de este intervalo, el fosfonocarboxilato puede estar 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 R¹ de cada unidad es un grupo COOM, CH₂OH, sulfono o fosfona, y el otro grupo R¹, que puede ser igual o diferente al primer grupo R¹, es un hidrógeno o un grupo COOM, hidroxilo, fosfona, sulfato, alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ o un grupo alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ sustituido con carboxilato, fosfona, sulfato y/o hidroxilo; n es un número entero superior o igual a 1, y cada M es hidrógeno o un ion de metal alcalino tal como un ion de sodio, un ion de potasio y similares. De manera similar, por lo menos un grupo R² de cada unidad es un grupo COOM, CH₂OH, sulfono o fosfona, y el otro grupo R², que puede ser igual o diferente al primer grupo R², es un hidrógeno o un grupo COOM, hidroxilo, fosfona, sulfato, alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ o un grupo alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ sustituido con carboxilato, fosfona, sulfato y/o hidroxilo; m es un número entero superior o igual a 0. Además, por lo menos un grupo COOM estará presente en uno de los grupos R¹ y R². Los ejemplos de fosfinocarboxilatos incluyen ácido fosfinosuccínico y sales solubles en agua, fosfinobis(ácido succínico) y sales solubles en agua y oligómero y sales de ácido fosfinosuccínico tal como se describen en las patentes US n° 6.572.789 y n° 5.018.577. Los fosfonocarboxilatos pueden ser una mezcla de compuestos que tienen la fórmula anterior con diferentes valores para "n" y "m".

El fosfinocarboxilato se puede utilizar en una cantidad de aproximadamente 0.5 ppm a aproximadamente 0.2% en peso, con respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de este intervalo, el fosfinocarboxilato puede estar presente en una cantidad superior o igual a aproximadamente 3 ppm, o, más específicamente, superior o igual a aproximadamente 10 ppm. Asimismo dentro de este intervalo, el fosfinocarboxilato puede estar 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.

El fluido de transferencia de calor comprende adicionalmente agua. El agua adecuada para su uso incluye agua desionizada o agua desmineralizada. El agua se puede utilizar en una cantidad de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 90% en peso, con respecto al peso total del fluido de transferencia de calor. Dentro de este

intervalo, el agua puede estar presente en una cantidad superior o igual a 0.5% en peso, o, más específicamente, superior o igual a 1% en peso. Asimismo dentro de este intervalo, el agua puede estar presente en una cantidad inferior o igual a 70% en peso, o, más específicamente, inferior o igual a 60% en peso.

5 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, copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros a base de acrilato, tales como copolímeros de acrilato/acrilamida, polimetacrilatos, ácidos polimaleicos o polímeros de anhídrido maleico, polímeros a base de ácido maleico, sus copolímeros y terpolímeros, polímeros a base de acrilamida modificada, incluidos poliacrilamidas, copolímeros y terpolímeros a base de acrilamida. En general, los polímeros solubles en agua adecuados para su uso incluyen homopolímeros, copolímeros, terpolímeros e interpolímeros que tienen (1) por lo menos una unidad monomérica que contiene ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C₃ a C₁₆ monoetilénicamente insaturados o sus sales; o (2) por lo menos una unidad monomérica que contiene derivados de ácido monocarboxílico o dicarboxílico C₃ a C₁₆ monoetilénicamente insaturados, tales como amidas, nitrilos, ésteres carboxilato, haluros (por ejemplo, cloruro) de ácido y anhídridos de ácido, y sus combinaciones.

El fluido de transferencia de calor puede comprender opcionalmente uno o más de un agente antiespumante o desespumante, dispersante, inhibidor de la incrustación, tensioactivo, colorante y otros aditivos de refrigerantes.

20 Los ejemplos de tensioactivos incluyen ésteres de ácidos grasos, tales como ésteres de ácidos grasos de sorbitán, polialquilenglicoles, ésteres de polialquilenglicol, copolímeros de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (PO), derivados de polioxialquileno de un éster de ácido graso de sorbitán y mezclas de los mismos. El peso molecular promedio de los tensioactivos no iónicos puede ser de aproximadamente 55 a aproximadamente 300,000 o, más específicamente, de aproximadamente 110 a aproximadamente 10,000. Los ésteres de ácido graso de sorbitán adecuados incluyen monolaurato de sorbitán (por ejemplo, el comercializado con la denominación 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), monosquisoleato de sorbitán (por ejemplo, Span® 83 o Arlacel® 83), trioleato de sorbitán (por ejemplo, Span® 85 o Arlacel® 85), triestearato de sorbitán (por ejemplo, S-MAZ® 65K), monotalato de sorbitán (por ejemplo, S-MAZ® 90). Los polialquilenglicoles adecuados incluyen polietilenglicoles, polipropilenglicoles y mezclas de los mismos. Los ejemplos de polietilenglicoles adecuados para su uso incluyen polietilenglicoles y metoxipolietilenglicoles CARBOWAX™ de Dow Chemical Company (por ejemplo, CARBOWAX PEG 200, 300, 400, 600, 900, 1000, 1450, 3350, 4000 y 8000, etc.) o polietilenglicoles PLURACOL® de BASF Corp. (por ejemplo, Pluracol® E 200, 300, 400, 600, 1000, 2000, 3350, 4000, 6000 y 8000, etc.). Los ésteres de polialquilenglicol adecuados incluyen monoésteres y diésteres de diversos ácidos grasos, tales como los ésteres de polietilenglicol MAPEG® de BASF (por ejemplo, MAPEG® 200ML o monolaurato de 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.). Los copolímeros adecuados de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (PO) incluyen varios tensioactivos de copolímero de bloque Pluronic y Pluronic R de BASF, tensioactivos no iónicos DOWFAX, fluidos UCON™ y lubricantes SYNALOX de DOW Chemical. Los derivados de polioxialquileno de un éster de ácido graso de sorbitán adecuados incluyen monolaurato de polioxietileno 20 de sorbitán (por ejemplo, productos comercializados con las marcas registradas TWEEN 20 o T-MAZ 20), monolaurato de polioxietileno 4 de sorbitán (por ejemplo, TWEEN 21), monopalmitato de polioxietileno 20 de sorbitán (por ejemplo, TWEEN 40), monoestearato de polioxietileno 20 de sorbitán (por ejemplo, TWEEN 60 o T-MAZ 60K), monooleato de polioxietileno 20 de sorbitán (por ejemplo, TWEEN 80 o T-MAZ 80), triestearato de polioxietileno 20 (por ejemplo, TWEEN 65 o T-MAZ 65K), monooleato de polioxietileno 5 de sorbitán (por ejemplo, TWEEN 81 o T-MAZ 81), trioleato de polioxietileno 20 de sorbitán (por ejemplo, TWEEN 85 o T-MAZ 85K) y similares.

Los ejemplos de agentes antiespumantes incluyen antiespumantes a base de emulsión de polidimetilsiloxano. Incluyen PC-5450NF de Performance Chemicals, LLC en Boscawen, NH; antiespumante CNC XD-55 NF y XD-56 de CNC International en Woonsocket en RI. Otros antiespumantes adecuados para su uso en la presente invención incluyen copolímeros de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), tales como Pluronic L-61 de BASF.

55 En general, 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 de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno (EO-PO) y un copolímero de bloque de óxido de propileno-óxido de etileno-óxido de propileno (PO-EP-PO) (por ejemplo, Pluronic L61, Pluronic L81, u otros productos Pluronic y Pluronic C); poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno), por ejemplo, PPG 2000 (es decir, óxido de polipropileno con un peso molecular promedio de 2000); una sílice amorfa hidrófoba; un producto a base de polidiorganosiloxano (por ejemplo, productos que contienen polidimetilsiloxano (PDMS), y similares); un ácido graso o éster de ácido graso (por ejemplo, ácido esteárico y similares); un alcohol graso, un alcohol alcoxilado y un poliglicol; un acetato de polieterpoliol, un hexaoleato de poliéter-sorbitol etoxilado y un acetato de poli(óxido de etileno-óxido de propileno)-monoaliléter; una cera, una nafta, queroseno y un aceite aromático; y combinaciones que comprenden uno o más de los agentes antiespumantes anteriores.

65 El fluido de transferencia de calor puede contener ingredientes orgánicos e inorgánicos que incluyen (1) tampones

de pH, tales como boratos y benzoatos y/o sus combinaciones, (2) silicato y siliconas, que se utilizan principalmente para aleaciones de aluminio y para la protección contra la corrosión de metales ferrosos, y (3) otros inhibidores de la corrosión, tales como molibdatos. Según la cantidad de silicato en el paquete del inhibidor, los refrigerantes de motores comerciales pueden clasificarse como refrigerantes convencionales a base de un alto contenido de silicato (tecnología de silicatos o refrigerantes SiT), refrigerantes a base de ácido orgánico (tecnología de ácidos orgánicos o refrigerantes OAT) y refrigerantes híbridos de bajo contenido de silicato + ácido orgánico (tecnología híbrida de ácidos orgánicos o refrigerantes HOAT).

Un procedimiento para prevenir la corrosión comprende poner en contacto un fluido de transferencia de calor tal como se describe en la presente memoria con un sistema de transferencia de calor. El sistema de transferencia de calor puede comprender componentes fabricados mediante soldadura fuerte en atmósfera controlada. El sistema de transferencia de calor puede comprender aluminio.

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

Ejemplos

Los ejemplos se realizaron utilizando los materiales que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.

Componente	Descripción
EG	Etilenglicol
Agua	
NaOH	Solución acuosa de NaOH al 50% en peso
KOH	Solución acuosa de KOH al 45% en peso
H ₃ PO ₄	Solución acuosa de H ₃ PO ₄ al 75% en peso
Acido sebácico	Sal de potasio de ácido sebácico
Ácido 4-terc-butil-benzoico	Se utilizó una materia prima adquirida 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 está disponible comercialmente de Bayer AG, Alemania
Bricorr 288	Ácido fosfonosuccínico, dímeros de ácido fosfonosuccínico y trímeros de ácido fosfonosuccínico con una actividad del 28% (como ácido). Bricorr 288 está disponible comercialmente de Rhodia Inc. (Estados Unidos), como sales de sodio de los ácidos
Na-TT	Solución acuosa al 50% en peso de sal de sodio de tolitriazol, que es una mezcla de aproximadamente el 60% de 5-metilbenzotriazol y aproximadamente el 40% de 4-metilbenzotriazol y está comercialmente disponible de PMC Specialties Group, Inc., Cincinnati, OH 45217.
NaNO ₃	Solución acuosa al 45% en peso de nitrato de sodio
Tinte líquido naranja 10245	Colorante disponible comercialmente de Chromatech.
Chromatint naranja 175	Colorante disponible comercialmente de Chromatech.
PM 5150	Un antiespumante a base de polipropilenglicol (que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 2000) disponible comercialmente de Prestone Product Corporation, CT 06810.
Mg(NO ₃) ₂ •6 H ₂ O	Nitrato de magnesio hexahidratado
Ca(NO ₃) ₂ •4 H ₂ O	Nitrato de calcio tetrahidratado
Acido neodecanoico	
Tenax WS5520	Nº de reg. CAS = 154730-82-2, productos de reacción de anhídrido de ácido graso de aceite de pino maleado, éster de dietilenglicol y sus sales de sodio o de potasio, disponible comercialmente de MeadWestvaco
EPML-483	Polímeros de injerto de ácido polimerizable descritos en la patente US nº 6.143.243.
2-EHA	Ácido 2-etil-hexanoico
Molibdato	Solución acuosa al 41.1% de molibdato de sodio dihidratado.
AR-940	Solución de poliacrilato de sodio; PM = 2600, 40% de sólidos

Ejemplo de referencia 1 y ejemplos comparativos 1-5

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

Tabla 2.

Componente	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ejemplo de referencia 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 ₃ PO ₄	-	-	-	0.2486	0.2486	0.2485
Acido 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 ₃	0.4982	0.4978	-	0.4956	0.4957	0.4955
Tinte líquido naranja 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 ₃) ₂ •6 H ₂ O	0.0100	0.0095	0.0095	-	-	0.0100
Ca(NO ₃) ₂ •4 H ₂ O	0.0030	0.0027	0.0027	-	-	0.0030
	50v%	50v%				
Velocidad de corrosión (mg/cm ² /semana)	0.53	1.12	0.75	5.29	4.10	0.12

5 La tabla 2 muestra que el ejemplo de referencia 1 presenta un rendimiento de protección contra la corrosión claramente mucho mejor que los fluidos comparativos en el ensayo ASTM D4340. El ejemplo comparativo 1 difiere del ejemplo de referencia 1 en que el ejemplo comparativo 1 está desprovisto de un fosfato inorgánico. El ejemplo de referencia 1 demuestra una protección contra la corrosión notablemente mejorada. De forma similar, el ejemplo comparativo 4 difiere del ejemplo de referencia 1 en que el ejemplo comparativo 3 está desprovisto del carboxilato alifático y, en cambio, contiene un carboxilato aromático. El ejemplo de referencia 1 demuestra una protección
10 contra la corrosión notablemente mejorada en comparación con el ejemplo comparativo 3. Los ejemplos comparativos 4 y 5, en comparación con el ejemplo de referencia 1, muestran el efecto drástico del compuesto de magnesio inorgánico.

15 Ejemplos 2-4 y ejemplos comparativos 6-10

15 Las composiciones mostradas en la tabla 3 se sometieron a ensayo según la norma ASTM D4340 SAE 319. Las cantidades de composiciones de la tabla 3 se encuentran en porcentaje en peso con 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 ejemplos comparativos contenían un colorante y el resto de las composiciones era
20 agua.

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
Acido neodecanoico	0.9619	0.9585	0.9555	0.9553	0.9584	0.9585	0.9305	0.9500	0.9584
Na-IT	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 ₃ PO ₄	-	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 ₃) ₂ •4 H ₂ O	-	-	-	0.0094	-	-	-	-	0.0094
Mg(NO ₃) ₂ •6 H ₂ 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	4.50	4.50	1.54	2.63	4.56	-0.05	0.01	4.28	1.19
Velocidad de corrosión (mg/cm ² /semana)									

La tabla 3 muestra un conjunto diferente de datos que comparan el rendimiento de protección contra la corrosión de los refrigerantes de ejemplo (ejemplo 2 a ejemplo 4) y los refrigerantes comparativos (ej. comp. 6 a ej. comp. 11). Los resultados indican claramente que los refrigerantes de ejemplo muestran un rendimiento de protección contra la corrosión superior en general a los refrigerantes comparativos. En particular, la comparación del ejemplo comparativo 10 y el ejemplo 2 muestra el efecto sorprendente del compuesto de magnesio. El ejemplo comparativo 10 y el ejemplo 2 tienen composiciones similares, que varían principalmente en el tipo de sal metálica empleada. El ejemplo comparativo 10 utiliza $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y presenta una velocidad de corrosión significativamente más elevada que el ejemplo 2, que utiliza $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Ejemplos 5-6 y ejemplos comparativos 12-14

Las composiciones mostradas en la tabla 4 se sometieron a ensayo para determinar la protección contra la corrosión del aluminio sometido a soldadura fuerte en atmósfera controlada. Las cantidades se encuentran en porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición. En los ensayos se utilizaron láminas de aleación de aluminio AA 3003 cubiertas con una cantidad regular de residuo de fundente de fluoroaluminato de potasio como electrodos de trabajo. Las muestras de metal se utilizaron tal como se recibieron.

Se utilizó una celda de ensayo construida de forma similar a la descrita en el Procedimiento de ensayo de laboratorio de Ford (FLTM) BL-105-1 "A Rapid Method to Predict the Effectiveness of Inhibited Coolants in Aluminum Heat Exchangers" para realizar los ensayos. El volumen de solución utilizado en un ensayo fue de aproximadamente 6 mililitros (ml). Se utilizó un alambre de platino como contraelectrodo. Se usó un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (KCl 3 M) ubicado en una sonda Luggin como electrodo de referencia. El área superficial del electrodo expuesta de la celda pequeña es de 2.54 cm².

En este ensayo, el fluido refrigerante de ensayo se añadió a la celda y el aluminio cubierto con residuo de fundente se calentó hasta que el fluido ebullió. El fluido se sometió a ebullición durante una hora, mientras se mantenía el volumen del fluido mediante adiciones de agua desionizada (si era necesario), y después la temperatura del fluido se redujo a 80°C. Una vez que la solución de la celda alcanzó la temperatura de 80°C, la muestra se conectó a un potencióstato como electrodo de trabajo. El potencial de circuito abierto se midió durante 5 minutos y se inició un barrido de polarización potenciodinámica a -20 mV frente al potencial de circuito abierto. El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 2 milivoltios por segundo (mVs⁻¹) en la dirección anódica (positiva) hasta que se observaron picaduras o el potencial alcanzó un valor aproximadamente 2 voltios (V) más anódico que el potencial de circuito abierto, lo que sucediera en primer lugar. La corriente se registró en función del potencial. Al final del ensayo, se enviaron muestras de fluido, antes y después del ensayo, para su análisis.

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
Acido 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 ₃ PO ₄	-	0.1700	0.1700	0.1700	-
Tenax WS5520	-	-	0.3000	0.3000	-
Mg(NO ₃) ₂ •6 H ₂ O	-	0.0027	0.0027	-	-
Acido sebáico	-	-	-	-	0.3000

La figura 1 muestra que los ejemplos 5 y 6 proporcionan una protección contra la corrosión sustancialmente mejor para el aluminio sometido a soldadura fuerte con CAB que los refrigerantes comparativos.

Ejemplos 6-7 y ejemplo comparativo 12

Las composiciones mostradas en la tabla 5 y el ejemplo comparativo 12 se sometieron a ensayo para determinar la protección contra la corrosión de Aluminio 319. Las cantidades de la tabla 5 se encuentran en porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición.

Como electrodo se utilizó una placa AA 319 (2" de diámetro x 3/8" de espesor) obtenida de The Metaspec Co. Las muestras se pulieron con papel de lija de carburo de silicio de grano 600, se limpiaron con acetona y se secaron al aire antes de sumergirlas en la solución de ensayo.

Se utilizó una celda de ensayo para el procedimiento de ensayo de laboratorio de Ford (FLTM) BL-105-1 "A Rapid Method to Predict the Effectiveness of Inhibited Coolants in Aluminum Heat Exchangers" (Un procedimiento rápido

para predecir la eficacia de refrigerantes inhibidos en intercambiadores de calor de aluminio)" para realizar los ensayos para la muestra de placa AA 319 de aluminio fundido en arena. La celda de ensayo FLTM BL-105-01 daría un área superficial de aluminio expuesta de 8.04 cm². El volumen de solución utilizado en un ensayo fue de aproximadamente 45 ml. Se utilizó una varilla de grafito como contraelectrodo. Se utilizó un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (KCl 3 M) dispuesto en una sonda Luggin como electrodo de referencia. Las soluciones de ensayo utilizadas en los ensayos se prepararon según las especificaciones FLTM BL-105-01.

Se utilizaron dos condiciones de ensayo para las muestras de placa metálica AA 319. En un ensayo, el fluido refrigerante de ensayo se añadió a la celda y el aluminio se calentó hasta que el fluido ebullió. El fluido se mantuvo en ebullición durante el ensayo, mientras se mantenía el volumen de fluido mediante adiciones de agua desionizada (si era necesario). La medición de la temperatura de la solución indicó 100-103°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 fue aproximadamente 10°C superior a la temperatura de la solución para ambas condiciones de ensayo. Después de que la temperatura de la solución alcanzara los 100°C o 85°C deseados durante aproximadamente 1 hora, se inició un barrido de polarización potenciodinámica a -20 mV frente al potencial de circuito abierto. El barrido del potencial se realizó a una velocidad de 2 milivoltios por segundo (mVs⁻¹) en la dirección anódica (positiva) hasta que se observaron picaduras o el potencial alcanzara un valor de 2 voltios (V) más anódico que el potencial de circuito abierto, lo que sucediera en primer lugar. La corriente se registró en función del potencial.

Tabla 5.

	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 ₃ PO ₄	0.1700	0.1700
Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	0.0054	0.0054
AR-940	0.0000	0.0010
Colorante	0.0110	0.0110

La figura 2 muestra 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 realizó a una temperatura de solución más baja (es decir, condiciones menos corrosivas).

Ejemplo 5 y ejemplos comparativos 15-22

Se seleccionaron para su uso tres tipos de radiadores y dos núcleos de calentador de tres modelos de vehículos industriales ligeros de Norteamérica recientemente introducidos. Los radiadores y los núcleos del calentador fueron producidos por diferentes fabricantes con sede en Norteamérica, Europa o Japón. Dos radiadores y los dos núcleos del calentador poseen tubos plegados (tubos tipo B). La medición de la capacidad de los dos núcleos de calentador indicó 1.65 ml y ~4 ml por cavidad de tubo. La capacidad de los dos radiadores de tipo B es de aproximadamente 9 y 11 ml por cavidad de tubo. La capacidad del otro radiador es de aproximadamente 29.5 ml por cavidad de tubo. Después de retirar el cabezal y prensar un extremo de los tubos del radiador o del núcleo de calentador mecánicamente para reducir la abertura, se utilizó un epoxi de uso general, no eléctricamente conductor y químicamente inerte, para sellar un extremo de los tubos del radiador y del núcleo de calentador. Después de un curado durante la noche a temperatura ambiente, los tubos del radiador o del núcleo de calentador se separaron en tubos individuales o grupos de tubos (es decir, 8 tubos por grupo para el núcleo de calentador 1, 2 tubos por grupo para el núcleo de calentador 2 y 2 o 4 tubos por grupo para el radiador tipo B) mecánicamente. Después de añadir el refrigerante de ensayo al interior de cada tubo del radiador o del núcleo de calentador, los otros extremos de los tubos se sellaron con cera de abeja (para tubos utilizados en ensayos a temperatura ambiente) o un epoxi químicamente inerte a alta temperatura. Posteriormente, los tubos rellenos de refrigerante y sellados se dispusieron en el entorno de ensayo previsto, ya sea a 20 ± 1°C o a 90°C en un horno para iniciar los ensayos de lixiviación. Se tomó una muestra de la solución de refrigerante presente en los tubos después de 7 días, 28 días o 56 días de exposición en un recipiente limpio y químicamente inerte y se envió para su análisis.

El refrigerante se diluyó al 50 por ciento en volumen con agua, a menos que se indique lo contrario como "prediluido". Las composiciones del refrigerante A al refrigerante F se muestran en la tabla 6. Las cantidades se indican en porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición antes de la dilución para los refrigerantes A-D. Las cantidades se encuentran en porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición prediluida para los refrigerantes E y F. Los refrigerantes A-F están disponibles comercialmente y las composiciones que se muestran en la tabla 6 son el 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	-	-	-
Acido 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-butilbenzoico	-	-	-	-	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 tinte	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto

- 5 Las composiciones de los refrigerantes utilizados para los ensayos se muestran en la tabla 7. Los resultados se muestran 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 % en vol	333.5 gramos	667 gramos					
Agua	50 % en vol	300 ml	600 ml	50 % en vol	50 % en vol	50 % en vol		
Bayhibit® AM		0.2668 gramos	0.5336 gramos					
NaOH		0.1700 gramos	2.2243 gramos					
H ₃ PO ₄			1.6675 gramos					
	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 B				50 % en vol				
Refrigerante C					50 % en vol			
Refrigerante D						50 % en vol		
Refrigerante E (prediluido)							100 % en vol	
Refrigerante F (prediluido)								100 % en vol

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 después de 7 días	90°C después de 7 días	90°C después de 7 días		90°C después de 7 días		90°C después de 7 días	90°C después de 7 días
NH ₄ ⁺ , mg/l									
pH, como tal	8.60	8.81	8.12	7.77	8.84	8.54	8.60	8.33	8.23
EG, % en 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
Fluoruro, mg/l	ND	32	21	15	ND	94	ND	60	81

ND = ninguno detectado; NA = sin analizar

Tabla 8 (continuación)

5

	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 después de 7 días	90°C después de 7 días		90°C después de 7 días	90°C después de 7 días
NH ₄ ⁺ , mg/l				ND	50	65
pH, como tal	8.22	8.05	8.10	8.67	9.44	8.44
EG, % en 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
Fluoruro, mg/l	ND	50	32	ND	50	32

ND = ninguno detectado; NA = sin analizar

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 después de 7 días	90°C después de 7 días		90°C después de 7 días
NH ₄ ⁺ , mg/l					
pH, como tal	8.20	9.88	7.78	7.50	7.45
EG, % en 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	5600	5100	5800	2500	2500
Fósforo, mg/l	2.2	<2	<2	1000	1000
Cloruro, mg/l	<10	<10	<10	<10	<10
Nitrato, mg/l	42	46	48	1004	996
Nitrito, mg/l	503	25	453	ND	ND
Fluoruro, mg/l	ND	138	22	ND	46

ND = ninguno detectado; NA = sin analizar

Tabla 8 (continuación)

5

	Ej. comp. 21		
	Refrigerante nuevo	Radiador 1, Tubo soldado	Radiador 2, Tubo de tipo B
		90°C después de 7 días	90°C después de 7 días
NH ₄ ⁺ , mg/l			
pH, como tal	7.74	7.82	7.71
EG, % en 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	6670	7600	7520
Fósforo, mg/l	388.3	379.6	334.8
Cloruro, mg/l	10	13	12
Nitrato, mg/l	1521	1615	1556
Nitrito, mg/l	NA	ND	ND
Fluoruro, mg/l	ND	29	96

ND = ninguno detectado; NA = sin analizar

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 después de 7 días	90°C después de 7 días	90°C después de 7 días
NH ₄ ⁺ , mg/l				
pH, como tal	8.20	8.22	8.03	8.05
EG, % en 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	7800	6300	7500	840
Fósforo, mg/l	270	260	250	260
Cloruro, mg/l	<10	<10	<10	<10
Nitrato, mg/l	1424	1305	1270	1422
Nitrito, mg/l	ND	ND	ND	ND
Fluoruro, mg/l	ND	44	76	95

ND = ninguno detectado; NA = sin analizar

Tabla 9.

	Ej. comp. 21				Ejemplo 5				
	Refrigerante fresco	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tipo B	Núcleo de calentador 1, tipo B	Refrigerante nuevo	Radiador 1, tubo soldado	Radiador 2, tipo B	Núcleo de calentador 1, tipo B	Núcleo de calentador 2, tipo B
		20°C, después de 28 días	20°C, después de 28 días	20°C, después de 28 días		20°C, después de 28 días	20°C, después de 28 días	20°C, después de 28 días	20°C, después de 28 días
Observación	-	Cantidad moderada ppt	Cantidad moderada ppt	Cantidad moderada ppt	-	Cantidad secundaria ppt	Cantidad secundaria ppt	Cantidad secundaria ppt	Cantidad secundaria 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
Fluoruro, mg/l	ND	4	7	6	ND	12	13	4	6

ND = ninguno detectado; NA = sin analizar

5 La presencia de aluminio en el fluido de transferencia de calor después de haberlo sometido a condiciones de ensayo es indicativa de corrosión del aluminio. Como puede observarse en las tablas 7, 8 y 9, los fluidos de transferencia de calor (refrigerantes) que presentan una combinación de un compuesto de magnesio, un fosfato inorgánico, un ácido carboxílico alifático (o una sal del mismo) y uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en compuestos azólicos, inhibidores de la corrosión de aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos, fosfinocarboxilatos tienen sustancialmente menos aluminio presente después de haber sido sometidos a condiciones de ensayo que los ejemplos comparativos. Se encontró que los refrigerantes que contienen nitrato, nitrito o ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (es decir, PBTC o Bayhibit® AM) contienen un nivel elevado de 10 iones de aluminio en las muestras de refrigerante de ensayo después de la lixiviación tomadas de los tubos del radiador o del núcleo de calentador.

15 **Ejemplo comparativo 21**

Se utilizaron unas muestras de residuos de fundente de fluoroaluminato de potasio comerciales para determinar la solubilidad del fundente en fluidos de transferencia de calor. Los resultados de solubilidad a temperatura ambiente se determinaron mediante la adición de 0.05%, 0.10%, 0.30% y 0.50% en peso de residuo de fundente de 20 fluoroaluminato de potasio en muestras del ejemplo comparativo 21. El peso total de cada una de las soluciones fue de 25 g. Después de mezclar los residuos de fundente en las soluciones de refrigerante durante 1 hora a temperatura ambiente (por ejemplo, 20 ± 1°C), las soluciones se filtraron al vacío a través de un filtro de 0.45 µm. Las soluciones filtradas se analizaron por ICP (espectrometría de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo) y IC (cromatografía de iones) para determinar la concentración de fluoruro. Los resultados se muestran 25 en la tabla 10, a continuación.

Tabla 10

Concentración de residuos de fundente, g/kg	0.0	0.5	1.0	3.0	5.0
Aluminio, mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoruro, mg/l	ND	10	3	6	8

ND = ninguno detectado

30 Estos datos muestran que la presencia de aluminio en los datos de lixiviación de la tabla 8 para el ejemplo comparativo 21 se debe a la corrosión, no a la solubilidad del fundente.

Ejemplos 9-10

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

Tabla 11

	Ejemplo 9	Ejemplo 10
EG	93.1033	93.1042
Na-TT	0.4750	0.4750

ES 2 744 930 T3

	Ejemplo 9	Ejemplo 10
NaOH	2.2001	2.2001
Ácido neodecanoico	0.9600	0.9600
2-EHA	2.8751	2.8751
PM-5150	0.2000	0.2000
H ₃ PO ₄	0.1700	0.1700
Acetato de magnesio tetrahidratado	0.0045	0.0045
AR-940	0.0010	0.0000
Tinte y colorantes	0.0110	0.0110
Resultados ASTM D4340, índice de corrosión, mg/cm ² /semana	-0.01	0.00

5 Los resultados del ensayo ASTM D4340 muestran que el uso de una composición de refrigerante desprovista de nitratos que comprende iones magnesio, un ácido carboxílico alifático (o una sal del mismo), un fosfato inorgánico y por lo menos un componente seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos azólicos, inhibidores de la corrosión de aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos y fosfinocarboxilatos previene la corrosión del aluminio.

10 Además, se ha descubierto que las composiciones de refrigerante que comprenden iones magnesio, un ácido carboxílico alifático (o una sal del mismo), un fosfato inorgánico y por lo menos un componente seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos azólicos, inhibidores de la corrosión de aleaciones de cobre, fosfonocarboxilatos y fosfinocarboxilatos previenen la corrosión del aluminio, mostrando una disminución de la degradación del refrigerante a largo plazo, como se muestra por medio de los datos de la tabla 12.

Tabla 12

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

15 Las formas singulares "un", "una", "la" y "el" incluyen referencias al plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Los puntos finales de todos los intervalos que se refieren a la misma característica o componente pueden combinarse independientemente e incluyen el punto final indicado. Los términos "primero", "segundo" y similares en la presente memoria no indican ningún orden, cantidad o importancia, sino que se utilizan para distinguir un elemento de otro. Las diversas formas de realización e intervalos descritos en la presente memoria se pueden combinar siempre que la descripción no presente contradicciones.

20

REIVINDICACIONES

1. Fluido de transferencia de calor que comprende

- 5 un depresor del punto de congelación;
- un ácido carboxílico aromático o una sal del mismo, un ácido carboxílico alifático o una sal del mismo, o una combinación de los anteriores;
- 10 un fosfato inorgánico;
- un compuesto de magnesio;
- 15 agua desionizada;
- un componente seleccionado de entre el grupo que consiste en un compuesto de azol, un inhibidor de la corrosión de aleaciones de cobre, un fosfonocarboxilato, un fosfinocarboxilato, un benzoato, un molibdato, un mercaptobenzotiazol 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 de nitrato;

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.

3. Fluido de transferencia de calor según la reivindicación 1, en el que el fluido de transferencia de calor se encuentra libre de amoniaco, iones amonio, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y sus sales.

4. Fluido de transferencia de calor según la reivindicación 1, en el que el fosfonocarboxilato presenta una fórmula



- 35 en el que por lo menos un grupo R de cada unidad es un grupo COOM, CH₂OH, sulfono o fosfono;
- en el que el otro grupo R, que puede ser igual o diferente al primer grupo R, es hidrógeno o un grupo COOM, hidroxilo, fosfono, sulfono, sulfato, alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ o un grupo alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ sustituido con carboxilato, fosfono, sulfono, sulfato y/o hidroxilo;
- 40 n es un número entero superior o igual a 1;
- cada M es independientemente hidrógeno o un ion de metal alcalino;
- 45 con la condición de que por lo menos uno de entre los grupos R sea COOM.

5. Fluido de transferencia de calor según la reivindicación 4, en el que el fosfonocarboxilato está presente en una cantidad de aproximadamente 0.5 ppm a aproximadamente 0.15% en peso sobre la base de un peso total del fluido de transferencia de calor.

6. Fluido de transferencia de calor según la reivindicación 1, en el que el fosfinocarboxilato presenta una fórmula



- 55 en el que por lo menos un grupo R¹ de cada unidad es un grupo COOM, CH₂OH, sulfono o fosfono;
- en el que el otro grupo R¹, que puede ser igual o diferente al primer grupo R¹, es hidrógeno o un grupo COOM, hidroxilo, fosfono, sulfono, sulfato, alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ o un grupo alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ sustituido con carboxilato, fosfono, sulfono, sulfato y/o hidroxilo;
- 60 n es un número entero superior o igual a 1;
- cada M es independientemente hidrógeno o un ion de metal alcalino;
- 65 por lo menos un grupo R² en cada unidad es un grupo COOM, CH₂OH, sulfono o fosfono, y el otro grupo R², que puede ser igual o diferente al primer grupo R², es hidrógeno o un grupo COOM, hidroxilo, fosfono, sulfono,

sulfato, alquilo C₁₋₇ o alquenoilo C₁₋₇ o un grupo alquilo C₁₋₇ o alquenoilo C₁₋₇ sustituido con carboxilato, fosfono, sulfono, sulfato y/o hidroxilo; y

m es un número entero superior o igual a 0;

con la condición de que por lo menos uno de entre R¹ y R² sea COOM.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
7. Fluido de transferencia de calor según la reivindicación 6, en el que el fosfinocarboxilato está presente en una cantidad de aproximadamente 0.5 ppm a aproximadamente 0.2% en peso sobre la base del peso total del fluido de transferencia de calor.
 8. Fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fosfato inorgánico está 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.
 9. 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.
 10. 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 ion de magnesio y un ácido orgánico que contiene uno o más grupos de ácido carboxílico.
 11. Fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, 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 tetracarboxílico alifático y combinaciones de los compuestos de magnesio anteriores.
 12. Fluido de transferencia de calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de magnesio está presente en una cantidad de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 100 partes por millón en peso del fluido de transferencia de calor.
 13. 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 hidrosolubles.
 14. 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.
 15. 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.

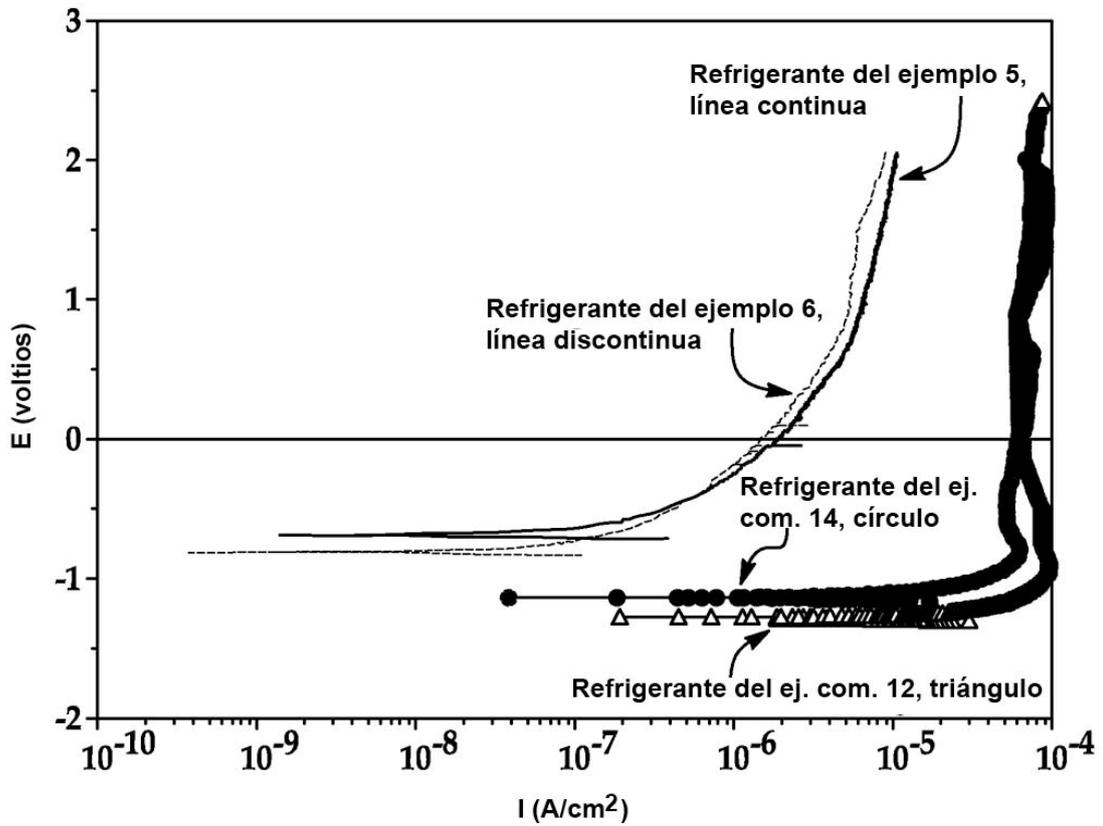


FIG. 1

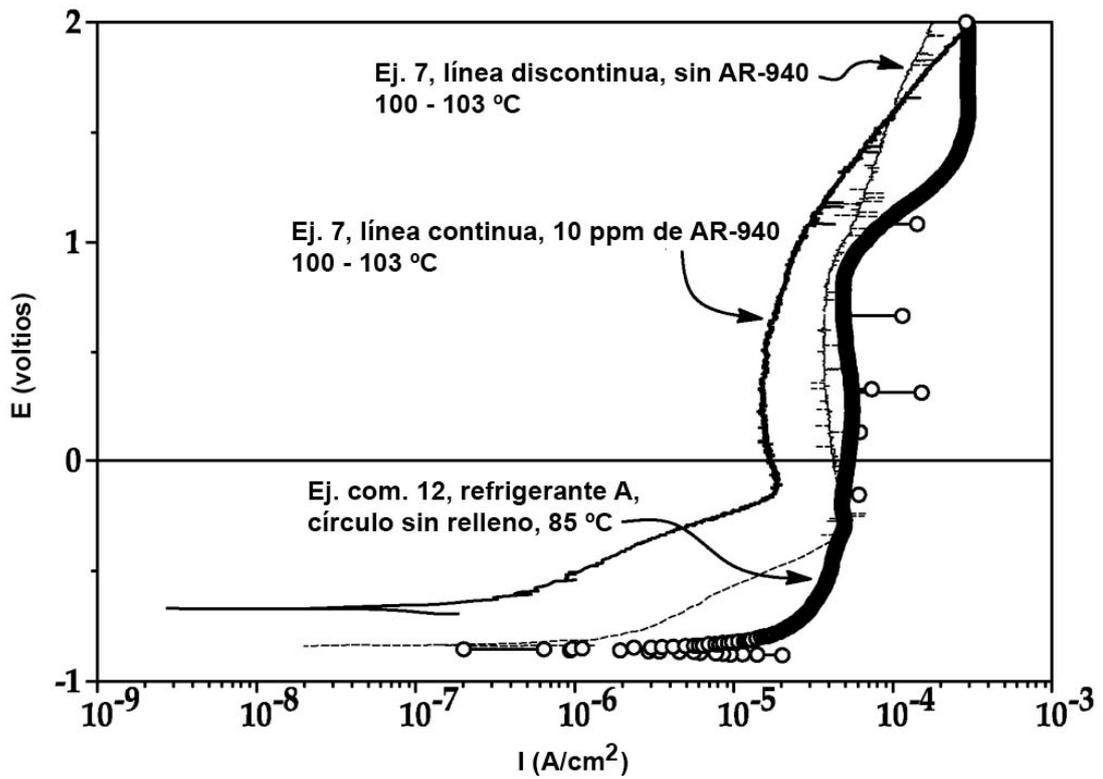


FIG. 2