



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 352 542**

51 Int. Cl.:
C09K 5/20 (2006.01)
C23F 11/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04076041 .5**
96 Fecha de presentación : **20.06.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1449903**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

54 Título: **Combinaciones sinérgicas de carboxilatos para el uso como reductores del punto de congelación e inhibidores de la corrosión en fluidos de transferencia térmica.**

30 Prioridad: **16.07.1999 EP 99305665**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.02.2011

73 Titular/es:
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION
6001 Bollinger Canyon Road
Building T, 3rd Floor
San Ramon, California 94583-2324, US

72 Inventor/es: **Maes, Jean-Pierre, y**
Roose, Peter

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 352 542 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

5 Combinaciones sinérgicas de carboxilatos para el uso como reductores del punto de congelación e inhibidores de la corrosión en fluidos de transferencia térmica.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

10 La presente invención se refiere a fluidos de transferencia térmica acuosos, particularmente refrigerantes anticongelantes y fluidos de enfriamiento generales que proporcionan tanto protección contra las heladas como protección contra la corrosión mediante el uso de combinaciones sinérgicas de ácidos carboxílicos. Los fluidos de transferencia térmica de esta invención son atóxicos, ecológicos y proporcionan propiedades de transferencia térmica mejoradas, en comparación con refrigerantes y fluidos de transferencia térmica tradicionales basados en glicoles. Se obtiene protección contra la corrosión mejorada en comparación con fluidos de transferencia térmica basados en formiato y acetato que usan inhibidores de la corrosión convencionales. Los fluidos de transferencia térmica de la presente invención pueden usarse en cualquier aplicación de intercambio térmico incluyendo cambiadores térmicos industriales, sistemas de refrigeración y enfriamiento, torres de enfriamiento, cambiadores térmicos abiertos y cerrados y para enfriar motores de combustión interna. Los fluidos protegen al equipo del daño por heladas y corrosión.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN20 Intercambio Térmico Eficaz

Los fluidos de transferencia térmica, ya se usen para transferencia térmica en aplicaciones industriales o de automoción, casi sin excepción, han estado basados en agua. La eficacia de un fluido de transferencia térmica para transportar calor más allá de las superficies que producen el calor puede expresarse en términos del calor específico y la conductividad térmica del fluido. El calor específico de una sustancia es la relación de su capacidad térmica a la del agua. La capacidad térmica es la cantidad de calor necesaria para producir una unidad de cambio de temperatura en una unidad de masa. La conductividad térmica de una sustancia es la variación en la unidad de tiempo o la transferencia de calor por conducción a través de una masa de espesor unitario, a través de una unidad de área para una unidad de diferencia de temperatura. La viscosidad del fluido de transferencia térmica también es un factor para evaluar la eficacia de transferencia térmica global - una mejor fluidez contribuirá a un transporte térmico eficaz. En comparación con la mayoría de los otros fluidos de transferencia térmica, el agua tiene el calor específico más alto, la conductividad térmica más alta y la viscosidad más baja. Aunque el agua es un fluido de transferencia térmica muy eficaz, no proporciona la protección requerida contra la congelación y la corrosión.

Reductor del Punto de Congelación

35 Se sabe que los fluidos de transferencia térmica y los refrigerantes de motores contienen altas concentraciones de sales inorgánicas para reducir el punto de congelación. El cloruro cálcico es un ejemplo de las sales usadas con ese propósito. Como otras sales inorgánicas usadas para la protección contra las heladas, es extremadamente corrosivo y la corrosión no puede evitarse adecuadamente mediante inhibidores. Otra desventaja de tales refrigerantes es que, a temperaturas muy bajas, la solubilidad de las sales inorgánicas se reduce. Estas desventajas limitan el uso de sales inorgánicas como reductores del punto de congelación en el agua.

40 También se han usado productos petrolíferos, tales como queroseno, en sistemas de intercambio térmico y enfriamiento como un sustituto total del agua, pero su efecto adverso sobre los tubos de caucho, escasa transferencia térmica e inflamabilidad han hecho su uso poco práctico. Los compuestos orgánicos hidroxilados se encontraron más fiables y el etilenglicol comenzó a usarse de forma extendida. Otras bases de fluidos de transferencia térmica incluían el glicerol, los alcoholes de punto de ebullición inferior tales como metanol y el propilenglicol. De estos, solo el propilenglicol tiene todavía una consideración activa debido a su baja toxicidad en comparación con el etilenglicol. En general, actualmente se usan mezclas de agua/glicol debido a que son químicamente estables y compatibles con los elastómeros y plásticos usados en sistemas de intercambio térmico. Además, proporcionan protección económica contra la congelación y la ebullición y pueden formularse con inhibidores para proporcionar la protección requerida contra la corrosión. Sin embargo, el etilenglicol se prefiere como una base de fluido de transferencia térmica debido a su alto punto de ebullición y punto de vaporización en comparación con el alcohol metílico, su viscosidad inferior (mejor fluidez) y bajo coste en comparación con el propilenglicol. El propilenglicol se usa en aplicaciones en las que es deseable una baja toxicidad. La capacidad de intercambio térmico de soluciones de agua/reductor del punto de congelación se reduce con un contenido creciente de reductor del punto de congelación.

55 El agua pura sigue siendo un mejor fluido de transferencia térmica en comparación con cualquier mezcla de etilen- o propilenglicol. Tiene que conseguirse un compromiso entre la protección requerida contra la congelación y la eficacia de transferencia térmica. Las soluciones acuosas de glicol tienen viscosidades superiores a concentraciones de glicol superiores. Se obtiene así una mejor fluidez en soluciones que contienen menos reductor del punto de congelación. Sales alcalinas de ácidos orgánicos de bajo peso molecular tales como un acetato de metal alcalino y un formiato de metal alcalino también pueden proporcionar protección contra las heladas cuando se disuelven en agua. En

5 comparación con las soluciones de glicol, las de acetato y formiato tienen propiedades de transferencia térmica mejoradas y viscosidades inferiores, para un mismo nivel de protección contra las heladas. También son más ecológicos que los glicoles. Los fluidos basados en formiato y acetato han encontrado aplicaciones como fluidos de transferencia térmica y fluidos antihielo para pistas de aeropuertos. US-A-5.104.562 (Kardos) describe una composición refrigerante que contiene formiato potásico y acetato potásico.

10 DE-A-2.653.448 (BP Chemicals) divulga composiciones acuosas que comprenden sal de ácido fórmico. Hay una descripción de que pueden añadirse ácido propiónico, ácido butírico y ácido isobutírico. Las composiciones son útiles como agentes antiheladas. DE-A-2.653.449 (BP Chemicals) realiza una divulgación similar, que describe soluciones acuosas que comprenden sales de ácido propiónico, butírico o isobutírico, opcionalmente con aditivos adicionales tales como ácido fórmico y ácido acético. CA-A-2.220.315 (Dow Chemical) divulga composiciones que son útiles como agentes de transferencia térmica que comprenden al menos una sal potásica de un ácido carboxílico $C_1 - C_9$, tal como formiato, acetato o propionato potásico. Las sales preferidas son formiato, acetato o lactato potásico. Se sugiere que los fluidos divulgados son útiles como composiciones anticongelantes en motores de automoción.

15 WO 96/26990 (Kalman Tibor) divulga mezclas de formiato y acetato potásico que son útiles como sistemas anticongelantes para vehículos.

GB-A-2.046.748 (Verdugt BV) divulga un procedimiento para la preparación de mezclas en polvo libres de polvos finos de sales de ácidos carboxílicos $C_1 - C_3$ a partir de una solución acuosa. Se divulgan mezclas de sales de propionato y acetato, que se obtienen a partir de una mezcla que contiene 30% en peso de sal y 70% en peso de agua. De acuerdo con esto, se divulga una mezcla de una sal de ácido carboxílico $C_1 - C_2$ y una sal de ácido carboxílico $C_3 - C_5$.

20 Protección contra la Corrosión

La corrosión en sistemas de intercambio térmico y enfriamiento de motores tendrá dos efectos principales: deterioro del componente metálico bien por desgaste uniforme o bien por ataque localizado (picadura, corrosión en fisuras) y la producción de productos de corrosión insolubles que tenderán a bloquear los cambiadores de calor, las válvulas termostáticas, los filtros y otros componentes y a impedir la transferencia térmica por deposición sobre las superficies de los cambiadores de calor. Independientemente de la composición del reductor del punto de congelación, se necesita que los inhibidores de la corrosión reduzcan y controlen la corrosión de los metales en contacto con el fluido.

25 DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

30 Un aspecto de la invención es que soluciones acuosas específicas de carboxilatos orgánicos muestran puntos de congelación muy bajos en composiciones eutécticas, p. ej. composiciones mezcladas en proporciones tales que el punto de congelación sea mínimo, congelándose los constituyentes simultáneamente. Esto es muy importante, ya que el contenido total de sales orgánicas puede reducirse significativamente en comparación con sistemas de carboxilato monocarbonado convencionales (formiato o acetato) que ofrecen la misma protección contra las heladas. La ventaja no solo está en una economía mejorada sino también en una mejor transferencia térmica debida a un calor específico superior y una fluidez mejorada resultante del contenido de agua superior a la misma protección contra las heladas. La presente invención se refiere al uso de una composición fluida acuosa que comprende una mezcla de una sal de ácido carboxílico $C_1 - C_2$ y una sal de ácido carboxílico $C_3 - C_5$ como una composición refrigerante en motores de automoción.

35 Se han encontrado mezclas eutécticas muy eficaces para la combinación de las sales alcalinas de un ácido carboxílico C_1 (ácido metanoico o fórmico) y un ácido carboxílico C_3 (ácido propanoico o propiónico).

40 En la solicitud original EP-A-1087004 se encuentra una protección contra las heladas y una protección contra la corrosión sinérgicas mejoradas añadiendo uno o una pluralidad de ácidos carboxílicos $C_6 - C_{12}$. Se ha encontrado que los carboxilatos de mayor número de carbonos ($C_{12} - C_{16}$) también incrementan la protección contra la corrosión, pero su solubilidad en las soluciones salinas es muy limitada. Opcionalmente, la adición de hidrocarbilo-triazoles o tiazoles puede mejorar adicionalmente la protección contra la corrosión.

DESCRIPCIÓN DETALLADA Y EJEMPLOS

45 Protección contra las Heladas Sinérgica en Soluciones de Sales de Ácidos Carboxílicos de Número Inferior de Carbonos ($C_1 - C_2$) y Número Superior de Carbonos ($C_3 - C_5$)

50 El punto de congelación de las mezclas de carboxilato de acuerdo con esta invención es mucho menor que el esperado en comparación con la reducción del punto de congelación que se determina separadamente para cada componente. Relaciones preferidas son de 3:1 a 1:3, preferiblemente 1:1. Esto puede demostrarse mediante datos experimentales de mezclas acuosas de formiato potásico (C_1) y propanoato sódico (C_3). La Tabla 1 muestra los resultados de determinaciones del punto de congelación para diferentes soluciones de los carboxilatos C_1 y C_3 .

TABLA 1

Relación en Peso Formiato Potásico (C ₁):Propanoato Sódico (C ₃) Agua 100	Temperatura de Congelación °C
40:0	-36
35:5	-38
30:10	-42
20:20	-48
25:15	-45
0:40	-32

5 La solución pura de formiato potásico (40:0) en agua tiene un punto de congelación de -36°C. La misma concentración de propanoato sódico (40:0) en agua tiene un punto de congelación de -32°C. En mezclas de los dos componentes, se encuentra un punto de congelación por debajo de -48°C a una relación 20:20, que es notablemente inferior que el punto medio esperado de -34°C calculado usando la regla de adición. Las leyes de la reducción del punto de congelación molecular aparentemente ya no son válidas para este tipo de solución. La combinación de las sales orgánicas añadidas parece interferir en la solidificación de agua en cristales de hielo de un modo que inhibe la posibilidad de obtener una estructura cristalina regular en las moléculas de agua. Sin querer limitarse por una teoría, también se cree que los cationes seleccionados representan un papel importante en la reducción sinérgica del punto de congelación. La sustitución del sodio por potasio en el propanoato no da un efecto de protección contra las heladas tan grande. Así, el sistema más preferido es la combinación de una sal de carboxilato potásico C₁ y una sal de carboxilato sódico C₃.

10 Se encuentran efectos sinérgicos similares cuando se combinan otras soluciones de diferente número de carbonos, p. ej. mezclas acuosas de sales de acetato (C₂) y sales de butirato (C₄).

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición fluida acuosa que comprende una mezcla de una sal de ácido carboxílico $C_1 - C_2$ y una sal de ácido carboxílico $C_3 - C_5$ como una composición refrigerante en motores de automoción.
- 5 2. El uso de una composición fluida acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición comprende además un hidrocarbilitiazol o hidrocarbiltriazol.
3. El uso de una composición fluida acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la relación de sal de ácido carboxílico $C_1 - C_2$ a sal de ácido carboxílico $C_3 - C_5$ es de 3:1 a 1:3.
- 10 4. El uso de una composición fluida acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la relación de sal de ácido carboxílico $C_1 - C_2$ a sal de ácido carboxílico $C_3 - C_5$ es 1:1.
5. El uso de una composición fluida acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la sal de ácido carboxílico $C_1 - C_2$ es potásica.
6. El uso de una composición fluida acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la sal de ácido carboxílico $C_3 - C_5$ una sal sódica.
- 15 7. El uso de una composición fluida acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el pH de la composición es de 8 a 9,5.