



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09K 5/10 (2018.05); C09K 5/20 (2018.05); C23F 11/08 (2018.05); C23F 11/184 (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2015112340, 22.08.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.08.2013

Дата регистрации:
20.08.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
07.09.2012 US 13/606,452

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2016 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 20.08.2018 Бюл. № 23

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 07.04.2015

(86) Заявка РСТ:
US 2013/056268 (22.08.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/039284 (13.03.2014)

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, этаж 3,
"Гоулингз Интернэшнл Инк.", Карпенко Оксана
Юрьевна

(72) Автор(ы):

ИЯНГ Бо (US),
ГЕРШУН Алексей (US),
УОИСИЕСДЖЕС Питер М. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ПРЕСТОУН ПРОДАКТС КОРПОРЕЙШН
(US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 201059703 A1, 11.03.2010. US
2004227124 A1, 18.11.2004. RU 2227175 C2,
20.04.2004. RU 2249634 C2, 10.04.2005. RU
2360939 C2, 10.07.2009.

(54) ЖИДКОСТИ-ТЕПЛОНОСИТЕЛИ И СОСТАВЫ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ ИХ
ПРИМЕНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к жидкости-теплоносителю для двигателей транспортных средств. Описывается концентрат жидкости-теплоносителя, содержащий более 90 мас. % и менее 99 мас. % понизителя температуры замерзания, от 16 до 80 частей на миллион ионов магния, азольное соединение, неорганический фосфат, карбоксилат и полимер на основе акрилата. Указанный концентрат имеет pH от 7 до 9,5 и не содержит силикат, борат и амины.

Причем массовое соотношение полимера на основе акрилата к ионам магния составляет от 1 до 25. Описывается также жидкость-теплоноситель с использованием указанного концентрата. Изобретение обеспечивает длительность защиты систем охлаждения за счет повышения стабильности теплообменных свойств и защиты металлов от коррозии в широком диапазоне температур и рабочих условий. 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 2 табл., 9 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C09K 5/10 (2006.01)*C09K 5/20* (2006.01)*C23F 11/08* (2006.01)*C23F 11/18* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09K 5/10 (2018.05); C09K 5/20 (2018.05); C23F 11/08 (2018.05); C23F 11/18 (2018.05)(21)(22) Application: **2015112340, 22.08.2013**(24) Effective date for property rights:
22.08.2013Registration date:
20.08.2018

Priority:

(30) Convention priority:
07.09.2012 US 13/606,452(43) Application published: **27.10.2016 Bull. № 30**(45) Date of publication: **20.08.2018 Bull. № 23**(85) Commencement of national phase: **07.04.2015**(86) PCT application:
US 2013/056268 (22.08.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/039284 (13.03.2014)Mail address:
**119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, etazh 3,
"Goulingz Interneshnl Ink.", Karpenko Oksana
Yurevna**

(72) Inventor(s):

**YANG Bo (US),
GERSHUN Aleksei (US),
WOYCIESJES Peter M. (US)**

(73) Proprietor(s):

**PRESTOUN PRODAKTS KORPOREJSHN
(US)**(54) **HEAT TRANSFER FLUIDS AND CORROSION INHIBITOR FORMULATIONS FOR USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a heat transfer fluid for motor vehicles. Described is a heat transfer fluid concentrate comprising more than 90% by weight and less than 99% by weight of a freezing point depressant, 16 to 80 ppm of magnesium ions, an azole compound, inorganic phosphate, carboxylate and acrylate-based polymer. Said concentrate has pH of 7 to 9.5 and does not contain silicate, borate and amines.

Weight ratio of acrylate-based polymer to magnesium ions ranges from 1 to 25. Liquid-coolant using said concentrate is also described.

EFFECT: invention provides duration of protection of cooling systems by improving stability of heat exchange properties and protecting metals from corrosion over a wide range of temperatures and operating conditions.

12 cl, 2 tbl, 9 ex

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

В современных двигателях транспортных средств обычно требуется жидкость-теплоноситель (жидкий хладагент) для обеспечения длительной, круглогодичной защиты их систем охлаждения. Основные требования к жидкостям-теплоносителям состоят в том, чтобы они обеспечивали эффективный теплообмен для регулирования и поддержания температуры двигателя для эффективного расхода топлива и смазки и предотвращения отказов двигателя из-за застывания, выкипания или перегрева.

Дополнительное ключевое требование к жидкости-теплоносителю состоит в том, чтобы она обеспечивала защиту от коррозии всех металлов системы охлаждения в широком диапазоне температуры и рабочих условий. Защита алюминия от коррозии для блока цилиндров, головки блока цилиндров, водяной помпы, радиаторов и других компонентов из алюминия или сплавов алюминия является особенно важной. Кроме защиты металлов, защита от коррозии помогает жидкости-теплоносителю выполнять ее основную функцию переноса избыточного тепла от двигателя к радиатору для его отвода.

Существует постоянная потребность в жидкостях-теплоносителях, характеризующихся хорошей теплопередачей и защитой от коррозии.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Эта потребность удовлетворяется, по меньшей мере, частично при помощи концентрата жидкости-теплоносителя, содержащего: большее или равное 85 массовым процентам количество понизителя температуры замерзания; от 16 до 80 частей на миллион ионов магния; азольное соединение; неорганический фосфат; карбоксилат и полимер на основе акрилата, причем концентрат жидкости-теплоносителя характеризуется рН от 7 до 9,5, а массовое соотношение полимера на основе акрилата к ионам магния составляет от 1 до 25.

Концентрат жидкости-теплоносителя можно разбавить с образованием охлаждающей жидкости-теплоносителя, содержащей: менее 90 массовых процентов понизителя температуры замерзания; воду; от 8 до 60 частей на миллион ионов магния; азольное соединение; неорганический фосфат; карбоновую кислоту; более 0,5 частей на миллион ионов кальция и полимер на основе акрилата, причем жидкость-теплоноситель характеризуется рН 7-9,5, а массовое соотношение полимера на основе акрилата к ионам магния составляет от 1 до 25.

Также в настоящем документе описана система теплопередачи, содержащая концентрат жидкости-теплоносителя или охлаждающую жидкость-теплоноситель, как описано в настоящем документе, и теплообменный аппарат.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

В настоящем документе раскрыты концентрат жидкости-теплоносителя и составы жидкости-теплоносителя, которые проявляют синергетический эффект между компонентами состава. В жидкости-теплоносителе, содержащей этиленгликоль, воду, карбоксилат, неорганический фосфат и азольное соединение, синергетический эффект наблюдается между ионами магния и полимером на основе акрилата, что показано испытаниями на коррозию и испытанием на способность сохранять свойства при хранении. Оптимальные рабочие характеристики наблюдают, когда соотношение полимера на основе акрилата к иону магния (оба в частях на миллион или масс. %) в концентрате жидкости-теплоносителя составляет от 1 до 25. В случае жидкости-теплоносителя результаты показывают, что добавление 1-15 частей на миллион ионов кальция может обеспечить стабильность свойств при хранении и хорошие коррозионные характеристики. Влияние ионов кальция на растворимость ионов магния в содержащей фосфат жидкости-теплоносителе является особенно неожиданным. Сильная

нерастворимость, характерная для различных фосфатных солей кальция в водных растворах при pH от 7 до 9,5, будет приводить к тому, что специалист в данной области предположит плохую растворимость, обусловленную термодинамическими принципами для раствора.

5 Концентрат жидкости-теплоносителя и жидкость-теплоноситель могут не содержать силикат, борат и амины. Содержание нитрата может составлять менее 50 частей на миллион по массе на основе всей массы концентрата жидкости-теплоносителя или жидкости-теплоносителя.

10 Понижитель температуры замерзания может представлять собой спирт или смесь спиртов. Типичные спирты включают одноатомные или многоатомные спирты и их смеси. Спирт можно выбирать из группы, состоящей из метанола, этанола, пропанола, бутанола, фурфуурола, фурфурилового спирта, тетрагидрофурфурилового спирта, этоксилированного фурфурилового спирта, этиленгликоля, пропиленгликоля, 1,3-пропандиола, глицерина, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, 1,2-пропиленгликоля, 15 1,3-пропиленгликоля, дипропиленгликоля, бутиленгликоля, 1,2-диметилового эфира глицерина, 1,3-диметилового эфира глицерина, моноэтилового эфира глицерина, сорбита, 1,2,6-гексантиола, триметилпропана, алкоксиалканолов, таких как метоксиэтанол, и комбинаций двух или более из вышеуказанного.

В концентрате жидкости-теплоносителя понижитель температуры замерзания 20 находится в количестве, большем или равном 85 массовым процентам (масс. %) и меньшем или равном 99 масс. % на основе всей массы концентрата жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне количество концентрата понижителя температуры замерзания может быть большим или равным 86 масс. %, большим или равным 87 масс. %, большим или равным 88 масс. %, большим или равным 89 масс. %, большим или 25 равным 90 масс. %, большим или равным 91 масс. %, большим или равным 92 масс. %, большим или равным 93 масс. %, большим или равным 94 масс. %, большим или равным 95 масс. %, большим или равным 96 масс. %, большим или равным 97 масс. % или большим или равным 98 масс. %.

Карбоксилат имеет от 6 до 20 атомов углерода. Выражение "карбоксилат" включает 30 карбоновую кислоту, ее соль и комбинации карбоновой кислоты и соли карбоновой кислоты. Карбоксилат может содержать одну или множество карбоксильных групп и может быть линейным или разветвленным. Специально предусмотрено, что можно использовать комбинации карбоксилатов, и они охвачены выражением "карбоксилат" или "карбоновая кислота". Типичные алифатические карбоксилаты включают 2- 35 этилгексановую кислоту, гексановую кислоту, гептановую кислоту, октановую кислоту, неodeкановую кислоту, декановую кислоту, нонановую кислоту, изогептановую кислоту, додекановую кислоту, себациновую кислоту, адипиновую кислоту, пимелиновую кислоту, пробковую кислоту, азелаиновую кислоту, додекандиовую кислоту и комбинации двух или более из вышеуказанного. Типичные ароматические карбоксилаты 40 включают бензойную кислоту, толуиловую кислоту или метилбензойную кислоту, трет-бутилбензойную кислоту, алкоксибензойную кислоту, например, метоксибензойную кислоту (или о-, п-, м-анисовую кислоту), салициловую кислоту, фталевую кислоту, изофталевую кислоту, терефталевую кислоту, фенилуксусную кислоту, миндальную кислоту, 1,2,4-бензолтрикарбоновую кислоту и комбинации двух или более из 45 вышеуказанного.

В концентрате жидкости-теплоносителя карбоксилат находится в количестве от 1 до 10 масс. % на основе всей массы концентрата жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне количество может быть большим или равным 1,5 масс. % или, более

конкретно, большим или равным 2 масс. %. Также в этом диапазоне количество может быть меньшим или равным 7 масс. % или, более конкретно, меньшим или равным 5 масс. %.

Неорганический фосфат может представлять собой фосфорную кислоту, ортофосфат натрия, ортофосфат калия, пиррофосфат натрия, пиррофосфат калия, полифосфат натрия, полифосфат калия, гексаметафосфат натрия, гексаметафосфат калия или комбинацию двух или более из указанных неорганических фосфатов.

В концентрате жидкости-теплоносителя неорганический фосфат может находиться в количестве от 0,10 масс. % до 0,60 масс. % на основе всей массы концентрата жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне количество может быть большим или равным 0,11 масс. % или, более конкретно, большим или равным 0,12 масс. %. Также в этом диапазоне количество может быть меньшим или равным 0,45 масс. % или, более конкретно, меньшим или равным 0,40 масс. %.

В состав добавки для жидкости-теплоносителя входит азол. Типичные азолы включают бензотриазол, толилтриазол, метилбензотриазол (например, 4-метилбензотриазол и 5-метилбензотриазол), бутилбензотриазол и другие алкилбензотриазолы (например, алкильная группа содержит от 2 до 20 атомов углерода), меркаптобензотиазол, тиазол и другие замещенные тиазолы, имидазол, бензимидазол и другие замещенные имидазолы, индазол и замещенные индазолы, тетразол, тетрагидротолитриазол и замещенные тетразолы. Комбинации двух или более из вышеуказанных азолов можно также использовать, и комбинации азолов включены в выражение "азол".

В концентрате жидкости-теплоносителя азольное соединение может находиться в количестве от 0,01 масс. % до 3 масс. % на основе всей массы концентрата жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне азольное соединение может находиться в количестве большем или равном 0,05 масс. %, или, более конкретно, большем чем или равном 0,1 масс. %. Также в этом диапазоне азольное соединение может находиться в количестве меньшем или равном 2 масс. % или, более конкретно, меньшем или равном 1 масс. %.

Ионы магния получают из соединения магния, которое может давать ионы магния при растворении в содержащем воду растворе при комнатной температуре. Соединение магния может представлять собой неорганическое соединение магния, такое как нитрат магния, сульфат магния, молибдат магния, вольфрамат магния, ванадат магния, перхлорат магния, гидроксид магния или их комбинацию. Соединение магния растворимо в жидкости-теплоносителе. Растворимый при использовании в настоящем документе определяется как такое растворение, при котором твердые частицы не видны невооруженным взглядом. Соединение магния может также представлять собой соль магния, образованную ионами магния и органической кислотой, содержащей одну или несколько карбоновокислотных групп, такую как полиакрилат магния, полималеат магния, лактат магния, цитрат магния, тартрат магния, глюконат магния, глюкогептонат магния, гликолят магния, глюкарат магния, сукцинат магния, гидроксисукцинат магния, адипат магния, оксалат магния, малонат магния, сульфамат магния, формиат магния, ацетат магния, пропионат магния, магниевую соль алифатической трехосновной карбоновой кислоты или алифатической четырехосновной карбоновой кислоты и комбинации вышеуказанных соединений магния.

В концентрате жидкости-теплоносителя соединение магния присутствует в таком количестве, что жидкость-теплоноситель характеризуется концентрацией ионов магния от 16 до 80 частей на миллион по массе (ppm) концентрата жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне концентрация ионов магния может быть большей или равной 20 частям

на миллион или, более конкретно, большей или равной 22 частям на миллион. Также в этом диапазоне концентрация ионов магния может быть меньшей или равной 75 частям на миллион или, более конкретно, меньшей или равной 70 частям на миллион.

Концентрат жидкости-теплоносителя содержит полимер на основе акрилата. Полимер на основе акрилата представляет собой растворимый в воде полимер (средняя молекулярная масса от 200 до 200000 Дальтон). Типичные акрилатные полимеры включают полиакрилаты, полимеры на основе акрилата, сополимеры, терполимеры и четырехзвенные полимеры, такие как сополимеры акрилата/акриламида, полиметакрилаты, полималеиновые кислоты или полимеры малеинового ангидрида, полимеры на основе малеиновой кислоты, их сополимеры и терполимеры, полимеры на основе модифицированного акриламида, включая полиакриламиды, сополимеры и терполимеры на основе акриламида. В общем, растворимые в воде полимеры, подходящие для использования, включают гомополимеры, сополимеры, терполимер и интерполимеры, имеющие (1) по меньшей мере одно мономерное звено, содержащее C_3 - C_{16} -моноэтиленненасыщенные моно- или дикарбоновые кислоты или их соли; или (2) по меньшей мере одно мономерное звено, содержащее C_3 - C_{16} -моноэтиленненасыщенные производные моно- или дикарбоновых кислот, такие как амиды, нитрилы, карбоксилатные сложные эфиры, галогенангидриды (например, хлорид) и ангидриды кислот, и их комбинацию. Согласно некоторым вариантам осуществления полимер на основе акрилата содержит фосфинополиакрилат.

В концентрате жидкости-теплоносителя (и жидкости-теплоносителя, полученной из концентрата) количество полимера на основе акрилата выбирают на основе количества ионов магния. Соотношение полимера на основе акрилата к ионам магния составляет больше 1 и меньше 25. В этом диапазоне соотношение может быть большим или равным 2 или, более конкретно, большим или равным 3. Также в этом диапазоне соотношение может быть меньшим или равным 20 или, более конкретно, меньшим или равным 15. Соотношение ионов акрилата определяют при помощи количества (массы) полимера на основе акрилата, растворенного в концентрате.

Концентрат жидкости-теплоносителя может дополнительно содержать ионы кальция. Ионы кальция получают из соединения кальция, которое может давать ионы кальция при растворении в содержащем воду растворе при комнатной температуре. Соединение кальция может представлять собой неорганическое соединение кальция, такое как нитрат кальция, хлорид кальция, перхлорат кальция, молибдат кальция, вольфрамат кальция, ванадат кальция, гидроксид кальция, или их комбинацию. Соединение кальция растворимо в жидкости-теплоносителе. Растворимый при использовании в настоящем документе определяется как такое растворение, при котором твердые частицы не видны невооруженным взглядом. Соединение кальция может также представлять собой соль кальция, образованную ионами кальция и органической кислотой, содержащей одну или несколько карбоновокислотных групп, такую как полиакрилат кальция, полималеат кальция, лактат кальция, цитрат кальция, тартрат кальция, глюконат кальция, глюкогептонат кальция, гликолят кальция, глюкарат кальция, сукцинат кальция, гидроксисукцинат кальция, адипат кальция, оксалат кальция, малонат кальция, сульфамат кальция, формиат кальция, ацетат кальция, пропионат кальция, кальциевые соли алифатических трехосновных карбоновых кислот или алифатических четырехосновных карбоновых кислот и комбинации вышеуказанных соединений кальция.

Соединение кальция присутствует в таком количестве, что концентрат жидкости-теплоносителя характеризуется концентрацией ионов кальция больше 0,5 части на

миллион на основе всей массы жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне количество ионов кальция может составлять менее 20 частей на миллион. Также в этом диапазоне количество ионов кальция может быть меньшим или равным 10 частям на миллион.

Жидкость-теплоноситель может дополнительно содержать ионы лития. Ионы лития получают из соединения лития, которое может давать ионы лития при растворении в содержащем воду растворе при комнатной температуре. Соединение лития может представлять собой неорганическое соединение лития, такое как гидроксид лития, фосфат лития, борат лития, нитрат лития, перхлорат лития, сульфат лития, молибдат лития, ванадат лития, вольфрамат лития, карбонат лития или их комбинацию.

Соединение лития растворимо в жидкости-теплоносителе. Растворимый при использовании в настоящем документе определяется как такое растворение, при котором твердые частицы не видны невооруженным взглядом. Соединение лития может также представлять собой соль лития, образованную ионами лития и органической кислотой, содержащей одну или несколько карбоновокислотных групп, такую как ацетат лития, бензоат лития, полиакрилат лития, полималеат лития, лактат лития, цитрат лития, тартрат лития, глюконат лития, глюкогептонат лития, гликолят лития, глюкоарат лития, сукцинат лития, гидроксисукцинат лития, адипат лития, оксалат лития, малонат лития, сульфамат лития, формиат лития, пропионат лития, литиевую соль алифатической моно-, ди или трехосновной карбоновой кислоты или ароматической моно-, ди или трехосновной карбоновой кислоты и комбинации вышеуказанных соединений лития.

Соединение лития может присутствовать в таком количестве, что концентрат жидкости-теплоносителя характеризуется концентрацией ионов лития от 50 до 2000 частей на миллион по массе (ppm) жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне концентрация ионов лития может быть меньшей или равной 1500 частям на миллион или, более конкретно, меньшей или равной 1000 частей на миллион. Также в этом диапазоне концентрация ионов лития может быть большей или равной 60 частям на миллион или, более конкретно, большей или равной 65 частям на миллион.

pH концентрата жидкости-теплоносителя составляет от 7 до 9,5 при комнатной температуре. В этом диапазоне pH может быть большим или равным 7,5 или большим или равным 7,8. Также в этом диапазоне pH может быть меньшим или равным 9,0 или меньшим или равным 8,8.

Концентрат жидкости-теплоносителя может дополнительно содержать фосфонокарбоксилат. Фосфонокарбоксилаты представляют собой фосфонированные соединения с общей формулой



где по меньшей мере одна R-группа в каждом звене представляет собой COOM, CH₂OH, сульфоновую или фосфоновую группу, а другая R-группа, которая может быть такой же или отличной от первой R-группы, представляет собой водород или COOM, гидроксил, фосфоновую, сульфоновую, сульфатную, C₁₋₇-алкильную, C₁₋₇-алкенильную группу или замещенную карбоксилатом, фосфоновой, сульфоновой, сульфатной группой и/или гидроксильной C₁₋₇-алкильную или C₁₋₇-алкенильную группу, n равняется 1 или целому числу больше 1, а каждый M представляет собой водород или ион щелочного металла, такой как ион натрия, ион калия и подобное. Кроме того, по меньшей мере одна COOM-группа будет присутствовать в одной из R-групп.

Предпочтительно фосфонокарбоксилаты представляют собой фосфонированные олигомеры или смесь фосфонированных олигомеров малеиновой кислоты с формулой

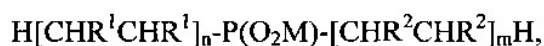
$\text{H}[\text{CH}(\text{COOM})\text{CH}(\text{COOM})]_n\text{-PO}_3\text{M}_2$, где n равняется 1 или целому числу больше 1, а

M представляет собой такие катионные частицы (например, катионы щелочных металлов), что соединение растворимо в воде. Типичные фосфонокарбоксилаты включают фосфонянтарную кислоту, 1-фосфоно-1,2,3,4-тетракарбоксибутан и 1-фосфоно-1,2,3,4,5,6-гексакарбоксигексан. Фосфонокарбоксилаты могут представлять собой смесь соединений с предыдущей формулой с другими значениями для " n ". Среднее значение " n " может быть от 1 до 2 или, более конкретно, от 1,3 до 1,5. Синтез фосфонокарбоксилатов известен и описан в патенте США №5606105.

Фосфонокарбоксилаты представлены отдельно и отличаются от карбоксилатов, описанных выше. Карбоксилат, описанный выше, состоит из углерода, водорода и кислорода и не содержит гетероатомы, не являющиеся кислородом.

В концентрате жидкости-теплоносителя фосфонокарбоксилат может находиться в количестве от 10 до 500 частей на миллион на основе всей массы концентрата жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне фосфонокарбоксилат может находиться в количестве большем или равном 20 частям на миллион или большем или равном 40 частям на миллион. Также в этом диапазоне фосфонокарбоксилат может находиться в количестве меньшем или равном 400 частям на миллион или меньшем или равном 300 частям на миллион.

Концентрат жидкости-теплоносителя может дополнительно содержать фосфинокарбоксилат. Фосфинокарбоксилаты представляют собой соединения с общей формулой



где по меньшей мере одна R^1 -группа в каждом звене представляет собой COOM , CH_2OH , сульфоновую или фосфоновую группу, а другая R^1 -группа, которая может быть такой же или отличаться от первой R^1 -группы, представляет собой водород или COOM , гидроксильную, фосфоновую, сульфоновую, сульфатную, C_{1-7} -алкильную, C_{1-7} -алкенильную группу или замещенную карбоксилатом, фосфоновой, сульфоновой, сульфатной группой и/или гидроксидом C_{1-7} -алкильную или C_{1-7} -алкенильную группу, n представляет собой целое число равное или большее 1, а каждый M представляет собой водород или ион щелочного металла, такой как ион натрия, ион калия и подобное.

Аналогично, по меньшей мере одна R^2 -группа в каждом звене представляет собой COOM , CH_2OH , сульфоновую или фосфоновую группу, а другая R^2 -группа, которая может быть такой же или отличной от первой R^2 -группы, представляет собой водород или COOM , гидроксил, фосфоновую, сульфоновую, сульфатную группу, C_{1-7} -алкильную, C_{1-7} -алкенильную группу или замещенную карбоксилатом, фосфоновой, сульфоновой, сульфатной группой и/или гидроксидом C_{1-7} -алкильную или C_{1-7} -алкенильную группу, m представляет собой целое число равное или большее 0. Кроме того, по меньшей мере одна COOM -группа будет присутствовать в одной из R^1 - и R^2 -групп. Типичные фосфинокарбоксилаты включают фосфиникоянтарную кислоту и растворимые в воде соли, фосфиникобис(янтарную кислоту) и растворимые в воде соли и олигомер фосфиникоянтарной кислоты и соли, как описано в патентах США №6572789 и №5018577. Фосфонокарбоксилаты могут представлять собой смесь соединений, имеющих предыдущую формулу, с другими значениями для " n " и " m ". Фосфинокарбоксилаты

представлены отдельно и отличаются от карбоксилатов, описанных выше.

В концентрате жидкости-теплоносителя фосфинокарбоксилат может находиться в количестве от 10 до 500 частей на миллион на основе всей массы концентрата жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне фосфинокарбоксилат может находиться в количестве
 5 большем или равном 20 частям на миллион или большем или равном 40 частям на миллион. Также в этом диапазоне фосфинокарбоксилат может находиться в количестве меньшем или равном 400 частям на миллион или меньшем или равном 300 частям на миллион.

Концентрат жидкости-теплоносителя (и таким образом жидкость-теплоноситель)
 10 может необязательно содержать одно или несколько из противовспенивающего средства или противовспенивателя, диспергирующей добавки, ингибитора образования отложений, поверхностно-активного вещества, красителя и других охлаждающих присадок.

Типичные противовспенивающие средства включают противовспениватели на основе
 15 эмульсии полидиметилсилоксана. Они включают PC-5450NF от Performance Chemicals, LLC из Боскавена, Нью-Хэмпшир; противовспениватель CNC XD-55 NF и XD-56 от CNC International из Вунсокета, Род-Айленд. Другие противовспениватели, подходящие для использования в настоящем изобретении, включают сополимеры этиленоксида (ЭО) и пропиленоксида (ПО), такие как Pluronic L-61 от BASF.

В общем, необязательные противовспенивающие средства могут содержать силикон,
 20 например, SAG 10 или подобные продукты, доступные от OSI Specialties, Dow Corning или других поставщиков; блок-сополимер этиленоксида-пропиленоксида (ЭО-ПО) и блок-сополимер пропиленоксида-этиленоксида-пропиленоксида (ПО-ЭО-ПО) (например, Pluronic L61, Pluronic L81 или другие продукты Pluronic и Pluronic C); поли
 25 (этиленоксид) или поли(пропиленоксид), например, PPG 2000 (т.е. полипропиленоксид со средней молекулярной массой 2000); гидрофобный аморфный диоксид кремния; продукт на основе полидиорганосилоксана (например, продукты, содержащие полидиметилсилоксан (ПДМС), и подобные); жирные кислоты или сложный эфир жирной кислоты (например, стеариновая кислота и подобное); жирный спирт,
 30 алкоксилированный спирт и полигликоль; ацетат полиэфирного полиола, гексаолеат полиэфирного этоксилированного сорбитала и ацетат моноаллилового эфира поли(этиленоксида-пропиленоксида); воск, нефть, керосин и ароматическое нефтяное масло; и комбинации, содержащие одно или несколько вышеуказанных противовспенивающих средств.

Типичные поверхностно-активные вещества включают сложные эфиры жирных
 35 кислот, такие как сложные эфиры жирной кислоты и сорбитана, полиалкиленгликоли, сложные эфиры полиалкиленгликолей, сополимеры этиленоксида (ЭО) и пропиленоксида (ПО), полиоксипропиленовые производные сложных эфиров жирной кислоты и сорбитана и их смеси. Средняя молекулярная масса неионных поверхностно-активных веществ
 40 может составлять от 55 до 300000 или, более конкретно, от 110 до 10000. Подходящие сложные эфиры жирной кислоты и сорбитана включают монолаурат сорбитана (например, продаваемый под торговым наименованием Span® 20, Arlacel® 20, S-MAZ® 20M1), монопальмитат сорбитана (например, Span® 40 или Arlacel® 40), моностеарат сорбитана (например, Span® 60, Arlacel® 60 или S-MAZ® 60K), моноолеат сорбитана
 45 (например, Span® 80 или Arlacel® 80), полуторный олеат сорбитана (например, Span® 83 или Arlacel® 83), триолеат сорбитана (например, Span® 85 или Arlacel® 85), тристеарат сорбитана (например, S-MAZ® 65K), моноталлат сорбитана (например, S-MAZ® 90). Подходящие полиалкиленгликоли включают полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли

и их смеси. Примеры полиэтиленгликолей, подходящих для использования, включают полиэтиленгликоли CARBOWAX™ и метоксиполиэтиленгликоли от Dow Chemical Company (например, CARBOWAX PEG 200, 300, 400, 600, 900, 1000, 1450, 3350, 4000 и 8000 и т.д.) или полиэтиленгликоли PLURACOL® от BASF Corp. (например, Pluracol® E 200, 300, 400, 600, 1000, 2000, 3350, 4000, 6000 и 8000 и т.д.). Подходящие сложные эфиры полиалкиленгликолей включают моно- и диэфиры различных жирных кислот, такие как сложные эфиры полиалкиленгликолей MAPEG® от BASF (например, MAPEG® 200 ML или ПЭГ 200 монолаурат, MAPEG® 400 DO или ПЭГ 400 диолеат, MAPEG® 400 MO или ПЭГ 400 моноолеат и MAPEG® 600 DO или ПЭГ 600 диолеат и т.д.).

Подходящие сополимеры этиленоксида (ЭО) и пропиленоксида (ПО) включают различные поверхностно-активные вещества на основе блок-сополимеров Pluronic и Pluronic R от BASF, неионные поверхностно-активные вещества DOWFAX, жидкости UCON™ и смазки SYNALOX от DOW Chemical. Подходящие полиоксипаликиленовые производные сложного эфира жирной кислоты и сорбитана включают полиоксиэтилен 20 сорбитан монолаурат (например, продукты, продаваемые под торговыми наименованиями TWEEN 20 или T-MAZ 20), полиоксиэтилен 4 сорбитан монолаурат (например, TWEEN 21), полиоксиэтилен 20 сорбитан монопальмитат (например, TWEEN 40), полиоксиэтилен 20 сорбитан моностеарат (например, TWEEN 60 или T-MAZ 60K), полиоксиэтилен 20 сорбитан моноолеат (например, TWEEN 80 или T-MAZ 80), полиоксиэтилен 20 тристеарат (например, TWEEN 65 или T-MAZ 65K), полиоксиэтилен 5 сорбитан моноолеат (например, TWEEN 81 или T-MAZ 81), полиоксиэтилен 20 сорбитан триолеат (например, TWEEN 85 или T-MAZ 85K) и подобное.

Концентрат жидкости-теплоносителя можно обычно разбавлять водой с образованием жидкости-теплоносителя. Например, концентрат жидкости-теплоносителя можно разбавлять до 10-75 объемных процентов с образованием жидкости-теплоносителя. Согласно некоторым вариантам осуществления вода, используемая для разбавления, представляет собой деионизированную воду, как описано в разделе 4.5 ASTM D3306-10.

В жидкости-теплоносителе понизитель температуры замерзания находится в количестве от 1 масс. % до менее чем 90 масс. % на основе всей массы жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне количество понизителя температуры замерзания может быть большим или равным 30 масс. %, большим или равным 40 масс. %, большим или равным 50 масс. %, большим или равным 55 масс. %, большим или равным 60 масс. %, большим или равным 70 масс. %, большим или равным 75 масс. %, большим или равным 80 масс. %, большим или равным 85 масс. %, большим или равным 86 масс. %, большим или равным 87 масс. %, большим или равным 88 масс. % или большим или равным 89 масс. %, но меньшим 90 масс. % на основе всей массы жидкости-теплоносителя. Также в этом диапазоне количество понизителя температуры замерзания может быть меньшим или равным 30 масс. %, меньшим или равным 40 масс. %, меньшим или равным 50 масс. %, меньшим или равным 55 масс. %, меньшим или равным 60 масс. %, меньшим или равным 70 масс. %, меньшим или равным 75 масс. %, меньшим или равным 80 масс. %, меньшим или равным 85 масс. %, меньшим или равным 86 масс. %, меньшим или равным 87 масс. %, меньшим или равным 88 масс. % или меньшим или равным 89 масс. %, но большим 1 масс. % на основе всей массы жидкости-теплоносителя.

В жидкости-теплоносителе карбоксилат находится в количестве от 0,5 до 8 масс. % на основе всей массы жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне количество может быть большим или равным 0,6 масс. % или, более конкретно, большим или равным 0,7 масс. %. Также в этом диапазоне количество может быть меньшим или равным 7 масс. %.

% или, более конкретно, меньшим или равным 6 масс. %.

В жидкости-теплоносителе неорганический фосфат может находиться в количестве от 0,05 масс. % до 0,4 массового процента на основе всей массы жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне количество может быть большим или равным 0,07 масс. % или, более
5 конкретно, большим или равным 0,08 масс. %. Также в этом диапазоне количество может быть меньшим или равным 0,35 масс. % или, более конкретно, меньшим или равным 0,30 масс. %.

В жидкости-теплоносителе азольное соединение может находиться в количестве от 0,005 масс. % до 2 масс. % на основе всей массы жидкости-теплоносителя. В этом
10 диапазоне азольное соединение может находиться в количестве большем или равном 0,007 масс. % или, более конкретно, большем или равном 0,01 масс. %. Также в этом диапазоне азольное соединение может находиться в количестве меньшем или равном 1,5 масс. % или, более конкретно, меньшем или равном 1 масс. %.

В жидкости-теплоносителе соединение магния находится в таком количестве, что
15 жидкость-теплоноситель характеризуется концентрацией ионов магния от 2 до 60 частей на миллион по массе (ppm) жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне концентрация ионов магния может быть большей или равной 4 частям на миллион или, более конкретно, большей или равной 6 частям на миллион. Также в этом диапазоне концентрация ионов магния может быть меньшей или равной 65 частям на миллион
20 или, более конкретно, меньшей или равной 60 частям на миллион.

Соединение кальция может находиться в таком количестве, что жидкость-теплоноситель характеризуется концентрацией ионов кальция большей 0,5 части на миллион на основе всей массы жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне количество ионов кальция может быть меньше 60 частей на миллион. Также в этом диапазоне
25 количество ионов кальция может быть меньшим или равным 40 частям на миллион.

Соединение лития может находиться в таком количестве, что жидкость-теплоноситель характеризуется концентрацией ионов лития от 20 до 1800 частей на миллион по массе (ppm) жидкости-теплоносителя. В этом диапазоне концентрация ионов лития может быть меньшей или равной 1200 частям на миллион или, более конкретно, меньшей или
30 равной 900 частям на миллион. Также в этом диапазоне концентрация ионов лития может быть большей или равной 30 частям на миллион или, более конкретно, большей или равной 65 частям на миллион.

pH жидкости-теплоносителя составляет от 7 до 9,5 при комнатной температуре. В этом диапазоне pH может быть большим или равным 7,5 или большим или равным 7,8.
35 Также в этом диапазоне pH может быть меньшим или равным 9,0 или меньшим или равным 8,8.

Способ предупреждения коррозии предусматривает контакт жидкости-теплоносителя, как описано в настоящем документе, с системой теплопередачи. Система теплопередачи может содержать компоненты, полученные пайкой в регулируемой атмосфере. Система
40 теплопередачи может содержать алюминий.

Также предполагается, что в некоторых применениях, таких как двигатели большой мощности, может быть желательным включение одного или нескольких дополнительных ингибиторов коррозии, таких как нитриты, молибдаты и их соли.

Жидкость-теплоноситель также показана следующими неограничивающими
45 примерами.

Примеры

Примеры были осуществлены с использованием материалов, показанных в таблице 1.

Таблица 1

Компонент	Описание
ЭГ	Этиленгликоль
Толилтриазол Na	50 масс. % раствор толилтриазола натрия
Гидроксид Na	50 масс. % раствор гидроксида натрия
Неодекановая кислота	Неодекановая кислота
2-этилгексановая кислота	2-этилгексановая кислота
PM-5150	Противовспениватель EMCO
H ₃ PO ₄	75 масс. % H ₃ PO ₄
ДИ H ₂ O	Деионизированная вода
Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Гексагидрированный нитрат магния; (MW = 256,30)
Mg(Ac) ₂ *4H ₂ O	Тетрагидрированный ацетоацетат магния; (MW = 214,45)
Ca(Ac) ₂ *H ₂ O	Тетрагидрированный ацетоацетат кальция; (MW = 176,18)
AR-940	Водный раствор полиакрилата натрия (MW = 2600), 40% твердого вещества, pH = 8,3
Acumer 3100	Терполимер АК/АМ/АМПС, (MW=4500), 43,5% твердого вещества, pH= 2,1-3,0
Acumer 4161	Фосфинополикарбоновая кислота, (MW=3600), 51% твердого вещества, pH= 3,3
БТКК	1,2,3,4-бутантетракарбоновая кислота

Составы концентратов, показанные в таблице 2, были получены путем смешивания перечисленных ингредиентов и менее 0,03 массового процента красителя. Концентрат разбавляли до 25 объемных процентов деионизированной водой и добавляли 100 частей на миллион хлорида. Модифицированный тест GM9066P проводили с разбавленным раствором, используя отлитый в песчаную форму алюминий 319 при 263±3 градусах по Фаренгейту. Результаты показаны ниже в таблице 2.

Пример	1*	2*	3	4	5	6	7	8	9
ЭГ	93.12	92.91	93.48	93.43	93.41	93.43	93.56	93.49	93.47
Голилтриазол Na	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
Гидроксид Na	2.19	2.28	2.07	2.07	2.07	2.05	2.00	2.03	2.066
Неодекановая кислота	0.96	0.95	0.85	0.90	0.90	0.89	0.86	0.86	0.86
2-этилгексановая кислота	2.87	2.87	2.56	2.70	2.70	2.68	2.58	2.58	2.58
PM-5150	0.20	0.20	0.18	0.19	0.19	0.18	0.19	0.18	0.18
H ₃ PO ₄	0.17	0.25	0.25	0.17	0.17	0.17	0.25	0.25	0.25
ДИ H ₂ O	-	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-
Mg(Ac) ₂ ·4H ₂ O	-	-	0.03	0.03	0.03	-	0.02	0.02	0.02
Ca(Ac) ₂ ·H ₂ O	-	0.01	-	-	-	-	-	0.002	0.002
AR-940	-	-	0.06	0.01	0.01	0.04	0.03	0.07	0.07
Acumer 3100	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-	-
Acumer 4161	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-
БТКК	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Рассчитанная концентрация Mg, мг/кг	0.0	0.0	34.0	34.01	34.01	28.4	22.67	25.0	24.9
Рассчитанная концентрация Ca, мг/кг	0.0	28.7	-	-	-	-	-	3.5	3.6
ppm полиакрилата / ppm Mg	0.00	0.00	7.06	1.76	1.18	5.62	6.18	11.22	11.23
1 ч скор.корр. по СЛП, мил в год, пр.263F	9.8524	9.1596	0.4406	0.7125	0.9555	0.4280	0.4351	0.7588	0.5979
1 ч E _{корр.} , V/AgAgCl	-0.9378	-0.9771	-0.8828	-0.8855	-0.8894	-0.8560	-0.8271	-0.8660	-0.8578
3 ч скор.корр. по СЛП, мил в год, пр.263F	8.9671	9.1923	0.2657	0.2719	0.4519	0.2809	0.5152	0.5404	0.3614
3 ч E _{корр.} , V/AgAgCl	-0.9141	-0.9196	-0.8357	-0.8495	-0.8608	-0.8173	-0.8201	-0.8410	-0.8344
5 ч скор.корр. по СЛП, мил в год, пр.263F	8.4252	9.1100	0.2231	0.3036	0.3930	0.2074	0.4127	0.4572	0.3984
5 ч E _{корр.} , V/AgAgCl	-0.9055	-0.9036	0.8304	-0.8268	-0.8423	-0.7988	-0.8310	-0.8312	-0.8187

*Сравнительный пример

Формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если контекст ясно не указывает иное. Предельные значения всех диапазонов, описывающие одинаковую характеристику или компонент, являются независимо комбинируемыми и включают указанное предельное значение. Все ссылки включены в настоящий документ ссылкой. Выражения "первый", "второй" и подобные в настоящем документе не означают какой-либо порядок, количество или важность, а используются для разграничения одного элемента от другого. Различные варианты осуществления и диапазоны, описанные в настоящем документе, комбинируют в такой степени, что описание не становится противоречивым.

Хотя типичные варианты осуществления были изложены с целью иллюстрации, вышеуказанные описания не должны считаться ограничивающими объем настоящего документа. Следовательно, различные модификации, доработки и варианты могут приходить на ум специалисту в данной области без отклонения от сущности и объема настоящего документа.

(57) Формула изобретения

- Концентрат жидкости-теплоносителя, содержащий:
более 90 мас. % и менее 99 мас. % понизителя температуры замерзания;
от 16 до 80 частей на миллион ионов магния;
азольное соединение;
неорганический фосфат;
карбоксилат и
полимер на основе акрилата,
причем концентрат жидкости-теплоносителя имеет рН от 7 до 9,5 и не содержит силикат, борат и амины, и
при этом массовое соотношение полимера на основе акрилата к ионам магния

составляет от 1 до 25.

2. Концентрат жидкости-теплоносителя по п. 1, дополнительно содержащий ионы кальция.

5 3. Концентрат жидкости-теплоносителя по п. 1, дополнительно содержащий от 50 до 2000 частей на миллион ионов лития.

4. Концентрат жидкости-теплоносителя по п. 1, дополнительно содержащий ионы кальция и от 50 до 2000 частей на миллион ионов лития.

5. Концентрат жидкости-теплоносителя по п. 1, причем полимер на основе акрилата представляет собой фосфинополиакрилат.

10 6. Концентрат жидкости-теплоносителя по п. 1, дополнительно содержащий один или несколько дополнительных ингибиторов коррозии, выбранных из группы, состоящей из нитритов и молибдатов.

7. Жидкость-теплоноситель, содержащая:

15 более 30 мас. % и менее 90 мас. % понизителя температуры замерзания;

от 2 до 60 частей на миллион ионов магния;

азольное соединение;

неорганический фосфат;

карбоксилат;

20 более 0,5 частей на миллион и менее 60 частей на миллион ионов кальция; и

полимер на основе акрилата,

причем жидкость-теплоноситель имеет pH от 7 до 9,5 и не содержит силикат, борат и амины, и

при этом массовое соотношение полимера на основе акрилата к ионам магния составляет от 1 до 25.

25 8. Жидкость-теплоноситель по п. 7, причем жидкость-теплоноситель содержит менее 60 частей на миллион ионов кальция.

9. Жидкость-теплоноситель по п. 7, причем жидкость-теплоноситель содержит менее 40 частей на миллион ионов кальция.

30 10. Жидкость-теплоноситель по п. 7, дополнительно содержащая от 20 до 1800 частей на миллион ионов лития.

11. Жидкость-теплоноситель по п. 7, причем полимер на основе акрилата представляет собой фосфинополиакрилат.

35 12. Жидкость-теплоноситель по п. 7, дополнительно содержащая один или несколько дополнительных ингибиторов коррозии, выбранных из группы, состоящей из нитритов и молибдатов.

40

45