



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 575**

51 Int. Cl.:  
**C09K 5/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00913616 .9**  
96 Fecha de presentación : **25.02.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1159372**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2001**

54 Título: **Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico para motores diesel.**

30 Prioridad: **26.02.1999 US 121904 P**  
**21.05.1999 PCT/US99/11324**  
**21.10.1999 US 422596**  
**23.02.2000 US 510880**

73 Titular/es: **ASHLAND LICENSING AND  
INTELLECTUAL PROPERTY, L.L.C.**  
**5200 Blazer Parkway**  
**Dublin, Ohio 43017, US**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.05.2011**

72 Inventor/es: **Turcotte, David, E.;**  
**Coffey, Arnold, L., Jr.;**  
**Olsen, Alden, W.;**  
**Dituro, Michael, A. y**  
**Stephens, Carl, R.**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.05.2011**

74 Agente: **Blanco Jiménez, Araceli**

**ES 2 358 575 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).

# ES 2 358 575 T3

## DESCRIPCIÓN

Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico para motores diesel.

### 5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a una formulación refrigerante anticongelante a base de ácido para aplicaciones de alto rendimiento, tales como los motores diesel, que puede ser utilizada para la inhibición y prevención de la erosión y la corrosión del aluminio y la corrosión de otros metales expuestos a un líquido acuoso en los sistemas refrigerantes de los automóviles. La formulación también inhibe la incrustación mineral. Puede ser envasada como un aditivo a base de etilenglicol o en un envase para la inhibición de la corrosión concentrado para su uso en motores nuevos o como aditivo para la reinhibición del refrigerante usado.

### 15 **Descripción del estado de la técnica**

Los sistemas de refrigeración de los motores de automóviles están compuestos por muchos metales incluyendo el aluminio, acero, hierro fundido, bronce, cobre y estaño. Los refrigerantes de motor no sólo deben proporcionar protección contra la congelación sino también inhibir la corrosión. A menudo, los componentes son de paredes delgadas para mejorar la transferencia de calor haciéndolos más vulnerables a los ataques corrosivos y posterior avería. Los productos corrosivos y los depósitos pueden interferir en la transferencia de calor. Al final se pueden producir el sobrecalentamiento y avería del motor debido a las tensiones térmicas relacionadas.

La tecnología anticongelante/refrigerante utiliza tradicionalmente silicato como inhibidor de la corrosión. Los silicatos son particularmente útiles en la protección de los componentes de aluminio del sistema de refrigeración del automóvil.

Tradicionalmente se vende el anticongelante/refrigerante con un contenido de casi el cien por ciento de glicol. Este envase concentrado ofrece la flexibilidad de que el usuario pueda diluir el anticongelante/refrigerante, según sea necesario, con agua disponible para obtener la protección necesaria contra la congelación/ebullición. Sin embargo, se necesita la protección contra la corrosión en toda la dilución. Por otra parte, la presente invención se puede formular como un envase concentrado de aditivos para su aplicación directa a mezclas existentes de anticongelante/refrigerante diluidas usadas en los motores para estabilizar y reemplazar los componentes del refrigerante.

En la ingeniería de automoción moderna, muchos componentes del motor se fabrican de aluminio. Los refrigerantes para el motor, principalmente soluciones a base de etilenglicol o de propilenglicol, deben transferir el calor de los motores de aluminio en funcionamiento e inhibir la corrosión al mismo tiempo. Los motores de automóviles más antiguos no tienen componentes de aluminio y, por tanto, las composiciones de anticongelante/refrigerante tradicionales puede producir corrosión en los componentes de aluminio o de aleación de aluminio repelente de calor. La erosión y corrosión por cavitación de las bombas de agua de aluminio por la exposición a los sistemas acuosos como los refrigerantes de motores de combustión internos refrigerados por agua es un fenómeno relativamente nuevo.

La patente US 4,717,495 de Hercamp *et al*, incorporada en la presente memoria como referencia, enseña una solución tampón exenta de sodio. La patente US 4,548,787 describe el uso de un fosfato soluble en agua combinada con tungstato, selenato y molibdato para la protección del aluminio contra la erosión y corrosión por cavitación. La patente US 4,404,113 describe el uso de polialcoholes como inhibidores de la corrosión y aditivos reductores de la cavitación para refrigerantes.

La patente US 4,440,721, describe la combinación de un fosfato soluble en agua con un molibdato, tungstato o selenato soluble en agua para proporcionar un efecto protector contra la corrosión por cavitación del aluminio en líquidos acuosos.

Los refrigerantes de motores a base de componentes inorgánicos como silicatos, fosfatos, nitratos, boratos y nitritos tienen problemas debido al agotamiento del inhibidor. El agotamiento de estos componentes, en particular de los silicatos, es motivo de preocupación en lo que respecta a la vida útil. Además, la elevada carga de sólidos de sales inorgánicas presenta posibles problemas de depósito. Los sólidos en precipitación pueden incrustarse y tapan pasos dentro del sistema refrigerante del motor.

Recientemente, la industria del automóvil ha desarrollado refrigerantes de motores basados principalmente en la tecnología de los ácidos carboxílicos. Muchas referencias de patentes de EE.UU. y extranjeras divulgan el uso de varios ácidos monobásicos o dibásicos o sales como inhibidores de la corrosión. Por ejemplo, en la patente US 4,647,392, Darden enseña una combinación sinérgica de 0,1 a 15 por ciento en peso de ácido alifático monobásico C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub> con la misma cantidad de ácido dicarboxílico C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub> y 0,1 a 0,5 por ciento en peso de un hidrocarbonil-triazol. El triazol suele ser tolitriazol o benzotriazol. Los ácidos están presentes en forma de sales en una solución alcalina. En la patente US 4,946,616, Falla enseña una mezcla de dos ácidos dicarboxílicos alifáticos con un hidrocarbilo-triazol. En la patente US 4,587,028, Darden divulga dos a cinco por ciento en peso de un ácido monocarboxílico aromático, ácido benzoico, con 0,5 a 1,5 por ciento en peso de un ácido carboxílico alifático C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub> y un nitrato de metal alcalino. La especificación militar británica TS 10177 (AI39), de marzo de 1978, requiere de 4 a 4,5 por ciento en

## ES 2 358 575 T3

peso de ácido sebácico (dicarboxilato alifático) y 0,25 a 0,30 por ciento en peso de benzoitriazol. En la patente US 4,382,008, Boreland ha combinado un ácido monocarboxílico aromático con ácidos orgánicos dibásicos C<sub>7</sub> a C<sub>13</sub> e inhibidores convencionales tales como borato y silicato para preparar formulaciones. Sin embargo, el uso de estos aditivos incrementa el costo total de la formulación.

La patente US 5,366,651 de Maes *et al.*, subraya que el imidazol sirve como un tampón para ayudar en el control del pH y servir de tampón en las formulaciones de anticongelante a base de ácido carboxílico. El imidazol es un triazol sustituido que contiene dos moléculas de nitrógeno que proporcionan una molécula de triazol muy activa para combinar con hidrógeno proporcionando una capacidad neutralizante o tamponante.

En resumen, se ha utilizado un gran número de ácidos orgánicos con éxito en varias combinaciones entre ellas mismas y con más componentes comunes. Normalmente, los ácidos se utilizan en el nivel de varios puntos porcentuales si los inhibidores comunes no están presentes. La presencia de los hidrocarbilo-triazoles indica que los metales amarillos como el cobre y el latón, y el estaño deben protegerse por separado. Los carboxilatos inhiben principalmente los metales ferrosos y el aluminio en estas formulaciones. A pesar de que los datos de laboratorio indicaron un resultado satisfactorio, sigue habiendo dudas sobre la capacidad de las tecnologías completamente a base de ácido como las de Darden y Falla para proteger el estaño y evitar la erosión y corrosión por cavitación del aluminio en aplicaciones en motores. Además, la adición de grandes cantidades de sales inorgánicas para corregir estas deficiencias anula el beneficio de un nivel bajo de sólidos.

Ninguna de las referencias anteriores proporcionan un medio para la obtención de una composición anticongelante a base de ácido de silicato de larga duración como la de la presente invención del solicitante. Los molibdatos de metales alcalinos y sales solubles de ácidos tungstico y selénico han sido utilizados en las composiciones anticongelantes para evitar la corrosión de los metales, especialmente hierro fundido, y las sales solubles de ácidos molíbdico, tungstico y selénico actúan para retardar la corrosión del aluminio, en particular la erosión y corrosión por cavitación de las bombas de agua de aluminio. La presente invención combina ácidos orgánicos seleccionados, azoles, sales de nitrato y nitrito, molibdatos, silicatos estabilizados y compuestos de metales de transición que proporcionan un efecto protector sinérgico contra la corrosión por cavitación del aluminio en líquidos acuosos, reducen la velocidad de corrosión y son eficaces a concentraciones relativamente bajas y rangos variables de pH. La adición de los ácidos orgánicos seleccionados no sólo reduce significativamente la erosión y corrosión por cavitación de los refrigerantes a base de glicol, la corrosión del aluminio repelente de calor, y los precipitados e incrustaciones producidos por el agua dura; se ha descubierto que la utilización de determinados ácidos orgánicos en combinación con determinados aditivos mejoran la estabilización de los silicatos secundarios favoreciendo la mejora en la protección de la corrosión del aluminio y la vida del refrigerante.

Por otra parte, los ácidos orgánicos usados convencionalmente con refrigerantes anticongelantes son a base de ácidos dicarboxílicos o combinaciones de los mismos. La presente invención proporciona un medio para utilizar los ácidos monocarboxílicos más baratos para obtener una protección contra la corrosión que es superior a la de los ácidos dicarboxílicos ya sea solos o en combinación con otros aditivos de ácidos orgánicos.

Los documentos siguientes presentan el estado de la técnica relevante para la invención reivindicada:

US 5,269,956 describe soluciones de potasio, monocarboxilato alifático, dicarboxilato de hidrocarbilo y de hidrocarbilo-triazol, con uno o más de silicato, fosfato, borato o nitrato, que tienen una compatibilidad y propiedades anticorrosión superiores, útiles para fluidos de transferencia de calor, anticongelantes y la inhibición de la corrosión del metal.

US 4,402,847 describe composiciones y métodos para usar esas composiciones para inhibir la incrustación mineral y la corrosión de estaño con alto nivel de plomo y la erosión y corrosión por cavitación de aluminio en sistemas acuosos. Se demuestra que una mezcla de un copolímero de siloxano y silicato con un azol es eficaz para reducir la corrosión del estaño con alto nivel de plomo y aluminio, en particular la erosión y corrosión por cavitación del aluminio en contacto con líquidos acuosos, tales como soluciones acuosas de alcohol utilizadas como medios de transferencia de calor. También se divulgan unos concentrados de anticongelante y un proceso para inhibir la corrosión.

US 4,725,405 presenta un concentrado de una composición para la transferencia de calor en la que se inhibe la corrosión y que comprende un alcohol, un copolímero de organosiloxano/silicato, y una cantidad inhibidora de la corrosión de una sal de nitrato. Este concentrado refrigerante se puede diluir convenientemente con desde aproximadamente un 25% hasta aproximadamente un 90% en peso de agua en base al peso del concentrado, para formar una composición acuosa que tiene una utilidad particular como composición de transferencia de calor con inhibición de la corrosión para sistemas de intercambio de calor, por ejemplo, los que se emplean con motores de combustión interna. Estas composiciones son muy eficaces en la reducción de la corrosión en los sistemas de intercambio de calor que contengan componentes hechos de aluminio.

En US 4,728,452 la corrosión de los metales en sistemas cerrados de refrigeración acuosa con un pH de 7,5 a 10,5 es inhibida por la adición al sistema de un concentrado refrigerante que comprende agua, por lo menos un 10% en peso de un nitrito soluble en agua o una mezcla de un nitrito soluble en agua y un nitrato soluble en agua, 0,2 a 2,0% en peso de al menos un azol soluble en agua y de 0,1 a 1,0% en peso de un molibdato soluble

## ES 2 358 575 T3

en agua, para proporcionar en el sistema concentraciones de al menos 200 ppm del nitrito o de la mezcla de nitrito/nitrato, de 2 a 20 ppm del azol y de 1 a 10 ppm del molibdato.

DE 1950 676 describe inhibidores mecánicos de corrosión compuestos por un 0,05% de soluciones acuosas conteniendo 0,1% de cloruro de sodio y un polímero conteniendo gel. Los polímeros reivindicados son ácido poli(met)acrílico, polímeros de un éter de vinilo, isobutileno o etileno con ácido maleico o estireno con ácido málico. Los refrigerantes reivindicados contienen un inhibidor químico de la corrosión y/o un anticongelante. El inhibidor de la corrosión comprende una mezcla de nitrato de sodio, mercapto-benzotiazol sódico, N-dihidroxietil-ciclohexilamina y N-dihidroxietil-ciclohexilamino-benzoato. Estos líquidos se utilizan para motores de combustión interna, especialmente motores diesel rápidos.

### Sumario de la invención

La presente invención ha satisfecho la necesidad anteriormente descrita de proporcionar una composición anticongelante/refrigerante utilizando aditivos seleccionados que reducen la corrosión en todo el rango de dilución sin crear precipitados. Esta composición es soluble en agua, alcohol, y mezclas de alcohol y agua, es compatible con otros componentes anticongelantes/refrigerantes utilizados comúnmente, no corroe ni daña los sistemas de refrigeración de los automóviles y es eficaz en concentraciones relativamente bajas. Además, las presentes formulaciones de inhibición de la corrosión son eficaces para reducir la corrosión en toda la gama de metales del sistema de refrigeración, incluyendo el aluminio repelente de calor, aleaciones de aluminio, cobre, acero, hierro fundido, latón, estaño y similares.

La nueva formulación anticongelante de la presente invención comprende una mezcla tal como se describe en la reivindicación 1, en la que el silicato con compuestos de metales de transición proporcionan un efecto protector sinérgico contra la corrosión por cavitación del aluminio en líquidos acuosos, reduciendo la velocidad de corrosión y es eficaz a concentraciones relativamente bajas y rangos variables de pH. La adición de los ácidos orgánicos seleccionados no sólo reduce significativamente la erosión y corrosión por cavitación de los refrigerantes a base de glicol, la corrosión del aluminio repelente de calor, y los precipitados e incrustaciones producidos por el agua dura; se ha descubierto que el ácido orgánico monobásico alifático en combinación con silicatos estabilizados con siloxano mejoran la estabilización de los silicatos secundarios favoreciendo la mejora en la protección de la corrosión del aluminio y la vida del refrigerante cuando se utiliza con cantidades seleccionadas de los aditivos identificados arriba. Las formulaciones son especialmente adecuadas para aplicaciones en motores diesel.

Más particularmente, la presente fórmula de alto rendimiento para motores diesel satisface la necesidad descrita anteriormente, proporcionando aditivos complementarios, como las sales de nitrato y nitrito, silicatos y/o silicatos estabilizados y siloxano y una polivinilpirrolidona, a una fórmula de bajo rendimiento para usar en automóviles utilizando una composición anticongelante/refrigerante a base de etilenglicol utilizando una combinación de un ácido carboxílico alifático lineal, como el ácido 2-etilhexanoico, un hidróxido como el hidróxido de potasio al 45%, un hidrocarbilo-toliltriazol como toliltriazol de sodio al 50%, bajos niveles de aditivos de molibdato tales como dihidrato de molibdato de sodio, y, opcionalmente, antiespumantes, que reducen la corrosión en todo el rango de dilución sin crear precipitados.

La presente formulación anticongelante, que tiene una mezcla de etileno o propilenglicol, ácido orgánico alifático monobásico, azoles y bajos niveles de molibdatos también puede proporcionar un efecto protector sinérgico contra la corrosión por cavitación del aluminio en líquidos acuosos, reduciendo la velocidad de corrosión y es eficaz a concentraciones relativamente bajas y rangos variables de pH. La combinación de ácido orgánico monobásico, hidrocarbilo-toliltriazol y bajos niveles de molibdatos no sólo reduce significativamente la erosión y corrosión por cavitación de los refrigerantes a base de glicol, la corrosión del aluminio repelente de calor, y los precipitados e incrustaciones producidas por el agua dura, sino que se ha descubierto que la combinación produce una mejoría en la protección de la corrosión del aluminio y la vida del refrigerante cuando se utiliza con una cantidad seleccionada de los aditivos identificados arriba. Así, la formulación es especialmente adecuada para aplicaciones en refrigerantes de motores diesel y de gasolina.

La forma de realización preferida de la presente invención proporciona una solución anticongelante/refrigerante para inhibir la corrosión de metales e inhibir la incrustación de minerales basada en 100 partes en peso de dicha solución a base de glicol comprendiendo cualquiera de los siguientes: de 0,1 a 10,0 por ciento en peso de un compuesto de ácido carboxílico monobásico alifático lineal, una sal que es por lo menos una seleccionada del grupo que consiste esencialmente en nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, nitrato de litio y sus combinaciones en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso; una sal que es por lo menos una seleccionada del grupo que consiste esencialmente en nitrito de sodio, nitrito de potasio, nitrito de magnesio, nitrito de calcio, nitrito de litio y combinaciones de las mismas en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso, de aproximadamente 0,01 a 5,0 por ciento en peso de un compuesto de azol seleccionado del grupo que consiste esencialmente en mercaptobenzotiazol de sodio, toliltriazol de sodio, triazoles solubles en agua, benzotriazol, toliltriazol, en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso, una silicona, silicato, y/o copolímero de silicona-silicato siloxano en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 10,0 por ciento en peso, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5,0 por ciento en peso de una polivinilpirrolidona; de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso de un compuesto de metales de transición seleccionado del grupo que consiste esencialmente en dihidrato de sal disódica de ácido

## ES 2 358 575 T3

molibídico, trióxido de molibdeno, silicoheteropolimolibdatos y/o fosforohetero-polimolibdatos, molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de litio, molibdato de amonio, dimolibdato de amonio, y heptamolibdato de amonio; y un compuesto de glicol seleccionado del grupo que consiste esencialmente en etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol isopropílico y combinaciones de los mismos que componen la proporción de la solución.

Es un objeto de la presente invención proporcionar formulaciones de inhibición de la corrosión para composiciones anticongelantes/refrigerantes con una selección de aditivos de ácido carboxílico monobásico para reducir la erosión y corrosión por cavitación de los refrigerantes a base de glicol.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar formulaciones de inhibición de la corrosión para composiciones anticongelantes/refrigerantes con una selección de aditivos de ácido carboxílico monobásico para mejorar la estabilidad de los silicatos proporcionando una mejora en la vida del refrigerante.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar formulaciones de inhibición de la corrosión que reduzcan la corrosión en todo el rango de dilución de las composiciones anticongelantes/refrigerantes sin crear precipitados.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar formulaciones de inhibición de la corrosión que sean eficaces en la reducción de la corrosión en todo el rango de metales del sistema de refrigeración.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar formulaciones de inhibición de la corrosión que sean eficaces en la reducción de la corrosión del aluminio repelente de calor.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar formulaciones de inhibición de la corrosión que sean eficaces en la reducción de los precipitados e incrustaciones producidos por el agua dura.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar formulaciones de inhibición de la corrosión que sean solubles en alcohol, mezclas de alcohol/agua y agua sola.

Es un objeto de la presente invención proporcionar formulaciones de inhibición de la corrosión que sean compatibles con los componentes anticongelantes/refrigerantes utilizados comúnmente.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar formulaciones de inhibición de la corrosión que sean eficaces a concentraciones relativamente bajas.

Es un objeto adicional de la presente invención utilizar ácidos orgánicos en las formulaciones de inhibición de la corrosión para reducir la corrosión.

Es otro objeto de la invención utilizar una combinación de nitritos y nitratos para maximizar la protección de los metales ferrosos y minimizar las picaduras de los mismos.

Es otro objeto de la invención utilizar molibdato para proteger contra la erosión y la cavitación del aluminio.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar formulaciones de inhibición de la corrosión para composiciones anticongelantes/refrigerantes utilizando una fórmula a base de ácido en combinación con un silicato estabilizado para mejorar la estabilidad del refrigerante proporcionando una mejora en la vida del refrigerante para aplicaciones de refrigerante de alto rendimiento en motores diesel.

Es un objeto adicional de la presente invención utilizar un ácido orgánico alifático monobásico y un hidrocarbiltriazol para permitir que se utilice un bajo nivel de molibdato en las formulaciones de inhibición de la corrosión para reducir la corrosión.

Estos y otros objetos de la presente invención se comprenderán más plenamente a partir de la siguiente descripción de la invención.

### Descripción de la forma de realización preferida

La presente invención proporciona composiciones anticongelantes/refrigerantes con inhibición de la corrosión de larga duración mediante el uso de ciertos derivados de ácidos carboxílicos preferiblemente ácidos monocarboxílicos con un compuesto estabilizado de silicato y siloxano, silicato o siloxano, y otros compuestos seleccionados, donde la combinación de nitratos y nitritos y una mayor cantidad de molibdato en primer lugar reduce la erosión y corrosión por cavitación del refrigerante, la corrosión del aluminio repelente de calor, y los precipitados e incrustaciones producidos por el agua dura, y en segundo lugar, mejora la estabilización de los silicatos redundando en una mejora en la protección de la corrosión del aluminio y una vida más larga del refrigerante en comparación con los refrigerantes a base de silicio.

Por otra parte, los ácidos orgánicos seleccionados, preferiblemente ácidos orgánicos alifáticos monobásicos utilizados con bajos niveles de molibdato y un hidrocarbiltriazol en las mezclas de glicol producen una formulación de

## ES 2 358 575 T3

inhibición de corrosión anticongelante equilibrada con muy pocos sólidos para minimizar los depósitos potenciales y características sorprendentes de vida útil duradera en ensayos con motores.

5 Por lo tanto, la presente invención combina los componentes del ácido orgánico con la composición estabiliza-  
da de silicato. La nueva formulación anticongelante de la presente invención comprende una mezcla de etileno- o  
propilenglicol, un ácido orgánico, preferiblemente un ácido orgánico alifático monobásico, azoles, bajos niveles de  
molibdatos, sales de nitrito y/o nitrato, una polivinilpirrolidona, una sal de hidróxido, silicatos y/o silicatos estabiliza-  
dos con siloxano con compuestos de metales de transición. La adición de sales de nitrato y nitrito, silicatos y/o silicatos  
10 estabilizados con siloxano y una polivinilpirrolidona a una fórmula anticongelante a base de ácidos orgánicos de ba-  
jo rendimiento para usar en automóviles proporciona un refrigerante de alto rendimiento adecuado para los motores  
diesel. Por otra parte, la presente composición comprende una composición anticongelante/refrigerante utilizando una  
combinación de un ácido carboxílico alifático lineal, como el ácido 2-etilhexanoico, un hidróxido como el hidróxido  
de potasio al 45%, un hidrocarbilo-toltrialzol como toltrialzol de sodio al 50%, bajos niveles de aditivos de molibdato  
tales como dihidrato de molibdato de sodio, y, opcionalmente, antiespumantes, que reducen la corrosión en todo el  
15 rango de dilución sin crear precipitados.

Una forma de realización preferida de la presente invención proporciona una solución anticongelante/refrigerante  
para inhibir la corrosión de metales e inhibir la incrustación de minerales basada en 100 partes en peso de dicha solu-  
ción a base de glicol comprendiendo un ácido carboxílico monobásico comprendiendo desde aproximadamente 0,1 a  
20 10,0 por ciento en peso de un compuesto de ácido carboxílico monobásico alifático lineal; una sal que es por lo menos  
una seleccionada del grupo que consiste esencialmente en nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de magnesio,  
nitrato de calcio, nitrato de litio y sus combinaciones en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 10,0  
por ciento en peso; una sal que es por lo menos una seleccionada del grupo que consiste esencialmente en nitrito de  
sodio, nitrito de potasio, nitrito de magnesio, nitrito de calcio, nitrito de litio y combinaciones de las mismas en una  
25 cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso, de aproximadamente 0,01 a 5,0 por  
ciento en peso de un compuesto de azol seleccionado del grupo que consiste esencialmente en mercaptobenzotiazol de  
sodio, toltrialzol de sodio, triazoles solubles en agua, benzotriazol, toltrialzol, en una cantidad de aproximadamente  
0,01 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso, un copolímero de silicona-silicato en una cantidad de aproximada-  
mente 0,01 a 10,0 por ciento en peso, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5,0 por ciento en peso de una  
30 polivinilpirrolidona; de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso de un compuesto de me-  
tales de transición seleccionado del grupo que consiste esencialmente en dihidrato de sal disódica de ácido molíbdico,  
trioxido de molibdeno, silicoheteropolimolibdatos y/o fosforohetero-polimolibdatos, molibdato de sodio, molibdato  
de potasio, molibdato de litio, molibdato de amonio, dimolibdato de amonio, y heptamolibdato de amonio; y un com-  
puesto de glicol seleccionado del grupo que consiste esencialmente en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol,  
35 alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol isopropílico y combinaciones de los mismos que componen  
el equilibrio de la solución.

La formulación según la presente invención conduce a la mejora en la protección contra la corrosión del aluminio  
y prolonga la vida del refrigerante, en comparación con los refrigerantes convencionales a base de silicio. Además,  
40 las presentes formulaciones de inhibición de la corrosión son eficaces para reducir la corrosión en toda la gama de  
metales del sistema de refrigeración, incluyendo el aluminio repelente de calor, aleaciones de aluminio, cobre, acero,  
hierro fundido, latón, estaño y similares. Esta formulación es soluble en alcohol, mezclas de alcohol y agua y en agua  
sola y exhibe excelentes características de estabilidad.

45 La composición anticongelante/refrigerante preferida tiene un pH de 8,5 a 9,0 y tiene glicoles con un grado anticongelante del 94% y alrededor del 3% de inhibidores de la corrosión, siendo el resto agua. El concentrado de reinhibición mayormente preferido se añadiría a razón de una (1) parte aproximadamente a cincuenta (50) partes del refrigerante diluido gastado.

50 El depresor del punto de congelación utilizado en las composiciones anticongelantes de la invención puede ser cualquier alcohol líquido soluble en agua utilizado hasta ahora en la formulación de composiciones anticongelantes. El alcohol soluble en agua contiene de 1 a 4 átomos de carbono y de 1 a 3 grupos hidroxilo. El etilenglicol es preferido como depresor del punto de congelación y sobre todo las mezclas disponibles en el mercado que contienen una parte grande de etilenglicol y una pequeña cantidad de dietilenglicol. La mezcla comercial contiene generalmente por lo menos 85 a 95 por ciento en peso de etilenglicol con el resto siendo dietilenglicol y pequeñas cantidades de sustancias que se presentan casualmente como el agua. Se puede mezclar otro alcohol líquido soluble en agua con etilenglicol, pero por lo general no se prefieren estas mezclas. También se pueden utilizar alcoholes solubles en agua baratos comerciales como el alcohol metílico, etílico, propílico e isopropílico solos o en mezclas.

60 Las formulaciones concentradas de inhibidores de la corrosión de la presente invención son una mezcla a base de agua de ácidos orgánicos, sales de nitrato y nitrito, molibdatos, azoles, silicatos estabilizados y compuestos de metales de transición. Opcionalmente se pueden añadir otros componentes tales como antiespumantes, colorantes, agentes tamponantes, biocidas, detergentes, y similares a la presente formulación. Las sales alcalinotérricas o de amonio también son posibles aditivos, ya sean solas o en combinación. Los nitratos y nitritos se introducen generalmente como una sal alcalina, aunque también podrían utilizarse sales de ácido, alcalinotérricas o de amonio, incluidos potasio, sodio o sales solas o en combinaciones. Los azoles incluyen toltrialzol, benzotriazol, mercaptobenzotiazol incluyendo mezclas y otros azoles sustituidos. Los silicatos estabilizados, denominados normalmente compuestos de siloxano, son del tipo descrito en las patentes US 4,354,002, 4,362,644, y/o 4,370,255, incorporadas en la presente memoria

## ES 2 358 575 T3

como referencia. Los antiespumantes adecuados incluyen PLURONIC® L-61, PATCOTE® 415 y otros surfactantes como los tipos de silicona.

5 Se contempla que, además de refrigerantes de tipo silicato-fosfato, estos aditivos son útiles en refrigerantes a base de silicato-bórax, silicato-fosfato y bórax, refrigerantes a base de ácidos orgánicos y de tipo híbridos de ácidos orgánicos y silicatos, y similares. Las formulaciones inhibitoras de la corrosión son compatibles con otros componentes anticongelantes/refrigerantes utilizados comúnmente y son eficaces en concentraciones relativamente bajas.

10 A continuación se explican cada uno de los ingredientes preferidos de la formulación anticongelante sinérgica, ya sean preceptivos u opcionales:

### *Ácido orgánico monobásico*

15 El componente de ácido monobásico de la formulación anticongelante identificada arriba puede ser cualquier ácido carboxílico monobásico C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub> o la sal de metal alcalino del mismo, sin embargo, con el fin de mantener la solubilidad deseada, la forma de realización preferida de la invención utiliza componentes de ácido carboxílico monobásico o la sal de metal alcalino del mismo en el rango de un C<sub>6</sub> a un C<sub>12</sub>. Preferiblemente, los ácidos carboxílicos monobásicos incluyen uno o más de los siguientes ácidos o isómeros: hexanoico, heptanoico, isoheptanoico, octanoico, 2-  
20 etilhexanoico, nonanoico, decanoico, undecanoico, dodecanoico, neodecanoico, y/o combinaciones de los mismos. La composición preferida utiliza un ácido monocarboxílico alifático, más particularmente preferido es el 2-etilhexanoico como el ácido alifático monobásico. Se contempla que uno o más de los ácidos carboxílicos monobásicos indicados anteriormente pueda utilizarse en lugar de otro o en combinación con el ácido 2-etilhexanoico, sin embargo, el uso del ácido 2-etilhexanoico proporciona excelentes resultados incluso cuando se utiliza como el único ácido monocarboxílico. Se puede utilizar cualquier hidróxido de metal alcalino o hidróxido de amonio para formar la sal monobásica, sin  
25 embargo, el sodio y el potasio son los preferidos, y la sal de potasio es la mayormente preferida. El componente de ácido monobásico o de sal de metal alcalino de la presente invención está presente en una concentración de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10,0 por ciento en peso, más preferiblemente entre aproximadamente 1,0 y 6,0 por ciento en peso, y preferiblemente entre aproximadamente 2,0 y 4,0 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición del concentrado (el porcentaje en peso calculado en base al ácido libre).  
30

### *Aditivos de molibdato*

35 El molibdato soluble en agua que se prefiere usar en los sistemas acuosos de la presente invención puede ser cualquier sal de ácido molibídico que sea fácilmente soluble en agua. Estos incluyen molibdatos tanto de metales alcalinos como de metales alcalinotérreos, así como molibdato de amonio, el término "molibdato alcalino" se utiliza en un sentido amplio para incluir molibdatos de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de amonio. Ejemplos de molibdatos útiles son el molibdato de sodio, el molibdato de potasio, el molibdato de litio y el molibdato de amonio, incluidos el dimolibdato de amonio y el heptamolibdato de amonio. Se prefieren los compuestos de molibdato alcalino, molibdato de sodio, dihidrato de molibdato de sodio, trióxido de molibdeno, heteropolimolibdatos y molibdato de  
40 potasio debido a su disponibilidad y compatibilidad con el sistema acuoso, así como por razones económicas. Por lo general, se pueden emplear concentraciones de iones de molibdato por debajo de aproximadamente 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de líquido acuoso, mientras que las concentraciones de iones de molibdato por encima de este límite normalmente no ofrecen mejoras significativas en las características inhibitoras del sistema acuoso y son indeseables por razones económicas, sin embargo, en la presente invención se cree que el molibdeno ayuda a la  
45 unión y la formación de la película protectora sobre la superficie de metal que requiere protección. En particular, bajo condiciones de rápida corrosión, tales como la erosión y corrosión por cavitación de aluminio.

50 Los compuestos de metales de transición adecuados para su uso en la presente invención incluyen dihidrato de sal disódica del ácido molibídico, molibdato de sodio 2H<sub>2</sub>O, trióxido de molibdeno, silicoheteropolimolibdatos, fosfoheteropolimolibdatos, mezclas de los mismos, y similares. Se puede utilizar cualquier metal de transición compatible, como por ejemplo, molibdato, cobalto, cerio, mezclas de los mismos, y similares. Además, se puede utilizar cualquier sal de ácido, incluidos el sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, y similares. El compuesto de metales de transición mayormente preferido es el dihidrato de sal disódica del ácido molibídico o molibdato de sodio 2H<sub>2</sub>O, (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> \* 2H<sub>2</sub>O).  
55

60 Los ácidos de metales de transición se utilizan para inhibir la corrosión en las formulaciones de la presente invención. El compuesto de metales de transición está presente en la formulación preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5,0 por ciento en peso, y preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso. El ion de molibdato se emplea en cantidades tales que proporcionen una concentración en el sistema acuoso de por lo menos cerca de 0,001 partes en peso por 100 partes en peso de líquido acuoso. Preferiblemente se emplea entre aproximadamente 0,005 y aproximadamente 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de molibdato en base a dicho líquido acuoso.

65 La adición de una cantidad seleccionada de molibdato a la presente composición proporciona un medio para la obtención de una composición anticongelante/refrigerante a base de ácido a un costo reducido en comparación con otras formulaciones anticongelantes alifáticas monobásicas. Por otra parte, las composiciones anticongelantes a base de ácido son muy agresivas con respecto al estaño con plomo por lo que una cantidad seleccionada de molibdeno,

## ES 2 358 575 T3

según lo exhibido por la presente invención, sirve para reducir al mínimo, si no para eliminar la deficiencia de la composición a base de ácido con respecto al estaño con plomo.

### *Sales inhibidoras de la corrosión (nitratos y nitritos)*

5 Cuando los líquidos acuosos entran en contacto con otros metales, además del aluminio, incluyendo las bombas de agua de aluminio, puede ser útil añadir sales de metal inhibidoras de la corrosión, preferiblemente sales de metales alcalinos conocidas en el estado de la técnica, a los líquidos acuosos de la invención. Tales inhibidores de corrosión conocidos solubles en agua son: nitratos, nitritos, silicatos, carbonatos, silicato de sodio, nitrato de sodio, carbonato de potasio, silicato de amonio.

10 Preferiblemente se utiliza un nitrato en combinación con un nitrito en la composición preferida en una concentración más alta para aplicaciones de alto rendimiento en motores diesel que la que se utiliza normalmente en los motores de gasolina. La fuente de los iones de nitrato y nitrito puede ser cualquier nitrato o nitrito soluble en agua, tal como los nitratos y nitritos de metales alcalinos. Las sales de nitrato adecuadas en la presente invención incluyen, nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, nitrato de litio, mezclas de los mismos, y similares. Las sales de nitrito adecuadas en la presente invención incluyen, nitrito de sodio, nitrito de potasio, nitrito de magnesio, nitrito de calcio, nitrito de litio, mezclas de los mismos, y similares. Se puede utilizar cualquier sal compatible como sodio, potasio, litio, magnesio, calcio y similares. La sal de nitrato mayormente preferida es el nitrato de sodio y el nitrito preferido es el nitrito de sodio.

20 Se pueden utilizar otros métodos equivalentes de suministro de nitrato. Por ejemplo, el pH de la composición total se puede ajustar mediante la adición de iones de ácido nítrico. La reacción de las sales básicas y ácidas de nitrato contenidas en la composición dará lugar a la liberación de ácido carboxílico libre y la formación de sales de nitrato.

25 Las sales de nitrato sirven para inhibir la corrosión en las formulaciones de la presente invención. La sal de nitrato está presente en la formulación preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso, y preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso. Por lo menos una parte de las sales de nitrato puede oxidarse, donde  $\text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3$ , debido a las reacciones con los iones que se producen dentro de la solución y de los materiales corrosivos de los que se protege.

30 Las sales de nitrito son especialmente buenas para la prevención de picaduras en las camisas de los cilindros de alto rendimiento. Son buenos oxidantes cuando se utilizan con metales ferrosos. Los nitritos tienen un estado de oxidación más bajo que los nitratos y los iones se agotan a un ritmo mayor haciendo que sean más caros que las sales de nitrato, sin embargo, los nitritos son especialmente buenos en la reducción de las picaduras. Por supuesto, los nitritos forman nitratos con la oxidación. La sal de nitrito está presente en la formulación preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso, y más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso.

40 La forma de realización preferida de la presente formulación utiliza una mayor cantidad de nitritos solubles en agua que nitratos solubles en agua. Más concretamente, una fórmula preferida utiliza nitratos solubles en agua en un rango de 0,05 a 0,30 por ciento en peso, y nitritos solubles en agua en un rango de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,60 por ciento en peso, lo que representa una relación de 2:1.

### *Aditivos de azol*

45 Los azoles están presentes en la formulación para inhibir la corrosión del metal amarillo como el cobre y el latón. Los termostatos de latón y los tapones de los radiadores son comunes, así como los radiadores de cobre y latón. El compuesto de azol que proporciona protección contra la corrosión para el cobre y el latón ha sido seleccionado de entre los triazoles solubles en agua. En general, se utilizan las sales de metales alcalinos. Los compuestos azólicos específicos preferidos incluyen benzotriazol, tolitriazol y 2-mercaptobenzotriazol de sodio. Los compuestos azólicos adecuados en la presente invención incluyen sales de mercaptobenzotriazol, sales de tolitriazol, benzotriazol, mezclas de los mismos, y similares. Normalmente, estos azoles están preferiblemente presentes en una concentración del cincuenta por ciento. Sin embargo, un compuesto de azol preferido consiste en sales de benzotriazol y/o sales de tolitriazol. Más concretamente, un compuesto de azol preferido es una mezcla de benzotriazol y tolitriazol que puede ser utilizada en una relación de aproximadamente 3 a 1.

50 Algunas formulaciones de anticongelante existentes contienen triazoles como el 2-mercaptobenzimidazol de sodio e imidazol, que definen triazoles sustituidos que contienen dos moléculas de nitrógeno que proporcionan una molécula de triazol muy activa para combinar con hidrógeno proporcionando una capacidad neutralizante o tamponante cuando se utiliza con un ácido carboxílico. El hidrocarbilo-triazol y otros compuestos azólicos utilizados en la forma de realización preferida de los solicitantes contienen compuestos azólicos con tres moléculas de nitrógeno y/o son más sustituidos y menos activos que el imidazol y por consiguiente menos corrosivos para los componentes y juntas de los motores. Aparte del imidazol, los compuestos de azol seleccionados menos activos y más estables en la presente formulación son importantes como inhibidores de la corrosión para la protección de metal amarillo.

65 Los azoles están presentes en la formulación preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso, y más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximada-



## ES 2 358 575 T3

mente 1,0 por ciento en peso. En general, el compuesto de azol se utiliza en cantidades de aproximadamente 0,1 partes a aproximadamente 0,5 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,4 partes en peso, en base a 100 partes en peso del líquido acuoso.

### 5 *Silicato y copolímeros de siloxano-silicato*

Los silicatos y el siloxano soluble en agua pueden utilizarse solos o preferiblemente en combinación con silicatos estabilizados definidos como copolímeros de siloxano-silicato de fosfonato y sulfonato formados *in situ* tras una combinación de un silicato soluble en agua y un siloxano soluble en agua. En la composición preferida, el copolímero de silicatos estabilizados se selecciona del grupo formado por sililalquilfosfonatos siliconados de álcali y sus sales, sulfonato-silicatos siliconados de arilalquilo y sus sales, y sulfosiloxano-silicatos y sus sales y/o sus mezclas. Se cree que estos copolímeros proporcionan una inhibición de la corrosión del metal mejorada con el uso de los silicatos solubles en agua. El silicato estabilizado, (“copolímeros de siloxano”), inhibe sustancialmente la tendencia de la congelación de un silicato soluble en agua a un pH de alrededor de 7 a 11. La actividad anticorrosiva del silicato soluble se mantiene en el copolímero en comparación con un silicato soluble no estabilizado corriente como el silicato de sodio. En las patentes US 4,370,255, 4,362,644 y 4,354,002 se divulga la tecnología del copolímero de silicatos/silicato estabilizado, todas ellas incorporadas como referencia. Se pueden utilizar otros copolímeros de siloxano-silicato en combinación con los molibdatos solubles en agua y las sales solubles en agua y ésteres de ácidos fosforosos. Estos se describen en las patentes US 3,341,469; 3,337,496; 3,312,622; 3,198,820, 3,203,969, 3,248,329 y 4,093,641, todas ellas incorporadas como referencia.

La silicona y los silicatos se utilizan para inhibir la corrosión en la formulación de la presente invención. La silicona y los silicatos están presentes en la formulación preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso, y más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso.

### *Polivinilpirrolidona*

La forma de realización preferida de la composición anticongelante utiliza polivinilpirrolidona, 15% (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO), que es soluble en agua y solventes orgánicos y se presenta en la formulación en una cantidad de hasta cerca del 3,0 por ciento en peso, más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso, y mayormente preferido en una cantidad de entre aproximadamente 0,1 a 0,5 por ciento en peso.

### *Compuestos para controlar el pH*

La forma de realización preferida de la composición anticongelante usa hidróxido de potasio a una concentración del 45 por ciento en un rango de aproximadamente 5 hasta 10,0 por ciento en peso, preferiblemente en un rango de aproximadamente 1,0 a 5,0 por ciento en peso, y preferiblemente de aproximadamente 2,5 a 3,0 por ciento en peso para alcanzar el pH deseado de aproximadamente 6,0 a 12,0, y preferentemente de entre aproximadamente 8,0 hasta aproximadamente 9,0. Se pueden añadir otros compuestos para controlar o ajustar el pH como compuestos bases y/o ácidos, *es decir*, NaOH, KOH o NH<sub>4</sub>OH, y ácidos minerales u orgánicos, *es decir*, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o ácido acético, o agentes tamponantes tales como boratos, para mantener el pH en el rango de aproximadamente 8,5 a 9,0.

### *Antiespumantes*

Cualquier antiespumante adecuado, bien conocido en la materia, es conveniente para las presentes formulaciones. Los antiespumantes adecuados incluyen, por ejemplo, PLURONIC<sup>®</sup> L-61 no iónico (disponible en el mercado por BASF<sup>®</sup> Corporation) o PATCOTE<sup>®</sup> 415 antiespumante líquido (disponible en el mercado por Pateo Specialty Chemicals División, American Ingredients Company). El antiespumante puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 10,0 por ciento en peso, y más preferiblemente presente en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso, y mayormente preferida es una cantidad de aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 0,05 por ciento en peso.

### *Aditivos*

Se pueden añadir otros aditivos tales como agentes de depósitos salinos, colorantes, agentes tamponantes o biocidas a la solución anticongelante/refrigerante.

La combinación anterior de un ácido carboxílico seleccionado y silicatos estabilizados (“siloxano”), en combinación con inhibidores es especialmente adecuada para la protección contra la corrosión del aluminio en contacto con un sistema acuoso con el fin de proporcionar una protección contra la erosión y corrosión por cavitación, o bombas de agua de aluminio en una composición anticongelante de larga duración proporcionando una protección adicional en comparación con otras composiciones a base de silicatos y silicatos estabilizados sin la adición del ácido carboxílico alifático. Opcionalmente se añaden otros inhibidores de la corrosión al líquido acuoso que exhiben una sinergia entre sí y en combinación con los componentes de siloxano/ácido orgánico.

La combinación de inhibidores de corrosión útiles en la inhibición de la erosión y corrosión por cavitación de las bombas de agua de aluminio es generalmente eficaz en un medio corrosivo acuoso básico. Por ejemplo, los inhibidores

## ES 2 358 575 T3

de la corrosión de la invención son útiles en composiciones anticongelantes acuosas a base de alcohol que generalmente se mantienen a un pH igual o superior a por lo menos 6, y preferiblemente cerca de 7 a 11. Los inhibidores de la corrosión de la invención son también útiles en los medios de transferencia más utilizados en las torres de refrigeración.

5 Los concentrados de anticongelante de la invención se preparan disolviendo primero en una mezcla de agua y alcohol (preferiblemente de etilenglicol en combinación con dietilenglicol) un ácido carboxílico monobásico alifático y un silicato soluble en agua, un organosiloxano, preferiblemente un fosfonato siloxano, o un sulfonato siloxano, y un molibdato, tungsteno o selenato de metal alcalino. Posteriormente, la composición se hace básica mediante la adición de hidróxido de sodio o de potasio. Cuando también se requiere la protección contra la corrosión del cobre y aleaciones que contengan cobre, además de aluminio en contacto con los concentrados de anticongelante acuosos de la invención, se añade generalmente un azol de metal alcalino tal como un mercaptobenzotiazol de potasio o tolitriazol de sodio como una solución acuosa al 50 por ciento. Opcionalmente se utiliza un agente antiespumante que puede ser un aducto de polioxietileno de baja formación de espuma de una base de polioxipropileno hidrófobo que tenga un peso molecular de alrededor de 1750, donde el contenido de oxitileno es de aproximadamente 10 por ciento en peso de la molécula. Se pueden utilizar los agentes activos surfactantes no iónicos de baja formación de espuma adicionales que se divulgan en las patentes US 3,340,309; 3,504,041; 3,770,701 y 2,425,755. Las descripciones de los agentes activos surfactantes no iónicos de baja formación de espuma de las patentes de EE.UU. mencionadas arriba se incorporan a la presente memoria como referencia. La composición concentrada de anticongelante resultante se puede diluir con agua según la práctica del estado de la técnica para producir un líquido anticongelante o medio de transferencia de calor que tenga el punto de congelación deseado. Como regla general, el concentrado de anticongelante utilizado para preparar el refrigerante puede ser diluido con aproximadamente 1 a 3 volúmenes de agua para llegar al líquido refrigerante que se hace circular en el sistema de refrigeración del motor o en una torre de refrigeración. Se pueden añadir cantidades más pequeñas o más grandes de agua según sea necesario para anular la congelación del refrigerante.

25 Con el fin de obtener la resistencia deseada a la erosión y corrosión por cavitación de las bombas de agua de aluminio en contacto con líquidos acuosos conteniendo un inhibidor de la corrosión de un metal con un copolímero de siloxano- silicato, es necesario establecer las cantidades requeridas de un molibdato, un tungstato o un selenato en las cantidades especificadas anteriormente.

30 La fórmula siguiente es un refrigerante a base de ácido carboxílico alifático monobásico utilizando nitrito para evitar la cavitación de las camisas de cilindros.

TABLA 1

35 *Composición A, A1 y A2 (fórmulas de refrigerante), en la que la composición A es una composición según la invención y las composiciones A1 y A2 son ejemplos no cubiertos por las reivindicaciones*

Composición A, A1 y A2 (fórmulas de refrigerante)					
COMPONENTES DE LA FORMULACIÓN (% en peso)	DE	LA	Composición A	Composición A1	Composición A2
Etilenglicol			Proporción	Proporción	Proporción
Nitratos solubles en agua			0,35	0,35	0
Nitritos solubles en agua			0,40	0,40	0
pH			8,5-9,0	8,5-9,0	8,5-9,0
50% de Na Mercaptobenzotiazol y/o 50% de Na tolitriazol (azoles) y/o benzotriazol			0,70	0,5	0,5
Molibdatos solubles en agua			0,4	0,2	0,2
Mezcla de silicatos			0,35	0	0
NaOH, 45% (cáustico a pH)			3,00	3,0	3,0
Polivinilpirrolidona, 15%			0,15	0	0
Ácido 2-etilhexanoico			3,00	3,0	3,0
Antiespumante			0,04	0,04	0,04

## ES 2 358 575 T3

Dado que los motores diesel tienen un sistema de refrigeración de gran tamaño, es una práctica común reinhibir el refrigerante en lugar de cambiarlo. En la tabla 2 se indica una fórmula de reinhibición, la Composición B, para usar con la Composición A anterior como sigue:

5

TABLA 2

10

Composición B (Fórmula de reinhibición) - que es un ejemplo no cubierto por las reivindicaciones.	
COMPONENTES DE LA FORMULACIÓN (% en peso)	Composición B
Agua destilada	
Etilenoglicol	86,0
NaNO <sub>2</sub>	5,0
50% de Na Mercaptobenzotiazol y/o 50% de Na tolitriazol (azoles) y/o benzotriazol	4,0
Mezcla de silicatos	4,0
Polivinilpirrolidona, 15%	1,0

15

20

25

30

El concentrado de reinhibición, Composición B, se añadiría con una proporción de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 50 partes del refrigerante de la Composición A diluido gastado.

Aunque la Composición B está formulada para usarla como una fórmula de reinhibición con la Composición A, la Composición B se puede utilizar también con otros refrigerantes.

35

TABLA 3

40

(Resultados de la prueba ASTM D2809)

Refrigerante	Clasificación 100 horas
A	8
aprobado	
A1	5
suspendido	
A2	8
aprobado	

45

50

55

Las pérdidas de peso en la tabla 3 se expresan en miligramos por cupón. Las ganancias de peso se registran como una pérdida de peso cero.

60

65

En la Tabla 1, la formulación "A" es la forma de realización preferida de la invención, se basa en la formulación de A2, las cuales pasan los requisitos de la prueba ASTM D2809, que es el método de prueba estándar para las características de corrosión y erosión por cavitación de las bombas de aluminio con refrigerantes de motores. La formulación A1, sin embargo, no pasa la prueba con una calificación de 5 en una escala del 1 al 10 siendo 10 el mejor y superándola con 8 o superior. La formulación A1 utiliza la formulación de bajo rendimiento A2 y añade nitrito y nitrato solamente. Estos componentes, que son necesarios para la formulación de un refrigerante adecuado para motor diesel, degradan la protección de la cavitación del aluminio. Con el fin de restablecer el equilibrio en la formulación, es necesario añadir silicato, siloxano, o un silicato estabilizado y aumentar la concentración de molibdato según lo dispuesto en la Composición A. Estos resultados son inesperados y sorprendentes por el hecho de que la adición de silicato, siloxano o silicato estabilizado es necesaria para restaurar las características de rendimiento óptimo de la fórmula.

## ES 2 358 575 T3

En la prueba ASTM D 1384, que es el método de prueba estándar para la prueba de corrosión para refrigerantes de motores en productos de cristal, las tres formulaciones superaron el buen rendimiento sugerido. Esto se muestra en la tabla 4.

TABLA 4

(Resultados de la prueba ASTM D1384, pérdida de peso)		
Muestra de prueba	A	A1
A2	Aprobado	Resultado
Cobre	1	42
10	Aprobado	
Estaño	0	46
30	Aprobado	
Latón	5	53
10	Aprobado	
Acero	0	00
10	Aprobado	
Hierro fundido	0	00
10	Aprobado	
Aluminio	0	40
30	Aprobado	

La prueba es un tipo de selección y está enfocada en la proporción de la formulación. Los resultados acentúan aún más el comportamiento de cavitación sorprendente e inesperado hallado en la prueba ASTM D2809.

### Referencias citadas en la descripción

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante se ha elaborado únicamente como ayuda para el lector. No forma parte del documento de Patente Europea. Aunque se ha puesto mucha atención en la compilación de las mismas no se puede evitar incurrir en errores u omisiones, declinando la OEP toda responsabilidad a este respecto.*

### Documentos de patente citados en la descripción

- US 4717495 A [0006]
- US 4548787 A [0006]
- US 4404113 A [0006]
- US 4440721 A [0007]
- US 4647392 A [0009]
- US 4946616 A [0009]
- US 4587028 A [0009]
- US 4382008 A [0009]
- US 5366651 A [0010]
- US 4354002 A [0042] [0059]
- US 4362644 A [0042] [0059]
- US 4370255 A [0042] [0059]
- US 3341469 A [0059]
- US 3337496 A [0059]
- US 3312622 A [0059]
- US 3198820 A [0059]
- US 3203969 A [0059]
- US 3248329 A [0059]

## ES 2 358 575 T3

• US 5269956 A [0014]

• US 4093641 A [0059]

• US 4402847 A [0014]

• US 3340309 A [0067]

5 • US 4725405 A [0014]

• US 3504041 A [0067]

• US 4728452 A [0014]

• US 3770701 A [0067]

10 • DE 1950676 [0014]

• US 2425755 A [0067]

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico que comprende:

- 5 a. una cantidad grande de un depresor del punto de congelación del alcohol líquido soluble en agua;
- b. de 0,1 a 10,0 por ciento en peso de un compuesto de ácido carboxílico monobásico o la sal de metal alcalino del mismo;
- 10 c. una sal de nitrato, que es por lo menos una seleccionada del grupo consistente en nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, nitrato de litio y combinaciones de los mismos en una cantidad de 0,01 a 10,0 por ciento en peso;
- 15 d. una sal de nitrito que es por lo menos una seleccionada del grupo consistente en nitrito de sodio, nitrito de potasio, nitrito de magnesio, nitrito de calcio, nitrito de litio y combinaciones de los mismos en una cantidad de 0,001 a 10,0 por ciento en peso;
- e. de 0,01 a 5,0 por ciento en peso de un compuesto de azol seleccionado del grupo consistente en tolitriazol, hidrocarbilo-triazol, benzotriazol, mercaptobenzotiazol, pirazoles, isooxazoles, isotiazoles, tiazoles, sales de tiadiazol, 1,2,3-benzotriazol, 1,2,3-toliltriazol, 2-mercaptobenzotiazol de sodio y combinaciones de los mismos; y
- 20 f. de 0,001 a cerca de 5,0 por ciento en peso de un compuesto de molibdato;
- 25 g. un copolímero de silicona-silicato en una cantidad de 0,01 a 10,0 por ciento en peso, y
- h. de 0,001 a 5,0 por ciento en peso de una polivinilpirrolidona.

30 2. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1, dicho compuesto de ácido carboxílico monobásico lineal comprendiendo un ácido monobásico alifático o la sal de metal alcalino del mismo.

35 3. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1, en la que dicho ácido monocarboxílico es seleccionado del grupo formado por ácido hexanoico, heptanoico, isoheptanoico, octanoico, 2-etilhexanoico, nonanoico, decanoico, undecanoico, dodecanoico, neodecanoico, y/o combinaciones de los mismos.

40 4. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1, en la que dicha cantidad grande de depresor del punto de congelación del alcohol líquido soluble en agua es seleccionado del grupo consistente en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico y alcohol isopropílico, y sus combinaciones.

45 5. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1, en la que dicho compuesto de molibdato es seleccionado del grupo consistente en molibdato de sodio, molibdato de potasio, molibdato de litio, molibdato de amonio, dimolibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, dihidrato de molibdato de sodio, trióxido de molibdeno, heteropolimolibdatos, dihidrato de sal disódica de ácido molibdico, molibdato de sodio  $2H_2O$ , trióxido de molibdeno, silicoheteropolimolibdatos y fosforoheteropolimolibdatos.

50 6. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1, en la que dicho compuesto azol está presente en una cantidad de entre 0,01 a 1,0 por ciento en peso.

7. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1, en la que dicho compuesto de molibdato está presente en una cantidad de entre 0,001 a 1,0 por ciento en peso.

55 8. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1, en la que se utiliza un hidróxido de metal alcalino o hidróxido de amonio para formar la sal monobásica de los grupos de ácido que consisten en ácido hexanoico, heptanoico, isoheptanoico, octanoico, 2-etilhexanoico, nonanoico, decanoico, undecanoico, dodecanoico, neodecanoico, y/o combinaciones de los mismos.

60 9. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1 incluyendo una cantidad de un antiespumante en una cantidad de entre 0,001 a 10,0 por ciento en peso.

10. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1 que incluye un colorante.

65 11. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1, que incluye un agente tampón comprendiendo un hidróxido de potasio a una concentración del 45 por ciento en un rango que va desde el 0,5 hasta el 10,0 por ciento en peso.

## ES 2 358 575 T3

12. Composición anticongelante a base de ácido monocarboxílico de la reivindicación 1 que incluye un agente biocida.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65