

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 245**

51 Int. Cl.:

C09K 5/20 (2006.01)

C09K 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06789708 .2**

96 Fecha de presentación: **14.08.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1928973**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Método para estabilizar un concentrado de refrigerante de motor y evitar la formación de sal de agua dura con la dilución**

30 Prioridad:
12.08.2005 US 707589 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.04.2012

73 Titular/es:
**Prestone Products Corporation
39 Old Ridgebury Road
Danbury, CT 06810-5109, US**

72 Inventor/es:
WOYCIESJES, Peter, M.

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 378 245 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para estabilizar un concentrado de refrigerante de motor y evitar la formación de sal de agua dura con la dilución

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se refiere a la estabilización de refrigerantes para motores de combustión interna. Más particularmente, la invención se refiere a la estabilización de concentrados de refrigerante de motor, y a la prevención de la formación de sal de agua dura al diluir el concentrado estabilizado de refrigerante de motor con agua dura.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Los sistemas de refrigeración de motores de automóviles contienen una variedad de metales, incluyendo cobre, aleación de soldadura, latón, acero, hierro colado, y aluminio. La posibilidad de ataque corrosivo en tales metales es elevada, debido a la presencia de diversos iones así como a las elevadas temperaturas, presiones y caudales encontrados en tales sistemas de refrigeración. La presencia de productos de corrosión en el sistema de refrigeración puede interferir con la transferencia de calor desde las cámaras de combustión del motor, y puede provocar subsiguientemente el sobrecalentamiento del motor y el fallo de los componentes del motor debido a las
15 temperaturas excesivas del metal.

Para evitar estos problemas, se ha empleado una variedad de composiciones orgánicas e inorgánicas como inhibidores de la corrosión en formulaciones de refrigerante de motor. Los ejemplos ilustrativos de inhibidores de la corrosión usados en formulaciones de refrigerante de motor incluyen silicatos, fosfatos, ácidos orgánicos y sus sales, compuestos de tipo azol, molibdeno, nitratos, nitritos o boratos, así como sus combinaciones.

- 20 Sin embargo, muchas formulaciones de refrigerante de motor experimentan una variedad de problemas atribuidos habitualmente a la presencia de inhibidores de la corrosión. A menudo, los refrigerantes se proporcionan en forma de concentrados que se deben de diluir con agua antes del uso en un sistema de refrigeración de motor de automóvil.

- 25 En algunos casos, los concentrados de refrigerante de motor muestran problemas de inestabilidad después del almacenamiento prolongado en un almacén o en un estante. Una manifestación habitual de la inestabilidad durante el almacenamiento en un concentrado de refrigerante es la aparición del inhibidor en forma de precipitados. Los inhibidores de la corrosión que ya no forman parte de un concentrado homogéneo de refrigerante no estarán disponibles en el refrigerante diluido. Un refrigerante diluido obtenido a partir de un concentrado inestable proporcionará de este modo un motor con una menor protección frente a la corrosión.

- 30 Otro problema encontrado con concentrados de refrigerante de motor implica el agua usada para la dilución. En muchas áreas, la única agua disponible para tal uso es agua dura, o agua que contiene niveles apreciables de sales disueltas. La dureza del agua es una función de la concentración de sales de calcio y de magnesio disueltas contenidas en el agua, y habitualmente se expresa en términos de una concentración (ppm) como Dureza Total de CaCO_3 . Agua dura, como se usa aquí, se refiere a agua que tiene más de 150 ppm de CaCO_3 de dureza total. En
35 muchos casos, el uso de agua dura para la dilución de concentrados de refrigerante da como resultado un refrigerante que tiene efectos adversos sobre el sistema de refrigeración global.

- Por ejemplo, el documento EP 0.245.557 B1 describe que el uso de agua dura para diluir formulaciones anticongelantes/refrigerantes que contienen inhibidores de la corrosión de tipo silicato y borato de metal alcalino provoca la formación de flóculos insolubles de silicato de metal alcalino-térreo que precipitan de la disolución de anticongelante-agua. Se afirma que los flóculos resultantes de silicato metálico son sales de silicato de calcio y/o de magnesio que afectan adversamente al sistema de refrigeración por varias razones. En primer lugar, puesto que los precipitados son flóculos de silicato de metal alcalino-térreo, se produce una eliminación rápida de silicato en la disolución; de este modo, se agotan las propiedades de la formulación inhibidoras de la corrosión. Además, los sólidos que precipitan pueden taponar eventualmente los pasajes del sistema de refrigeración del motor. En
45 segundo lugar, la formación de incrustación de agua dura es indeseable debido a que puede interferir con la transferencia de calor desde las cámaras de combustión del motor, y puede provocar subsiguientemente el sobrecalentamiento del motor y el fallo de los componentes del motor debido a temperaturas excesivas del metal. El documento EP 0.245.557 B1 describe el uso de composiciones de ácido fosfinopolicarboxílico/policarboxilato, o sus mezclas, como estabilizantes para prevenir la precipitación de inhibidores de la corrosión insolubles de tipo silicato y borato de metal alcalino-térreo, en el que dichas formulaciones se diluyen con agua dura.
50

Sin embargo, el documento EP 0.245.557 B1 está limitado a la prevención de sales de agua dura en refrigerantes que tienen sólo ciertos inhibidores de la corrosión.

El documento WO 99/61545 describe una disolución anticongelante/de refrigerante para inhibir la corrosión de metales e inhibir la incrustación de material, basado en 100 partes en peso de una disolución a base de glicol que

comprende un policarboxilato polimérico, una sal seleccionada del grupo que consiste en nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, nitrato de litio, y sus combinaciones, una sal adicional seleccionada del grupo que consiste en nitrito de sodio, nitrito de potasio, nitrito de magnesio, nitrito de calcio, nitrito de litio, y sus combinaciones, un compuesto azótico, un copolímero de silicato de silicona, un compuesto de fosfato, un compuesto de metal de transición y un compuesto glicólico. Esta disolución anticongelante/de refrigerante proporciona un efecto protector frente a la corrosión por cavitación de aluminio en líquidos acuosos, reduciendo la velocidad de corrosión, y es efectiva a concentraciones relativamente bajas y a intervalos variables de pH.

La patente US nº 5.454.967 describe mezclas de refrigerantes a base de glicol, que contienen fosfato, que son estables en agua dura y están libres de nitritos, silicatos, aminas y boratos, conteniendo dicha mezcla fosfato de amonio y/o de metal alcalino, benzoato de amonio o de metal alcalino, molibdato de amonio o de metal alcalino, nitrato de amonio o de metal alcalino, benzotriazol, tolitriazol, un compuesto de magnesio soluble en agua, un ácido carboxílico oligomérico o polimérico con un peso molecular de 1.000-100.000, agua y glicol. Estas mezclas proporcionan una excelente protección frente a la corrosión de alta temperatura para todos los materiales metálicos que aparecen en los sistemas de refrigeración, y no forman precipitado a temperaturas elevadas o durante el almacenamiento prolongado o al diluirlas con agua dura.

Además, ninguno de la técnica anterior ha resuelto simultáneamente los problemas duales de la estabilidad del concentrado de refrigerante durante el almacenamiento y de la formación de la formación de sal de agua dura al diluir el concentrado con agua dura.

En consecuencia, aún existe la necesidad de estabilizar concentrados de refrigerante para motores de combustión interna.

Más particularmente, todavía existe la necesidad de métodos y composiciones dirigidos a la prevención de la formación de sales de agua dura al diluir los concentrados de refrigerante de motor con agua dura.

Más particularmente, todavía existe la necesidad de métodos y composiciones dirigidos a la estabilización simultánea de concentrados de refrigerante y a la prevención de la formación de sal de agua dura al diluir un concentrado estabilizado de refrigerante de motor con agua dura.

SUMARIO DE LA INVENCION

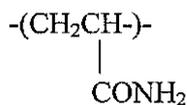
La invención proporciona concentrados de refrigerante estabilizados con un aditivo estabilizante particular. Se ha encontrado inesperadamente que los concentrados de refrigerante estabilizados con al menos uno de los estabilizantes identificados particularmente tienen un período de caducidad mejorado, particularmente con respecto al período de caducidad a temperaturas elevadas.

Además, se ha encontrado inesperadamente que los concentrados de refrigerante estabilizados particularmente se pueden diluir con agua dura para proporcionar un refrigerante que no forma sales de agua dura.

Se describe un concentrado de refrigerante que comprende uno o más inhibidores de la corrosión y al menos un estabilizante seleccionado del grupo que consiste en polímeros de poliacrilato de la fórmula:



en la que R₁ es H; R₄ es H, hidroxilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 carbonos; o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 carbonos; X es

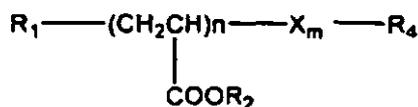


y R₂ es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, y la suma de m y n proporciona un peso equivalente medio numérico menor que 6500, en el que el concentrado de refrigerante comprende al menos 90% en peso de glicol, basado en el peso total del concentrado de refrigerante.

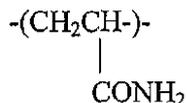
También se describe un método para prevenir la formación de sal de agua dura al diluir un concentrado de refrigerante con agua dura, que comprende diluir el concentrado descrito con agua dura para proporcionar un refrigerante final que comprende de 1 a menos de 90% en peso de agua.

También se describe un método para estabilizar un refrigerante que comprende un agente para rebajar el punto de

congelación, comprendiendo el método añadir a un refrigerante al menos un estabilizante seleccionado del grupo que consiste en polímeros de poliacrilato de la fórmula:

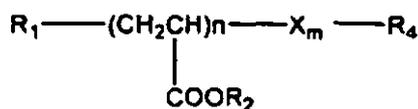


5 en la que R₁ es H; R₄ es H, hidroxilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 carbonos; o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 carbonos; X es

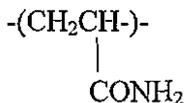


y R₂ es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, y la suma de m y n proporciona un peso equivalente medio numérico menor que 6500, y un peso molecular medio numérico menor que 6500.

10 Finalmente, se describe un método para estabilizar un concentrado de refrigerante de motor y prevenir la formación de sal de agua dura al diluir el concentrado de refrigerante con agua dura, que comprende añadir a un concentrado de refrigerante al menos un estabilizante de la fórmula:



en la que R₁ es H; R₄ es H, hidroxilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 carbonos; o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 carbonos; X es



15 y R₂ es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, y la suma de m y n proporciona un peso equivalente medio numérico menor que 6500, en el que el concentrado de refrigerante comprende al menos 90% en peso de glicol para proporcionar un concentrado estabilizado de refrigerante, y diluir el concentrado estabilizado de refrigerante con agua dura para proporcionar un refrigerante final que tiene una concentración inicial de precipitados insolubles de sal de agua dura menor que 50 ppm.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

25 Los concentrados de refrigerante descritos comprenden generalmente un agente para rebajar el punto de congelación en un intervalo de alrededor de 90% a 99% en peso; inhibidores de la corrosión del refrigerante; los estabilizantes descritos; y opcionalmente otros aditivos del refrigerante, tales como agentes antiespumantes, colorantes, dispersantes, agentes contra la incrustación, agentes humectantes, agentes tamponantes y de ajuste del pH.

El agente para rebajar el punto de congelación adecuado para uso incluye alcohol o mezclas de alcoholes, tales como alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, y sus mezclas. En una realización, el agente para rebajar el punto de congelación será alcohol polihidroxilado, especialmente una mezcla de alcoholes polihidroxilados.

30 Los ejemplos ilustrativos de agentes adecuados para rebajar el punto de congelación incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, furfuro, alcohol furfurílico, alcohol tetrahydrofurfurílico, alcohol furfurílico etoxilado, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, glicerol, glicerol-1,2-dimetiléter, glicerol-1,3-dimetiléter, monoetiléter de glicerol, sorbitol, 1,2,6-hexanotriol, trimetilolpropano, alcoxialcanoles tales como metoxietanol, y sus mezclas.

35 En una realización, el agente para rebajar el punto de congelación será al menos uno de etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, y combinaciones que comprenden uno o más de los anteriores. En una realización ejemplar, el agente para rebajar el punto de congelación comprenderá una combinación de uno o más de

etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propilenglicol y/o 1,2-propilenglicol.

En una realización, el agente para rebajar el punto de congelación está presente en la composición del concentrado de refrigerante en una cantidad de alrededor de 90% a alrededor de 99,9% (en peso). En otra realización, el agente para rebajar el punto de congelación está presente en el concentrado de refrigerante en una cantidad de alrededor de 91% a 98%. En una realización ejemplar, el agente para rebajar el punto de congelación está presente en el concentrado de refrigerante en una cantidad de 91% a alrededor de 95% en peso.

Tras la dilución del concentrado de refrigerante, el agente para rebajar el punto de congelación está presente en la composición de refrigerante resultante (también denominada aquí como un refrigerante diluido o refrigerante final) en una cantidad menor que 90% a alrededor de 10%, basado en el peso total de la composición de refrigerante. En otra realización, el agente para rebajar el punto de congelación está presente en la composición de refrigerante en una cantidad de alrededor de 70% a 30%, basado en el peso final de la composición de refrigerante. En una realización ejemplar, el agente para rebajar el punto de congelación está presente en la composición de refrigerante, es decir, un refrigerante diluido o final, en una cantidad de alrededor de 60% a 40% en peso, basado en el peso final de la composición de refrigerante.

Los refrigerantes pueden diferir en el tipo o tipos de inhibidores de la corrosión añadidos a ellos. Los refrigerantes convencionales pueden estar basados en silicato o silicatos como un inhibidor de la corrosión primaria. Los refrigerantes de vida prolongada pueden incluir ácido o ácidos orgánicos como un inhibidor de la corrosión primario. Los refrigerantes híbridos se pueden basar en una combinación de componentes de anticongelantes/refrigerantes convencionales y/o de vida prolongada. En una realización, los inhibidores de la corrosión útiles en los concentrados de refrigerante y composiciones de refrigerante descritos incluyen aquellos inhibidores de la corrosión conocidos como útiles, y sus combinaciones. Los ejemplos ilustrativos de inhibidores adecuados de la corrosión incluyen generalmente ácidos orgánicos tales como ácidos dicarboxílicos, carboxilatos, y sus sales; compuestos de tipo azol tales como triazoles y tiazoles; y silicatos, fosfatos, nitratos, nitritos, boratos, benzoatos, molibdatos, sus sales de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos, así como combinaciones de dos o más de los anteriores.

En una realización, los inhibidores de la corrosión empleados en los refrigerantes y composiciones descritos comprenderán al menos uno de silicatos, fosfatos, las sales de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos de los mismos, y combinaciones de dos o más de los anteriores; así como uno o más inhibidores de la corrosión adicionales seleccionados del grupo que consiste en ácidos orgánicos tales como ácidos dicarboxílicos, carboxilatos, y sus sales; compuestos de tipo azol tales como triazoles y tiazoles; nitratos; nitritos; boratos; benzoatos; molibdatos; o sales de metales alcalinos o metales alcalino-térreos de los mismos; y combinaciones de dos o más de los inhibidores de la corrosión adicionales anteriores.

En una realización ejemplar, los inhibidores de la corrosión empleados en los refrigerantes y composiciones descritos comprenderán una combinación de (i) y (ii), en los que (i) es uno o más silicatos o las sales de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos de uno o más silicatos, y (ii) es uno o más fosfatos o las sales de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos de uno o más compuestos de fosfato; así como uno o más inhibidores de la corrosión adicionales seleccionados del grupo que consiste en ácidos orgánicos tales como ácidos dicarboxílicos, carboxilatos, y sus sales; compuestos de tipo azol tales como triazoles y tiazoles; nitratos; nitritos; boratos; benzoatos; molibdatos; o sus sales de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos; y combinaciones de dos o más de los inhibidores de la corrosión adicionales anteriores.

En una realización especialmente ejemplar, los inhibidores de la corrosión empleados en los refrigerantes y composiciones descritos comprenderán al menos un fosfato o las sales de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos del mismo; así como uno o más inhibidores de la corrosión adicionales seleccionados del grupo que consiste en ácidos orgánicos tales como ácidos dicarboxílicos, carboxilatos, y sus sales; compuestos de tipo azol tales como triazoles y tiazoles; nitratos; nitritos; boratos; benzoatos; molibdatos; o sus sales de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos; y combinaciones de dos o más de los inhibidores de la corrosión adicionales anteriores.

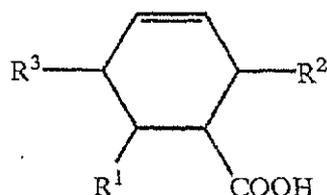
Los ejemplos no limitantes de ácidos orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácidos mono- y/o dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, tales como ácido 2-etilhexanoico, ácidos benzoicos, ácido t-butilbenzoico, ácidos sebácicos, ácidos nonanoicos, ácidos dodecanoicos, ácidos neodecanoicos, y sus mezclas.

Los carboxilatos adecuados incluyen ácidos mono-, di- y tricarboxílicos alifáticos y aromáticos, saturados e insaturados, y sus sales e isómeros, y cualquier mezcla de los mismos. Particularmente, los carboxilatos adecuados incluyen ácidos mono- o dicarboxílicos de C₄ a C₁₂, tales como ácido 2-etilhexanoico, ácido neodecanoico, ácido benzoico, ácido t-butilbenzoico, ácido dodecanodioico, y ácido sebácico, o las sales de metales alcalinos y metales alcalino-térreos, de amonio y de amina, o isómeros y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, en una realización, los ejemplos ilustrativos de ácidos orgánicos adecuados son ácidos tales como ácido 2-etilhexanoico ("2-EHA") o ácido neo-octanoico, o isómeros y/o sales de los mismos, y ácido neodecanoico, o isómeros y/o sales del mismo. En cuanto al ácido neodecanoico, 2-EHA y ácido neo-octanoico son más baratos que el ácido sebácico y más fácilmente disponibles (2-EHA se puede obtener de, por ejemplo, ALLCHEM Industries, Inc.,

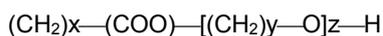
ASHLAND Chemical Co., BASF Corp., Brook-Chem Inc., EASTMAN Chemical Group and Dow Chemical Corp.; el ácido neo-octanoico está disponible de, por ejemplo, Exxon Chemical Company). También, estos ácidos monocarboxílicos están disponibles como líquidos en vez de como sólidos (como lo está el ácido sebácico), y como tal se usan más fácilmente para preparar inhibidores de la corrosión a escala comercial.

5 En otra realización, un ácido orgánico ilustrativo es un componente de ácido ciclohexenoico que tiene la estructura:



10 en la que cada uno de R^1 , R^2 y R^3 se selecciona, independientemente, del grupo que consiste en H, OH, COOH, grupos alquilo de C_1 - C_{10} , ésteres glicólicos, o sus combinaciones. Cuando los sustituyentes comprenden un grupo alquilo de C_1 - C_{10} , los grupos alquilo más preferidos tienen hasta seis átomos de carbono debido a que se cree que tales grupos dan como resultado ácidos ciclohexenoicos que tienen una miscibilidad mejorada en la composición anticongelante.

Para el componente de ácido ciclohexenoico, R^1 es preferiblemente H o COOH (siendo más preferido COOH), R^3 comprende preferiblemente un grupo alquilo de C_1 - C_{10} , y R^2 tiene preferiblemente la estructura:



15 en la que:

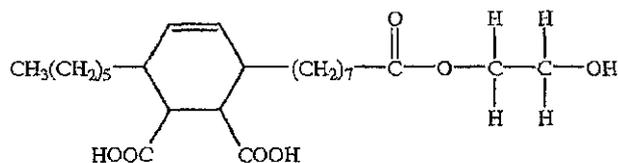
x es de 0 a 10;

y es de 1 a 5; y

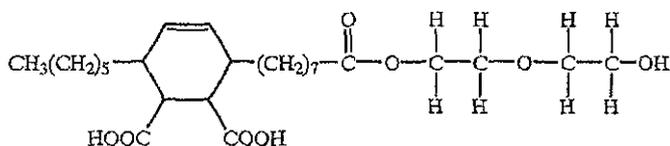
z es de 0 a 5.

20 Preferiblemente, z es 0-2, más preferiblemente z es 1 ó 2, incluso más preferiblemente z es 2. Los ejemplos de ácidos ciclohexenoicos útiles incluyen:

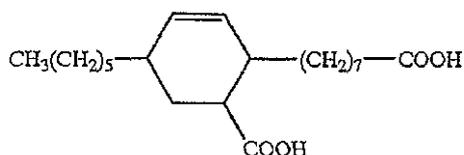
(1a)



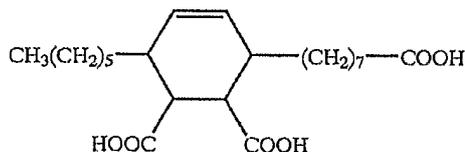
(1b)



(1c)



(1d)



Los componentes ácidos de los inhibidores de la corrosión de esta invención pueden estar como alternativa en forma de una sal de metal alcalino, sal de amonio o sal de amina. Las sales preferidas son las sales de metal alcalino, y las más preferidas son las sales de sodio o potasio de los ácidos monocarboxílicos.

5 En una realización, los concentrados de refrigerante y las composiciones de refrigerante descritos comprenden compuestos que contienen como grupo funcional activo un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, en los que el anillo heterocíclico contiene al menos un átomo de nitrógeno, por ejemplo un compuesto azólico. Particularmente, como inhibidores de la corrosión se pueden usar benzotriazol, toliitriazol, metilbenzotriazol (por ejemplo, 4-
10 metilbenzotriazol y 5-metilbenzotriazol), butilbenzotriazol, y otros alquilbenzotriazoles (por ejemplo, el grupo alquilo contiene de 2 a 20 átomos de carbono), mercaptobenzotriazol, tiazol y otros tiazoles sustituidos, imidazol, bencimidazol, y otros imidazoles sustituidos, indazol e indazoles sustituidos, tetrazol y tetrazoles sustituidos, y sus mezclas.

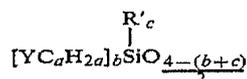
El compuesto o mezcla azólica puede estar presente en los concentrados de refrigerante en una cantidad de alrededor de 1 ppm a alrededor de 8000 ppm, mientras que en una realización ejemplar estarán presentes en una
15 cantidad de alrededor de 10 ppm a alrededor de 5000 ppm.

Un ejemplo ilustrativo de un inhibidor adecuado de la corrosión a base de silicato es un copolímero de organosiloxano/silicato, presente en una cantidad de 0,01 por ciento a 10 por ciento en peso basado en el peso del concentrado de refrigerante, y que consiste esencialmente en:

(1) de 0,1 a 99,9 partes en peso de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en (a) grupos siloxánicos representados por la fórmula:

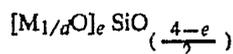


en la que R es un miembro seleccionado del grupo que consiste en los grupos metilo, etilo, propilo, fenilo y vinilo, y (b) grupos siloxánicos representados por la fórmula:



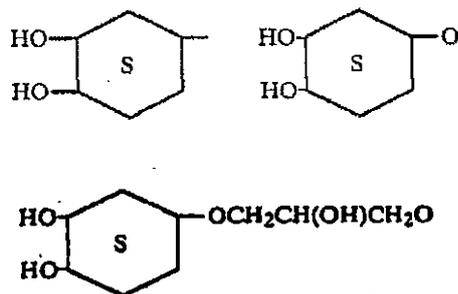
25 en la que Y es un miembro seleccionado de los grupos que consisten en grupos que contienen halógeno, grupos que contienen ciano, grupos que contienen arilo, grupos que contienen amino, grupos que contienen glicidoxi, grupos que contienen ésteres carboxi, grupos que contienen glicidoxi, grupos que contienen mercapto, grupos que contienen hidroxilo y polihidroxilo, y sus mezclas, a es un número entero que tiene un valor de al menos 1, el grupo representado por Y está separado del átomo de silicio mediante al menos dos átomos de carbono sucesivos, b es un
30 número entero que tiene un valor de 1 a 3 inclusive, R' es un grupo hidrocarbonado monovalente, c es un número entero que tiene un valor de 0 a 2 inclusive, (b + c) tiene un valor de 1 a 3 inclusive; y

(2) de 0,1 a 99,9 partes en peso de al menos un grupo silicato representado por la fórmula:



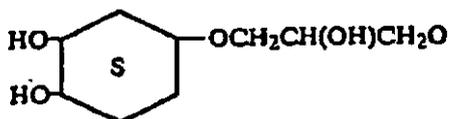
35 en la que M es un catión que forma un silicato soluble en agua, d es la valencia del catión representado por M y tiene un valor de al menos 1, y e tiene un valor de 1 a 3 inclusive, basándose dichas partes en peso de dichos grupos en el copolímero en 100 partes en peso del copolímero, conteniendo adicionalmente la mejora que comprende dicha composición al menos una sal de nitrato, en ausencia de nitrato, en una cantidad suficiente para proporcionar una protección del aluminio frente a la corrosión.

Los sustituyentes "Y" típicos incluirían, por ejemplo, CF₃, CN, NH₂, Cl, COOH, SH, CH₂(O)CHCH₂(O),
40 NH₂CH₂CH₂NH, CH₃OOC, CH₃COO, (CH₂CH₂O)_n, CH₃OOCCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH, hidratos de carbono, CH₂(OH)CH(OH), CH₂(OH)CH(OH)CH₂,



5 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$, $\text{R}''(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{O}$ y $\text{R}''(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$, en los que R'' es un miembro seleccionado del grupo que consiste en el hidrocarburo monovalente y el átomo de hidrógeno, y n y m son números enteros que tienen un valor de 0 a 20 inclusive.

En otro aspecto de la invención, la composición de copolímero de organosiloxano/silicato descrita anteriormente contiene adicionalmente de 0,1 a 99,8 partes en peso de al menos un grupo siloxánico seleccionado del grupo que consiste en los grupos representados por la fórmula:



10 en la que R''' es un grupo hidrocarbonado monovalente distinto de los grupos metilo, etilo, propilo, fenilo y vinilo, y R' tiene el significado definido anteriormente, basándose dichas partes en peso de dichos grupos en el copolímero en 100 partes en peso del copolímero.

15 Los ejemplos ilustrativos de compuestos de fosfato adecuados incluyen aquellos conocidos habitualmente en la técnica, tales como ácido fosfórico y las sales neutralizadas del mismo. En una realización, el compuesto de fosfato comprenderá una sal de metal alcalino-térreo o una sal de metal alcalino de ácido fosfórico. En una realización ejemplar, el compuesto de fosfato será fosfato de sodio o fosfato de potasio. Se apreciará que tales compuestos de fosfato se pueden añadir al concentrado de refrigerante o a la composición de refrigerante directamente en forma salina, o preparados in situ vía la adición de la forma ácida, es decir, ácido fosfórico, y un neutralizante apropiado tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico. En una realización especialmente ejemplar, los inhibidores de la corrosión empleados comprenderán compuestos de fosfato que son sales de metales alcalino-térreos preparadas in situ en el concentrado de refrigerante o en la composición de refrigerante.

25 En una realización, los concentrados de refrigerante y las composiciones de refrigerante descritos comprenden benzoatos como inhibidores de la corrosión. Los ejemplos adecuados de benzoatos para uso como inhibidores de la corrosión incluyen, pero no se limitan a, benzoatos de metales alcalino-térreos, tales como benzoato de sodio y benzoato de potasio, benzoato de amonio, benzoatos de aminas (por ejemplo benzoato de dietilamina), benzoatos de aminas cicloalifáticas (por ejemplo benzoato de ciclohexilamina), y benzoato de alcanolaminas (por ejemplo benzoato de trietanolamina). En una realización, los inhibidores de la corrosión comprenderán benzoatos seleccionados del grupo que consiste en benzoato de sodio, benzoato de potasio, y sus mezclas.

30 En una realización, los inhibidores de la corrosión empleados en los refrigerantes y composiciones descritos comprenderán al menos uno de silicatos, fosfatos, las sales de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos de los mismos, y combinaciones de dos o más de los anteriores. En una realización, los silicatos pueden estar presentes en una cantidad de 0,05 a 0,8% en peso, basado en el peso total del concentrado de refrigerante, mientras que en otra realización estarán presentes en una cantidad de 0,1 a 0,5% en peso, basado en el peso total del concentrado de refrigerante. En una realización, los fosfatos pueden estar presentes en una cantidad de 0,1 a 1,2% en peso, basado en el peso total del concentrado de refrigerante, mientras que en otra realización estarán presentes en una cantidad de 0,3 a 0,7% en peso, basado en el peso total del concentrado de refrigerante.

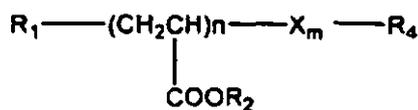
40 En una realización, la cantidad total de todos los inhibidores de la corrosión presentes en un concentrado de refrigerante será de alrededor de 0,1 a alrededor de 10% en peso, basado en el peso total del concentrado de refrigerante. En otra realización, la cantidad total de inhibidores de la corrosión presentes será de alrededor de 1 a alrededor de 8% en peso, basado en el peso total del concentrado de refrigerante. En una realización ejemplar, la cantidad total de inhibidores de la corrosión presentes será de alrededor de 2 a alrededor de 4% en peso, basado en el peso total del concentrado de refrigerante.

Los concentrados de refrigerante y composiciones de refrigerante descritos comprenden al menos un estabilizante seleccionado del grupo que consiste en polímeros de poliácido con grupos funcionales ácidos o grupos funcionales iónicos. La expresión "polímeros de poliácido", como se usa aquí, se refiere tanto a homopolímeros como a copolímeros, que resultan de la polimerización mediante radicales libres de monómeros de ácido acrílico y/o de ácido (met)acrílico. En el caso de copolímeros, los monómeros de ácido acrílico y/o ácido (met)acrílico se pueden copolimerizar con otros monómeros insaturados, incluyendo ésteres alquílicos o ésteres alquílicos sustituidos con hidroxilo.

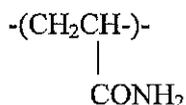
Los estabilizantes o agentes estabilizantes usados aquí comprenderán grupos ácidos o los grupos de sales neutralizadas de los mismos, es decir, grupos iónicos. En una realización ejemplar, los agentes estabilizantes usados aquí comprenderán grupos iónicos. Si se usan agentes estabilizantes funcionalizados con ácido, se usará una cantidad apropiada de agente neutralizante para neutralizar al menos 90% de los grupos ácidos presentes, es decir, para convertir los grupos ácidos en grupos de sal. En otra realización, se usará una cantidad apropiada de agente neutralizante para neutralizar sustancialmente todos los grupos ácidos presentes en el agente estabilizante. En una realización ejemplar, la forma funcionalizada del agente estabilizante es una sal neutralizada, tanto si se añade como si está presente en el concentrado después de la adición de un agente neutralizante.

En una realización, los agentes estabilizantes usados comprenderán grupos iónicos que comprenden metales alcalinos o metales alcalino-térreos. En una realización, el agente estabilizante comprenderá metales alcalinos. En una realización ejemplar, el agente estabilizante comprenderá polímeros de sodio del poliácido acrílico, es decir, polímeros del poliácido acrílico en los que los grupos ácidos sean neutralizados con un material tal como hidróxido de sodio para proporcionar sales sódicas.

Según la invención, el agente estabilizante tendrá la fórmula:



en la que R₁ es H; R₄ es hidrógeno, hidroxilo, un grupo alquilo de 1 a 4 carbonos, o un grupo alcoxi que tiene 1 a 3 carbonos; X es



y R₂ es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, y la suma de m y n proporciona un peso equivalente medio numérico menor que 6500.

Los ejemplos ilustrativos del grupo R₄ incluyen hidrógeno; hidroxilo; grupos alquilo, especialmente aquellos que tienen de 1 a 4 carbonos; y grupos alcoxi, especialmente aquellos que tienen de 1 a 3 carbonos. En una realización, R₄ será hidrógeno o un grupo hidroxilo. En una realización ejemplar, R₄ será hidrógeno o un grupo hidroxilo.

Como se indica anteriormente, mientras que R₂ puede ser hidrógeno, en una realización ejemplar, R₂ será un metal alcalino-térreo o un metal alcalino. En una realización especialmente ejemplar, R₂ será un metal alcalino-térreo, tal como potasio o sodio.

Los agentes estabilizantes adecuados para uso aquí también se pueden caracterizar por un peso molecular medio numérico menor que 6500. En otra realización, los agentes estabilizantes adecuados para uso aquí tendrán un peso molecular medio numérico de alrededor de 1000 a alrededor de 4500. En una realización ejemplar, los agentes estabilizantes adecuados para uso aquí tendrán un peso molecular medio numérico de alrededor de 2000 a alrededor de 3400.

En general, los agentes estabilizantes se pueden usar como disoluciones al 30 a 50% en agua. Las disoluciones de 30% en peso a 50% en peso de agentes estabilizantes adecuados empleadas tendrán generalmente pHs de 1,5 a 3,5. En una realización ejemplar, una disolución de 30% en peso a 50% en peso de agente estabilizante adecuado empleada en los métodos descritos tendrá un pH de 2,0 a 3,3. Se apreciará que, en una realización ejemplar, como se explica más abajo, las formas ácidas de los agentes estabilizantes se neutralizarán in situ para proporcionar la sal de metal alcalino-térreo o la sal de metal alcalino de las mismas.

Los ejemplos comercialmente disponibles de agentes estabilizantes adecuados incluyen AR-257, AR-900, AR-900A, AR-921A, y AR-335 de ALCO Chemical de Chattanooga TN y Mayoquest 1500 o Mayoquest 1860 de Vulcan Chemical. En una realización ejemplar, los concentrados de refrigerante y composiciones de refrigerante descritos

comprenderán AR-335.

5 En una realización, los concentrados de refrigerante descritos comprenderán generalmente de 0,01 a 1,00% en peso de agente estabilizante, basado en el peso total del concentrado de refrigerante. En otra realización, los concentrados de refrigerante descritos comprenderán de 0,01 a 0,50% en peso de agente estabilizante, basado en el peso total del concentrado de refrigerante. En una realización ejemplar, los concentrados de refrigerante descritos comprenderán de 0,05 a 0,20% en peso de agente estabilizante, basado en el peso total del concentrado de refrigerante.

10 En una realización, las composiciones de refrigerante descritas (es decir, el concentrado más suficiente agua para la dilución, como se explica más abajo) comprenderán generalmente de 0,005 a 0,50% en peso de agente estabilizante, basado en el peso total de la composición de refrigerante. En otra realización, las composiciones de refrigerante descritas comprenderán de 0,005 a 0,25% en peso de agente estabilizante, basado en el peso total de la composición de refrigerante. En una realización ejemplar, las composiciones de refrigerante descritas comprenderán de 0,025 a 0,10% en peso de agente estabilizante, basado en el peso total de la composición de refrigerante.

15 Los concentrados descritos se pueden diluir con agua para proporcionar refrigerantes. Es un aspecto del método descrito el hecho de que el agua usada para la dilución no necesita ser agua desionizada o agua ablandada. De este modo, en una realización, el agua usada para dilución es agua dura. Agua dura, como se usa aquí, se refiere a agua que tiene más de 150 ppm de CaCO_3 de dureza total.

20 El agua está presente en las composiciones de refrigerante descritas, es decir, un refrigerante diluido o final, en una cantidad de alrededor de 1% a alrededor de 90% en peso en una realización, mientras que en otra realización el agua estará presente en una cantidad de alrededor de 30% a 70%, todas basadas en el peso total de la composición de refrigerante. En una realización ejemplar, el agua estará presente en los refrigerantes descritos en una cantidad de alrededor de 40% a alrededor de 60% en peso, basado en el peso total de la composición de refrigerante.

25 Se apreciará que el método descrito es ventajoso debido a que el concentrado estabilizante de refrigerante se puede diluir con agua dura para proporcionar un refrigerante final que tiene una concentración inicial de precipitados insolubles de sal de agua dura que es menor que la que se observaría sin el uso de los agentes estabilizantes y concentrados estabilizados descritos. En una realización, el método descrito comprende diluir el concentrado estabilizante de refrigerante con agua dura para proporcionar un refrigerante final que tiene una concentración inicial de precipitados insolubles de sal de agua dura menor que 50 ppm. "Concentración inicial de precipitados insolubles de sal de agua dura", como se usa aquí, se refiere a la cantidad de precipitado insoluble de sal de agua dura formado en una a dos horas de la adición de agua dura. En esta realización, agua dura se refiere a agua que tiene de 150 a 500 ppm de CaCO_3 de dureza total, y una cantidad de agente estabilizante en los intervalos explicados anteriormente. Sin embargo, se apreciará que el agua dura con una dureza mayor que 500 ppm de CaCO_3 de dureza total se puede usar con cantidades crecientes de los agentes estabilizantes descritos anteriormente.

35 Como se explica anteriormente, la composición de refrigerante final comprenderá generalmente un tampón o agente neutralizante suficiente para proporcionar un pH final de 7,0 a 11,0. En una realización, el tampón o agente neutralizante se añadirá en una cantidad suficiente para proporcionar un pH final de 7,0 a 10,0. En una realización, el tampón o agente neutralizante se añadirá en una cantidad suficiente para proporcionar un pH final de 8,0 a 10,0. Los ejemplos ilustrativos de tampones y/o agentes neutralizantes habituales son hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

45 Otros aditivos opcionales que pueden estar presentes en anticongelantes/refrigerantes comerciales incluyen, pero no se limitan a: agentes humectantes y tensioactivos, tales como, por ejemplo, tensioactivos iónicos y/o no iónicos, tales como los aductos poli(oxialquilénicos) de alcoholes grasos, desespumantes y/o lubricantes, tales como polisiloxanos y polioxialquilenglicoles; y otros ingredientes adecuados para anticongelantes/refrigerantes que no afecten adversamente a las características anticongelantes/refrigerantes buscadas para ser logradas por el usuario final del anticongelante/refrigerante.

En el ejemplo a continuación se describen datos experimentales que muestran los beneficios de usar la actual invención.

EJEMPLO 1

50 Parte A – Ensayo contra la formación de incrustación:

A fin de estudiar la capacidad de los aditivos para funcionar como un agente contra la incrustación, se hubo de desarrollar un método de ensayo para determinar su efectividad para detener la formación de incrustación en presencia de agua dura. Se decidió ensayar estos materiales como agente contra la incrustación mediante un ensayo de compatibilidad modificado, esquematizado en la Sección 4.10 de la especificación GM6227M de General

Motors.

La Sección 4.10 de GM6227M establece que las muestras del concentrado de refrigerante no mostrarán separación o precipitación cuando se diluyen con un agua dura sintética y se ensayan según lo siguiente: prepárese el agua dura añadiendo 0,275 g de CaCl_2 a 1 l del agua sintética (descrita en ASTM D1384; mézclense 100 ml del concentrado de refrigerante más 100 ml del agua sintética (temperatura ambiente) en un vaso de precipitados de 250 ml, y déjese reposar en la oscuridad 24 h; obténgase una segunda mezcla como antes, caliéntese hasta 82°C, y permítase enfriar hasta la temperatura ambiente y déjese reposar en la oscuridad 24 h. Se permite una leve turbidez; pero la formación de un precipitado se considera suficiente para interferir con el almacenamiento en masa y uso de las mezclas.

En los ensayos modificados, el nivel de dureza total usado fue dos veces el nivel dado en el método de ensayo de GM 6277M, a fin de alcanzar el peor de los casos.

Los resultados del ensayo de GM modificado, a temperatura ambiente, muestran que el control, Refrigerante A, da un precipitado. El Refrigerante A es un refrigerante norteamericano convencional que comprende inhibidores de la corrosión tanto de tipo silicato como de tipo fosfato, así como inhibidores de la corrosión adicionales a base de ácidos inorgánicos.

Volviendo a las dos últimas columnas de la Tabla 1, se puede observar que Alcosperse 124, Alcosperse 125, Alcosperse 725, Aquatreat AR-241, Versa TL-4, Versa TL-77 y Mayoquest C-100 dan resultados similares. Estos fluidos no se ensayaron posteriormente por el ensayo de GM modificado a la mayor temperatura, 82°C. Narlex LD29, Narlex LD41, Alcosperse 149, Alcosperse 177, Alcosperse 408, Alcosperse 602-N, Aquatreat AR-4, Aquatreat AR-545, Aquatreat AR-550, Aquatreat AR-900-A, Aquatreat AR-921-A, Aquatreat AR-980, Mayoquest 1320 y Mayoquest 2100 no mostraron signos de precipitado, pero el fluido se puso turbio muy levemente en comparación con la disolución original. Narlex LD30, Alcosperse 240, Alcosperse 420, Aquatreat AR-257, Aquatreat AR-335, Aquatreat AR-546 y Mayoquest 1500 no mostraron cambio y ningún signo de precipitado o turbidez.

Todos los materiales que no mostraron signos de precipitado se ensayaron entonces a 82°C. El único material que se comportó similar al control fue Mayoquest 2100. Sin embargo, Mayoquest 1500 mostró signos de gran precipitado después de 5 días. Los resultados del ensayo de GM modificado se muestran más abajo en las dos últimas columnas de la Tabla 1.

Parte B – Estabilidad general

El efecto, si lo hay, de estos materiales sobre la estabilidad general del concentrado de anticongelante, y su compatibilidad global (a largo plazo) y solubilidad, se evaluó según lo siguiente. Los agentes estabilizantes se añadieron todos al anticongelante de control al nivel de (0,1% en peso) para determinar la estabilidad a largo plazo. Los resultados se exponen en la Tabla 2, que proporciona los resultados de estabilidad durante un almacenamiento de 4 meses para diversos aditivos con el anticongelante de control a tres temperaturas diferentes (temperatura ambiente = RT, 54,4°C (130°F), y 100°C).

Como control, se usó nuevamente el Refrigerante A. A temperatura ambiente, todos los materiales ensayados mostraron la misma estabilidad que el control. Todos siguieron siendo homogéneos (sin separación o decoloración).

Después de 3 meses a 54,4°C (130°F), el control mostró muy poco precipitado blanco en la parte inferior de la muestra. Todas las muestras que contienen los diversos aditivos fueron estables, sin mostrar signos de precipitación, separación o decoloración después de 4 meses.

A 100°C, el control mostró un gran precipitado después de 24 horas. Muchas de las muestras que contienen los aditivos mostraron un comportamiento similar.

Alcosperse 149, Mayoquest 1320 y Mayoquest 2100 no formaron precipitados hasta las 48 horas.

Alcosperse 420, Aquatreat AR-257, Aquatreat AR-335, Aquatreat AR-900-A, Aquatreat AR-921-A, Mayoquest 1500 y Mayoquest 1860 no comenzaron a mostrar ningún signo de precipitación hasta 5 días o más (véase la tabla para detalles sobre cada material). En algunos casos, no se observó una mayor cantidad de precipitado hasta 9 días. Mayoquest 1860 cambió de color (a un marrón claro después de 12 días), y se formó un precipitado después de 21 días. Alcosperse 420 no cambió después de 5 días. Mayoquest 1500 no mostró signos de precipitación a lo largo del ensayo de 4 meses.

Los resultados del ensayo muestran que alguno de estos aditivos tuvieron la capacidad única de hacer que el paquete de inhibidores estabilizantes en el concentrado de anticongelante no precipitase a la temperatura evaluada. La precipitación del paquete de inhibidores ha planteado un problema para el concentrado de anticongelante cuando se almacena en una bodega en los meses calurosos de verano y en otras situaciones de almacenamiento a largo plazo. Una vez que los inhibidores se separan, algunas veces es difícil de devolverlos a la disolución. Cualquier

separación de los inhibidores da como resultado una menor cantidad de inhibidores activos en el anticongelante, y puede desestabilizar todo el paquete de inhibidores.

La adición de estos materiales estabilizantes proporciona una manera para prevenir que ocurra esto, y asegurar que la concentración correcta de un paquete de inhibidor estable esté disponible cuando el refrigerante se diluye para uso.

5

Parte C – Resultados de ensayos adicionales:

A fin de evaluar el efecto que estos materiales pueden tener sobre otros requisitos de comportamiento del refrigerante de motor, se ensayaron varios de los candidatos en ensayos de corrosión (ensayos ASTM) desarrollados por la industria de automoción. Los resultados del ensayo también se exponen en la porción inferior de la Tabla 2. Los resultados muestran que los aditivos no afectan adversamente el comportamiento del anticongelante según se compara con el control, Refrigerante A.

10

Además del ensayo de ASTM, se llevaron a cabo en una unidad de ensayo de MTU-HSSD algunos ensayos propios de algunas fórmulas candidatas. Este ensayo determina la capacidad de los aditivos para prevenir la formación de incrustación en la unidad de ensayo. Los resultados obtenidos de la unidad hasta la fecha también se exponen en la parte inferior de la Tabla 2.

15

TABLA 1
ENSAYOS DE ADITIVOS CONTRA LA INCRUSTACIÓN
RESULTADOS DE 4 MESES

Agente estabilizante añadido a Refrigerante A	Estabilidad a RT*	Estabilidad a 54,4°C (130°F)*	Estabilidad a 100°C	H2O dura de GM a RT	H2O dura de GM a 82°C
Control – Sin agente estabilizante	bien a las 16 semanas	leve ppt imperceptible (7 semanas)	ppt (24h)	ppt	ppt mod
Narlex LD29	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	leve turb	muy leve ppt
Narlex LD30	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	transp.	muy leve ppt
Narlex LD41	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	leve turb.	muy leve ppt
Alcosperse 124	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	ppt	
Alcosperse 125	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	leve turb.	muy leve ppt
Alcosperse 149	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (48h)	leve turb.	
Alcosperse 177	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	leve turb.	muy muy leve ppt, leve turb.
Alcosperse 240	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	transp.	muy muy leve ppt, transparente
Alcosperse 408	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	leve turb.	muy leve ppt
Alcosperse 420	bien a las 16 semanas	bien a las 16 semanas	hilachas (5 días)	transp.	muy muy leve ppt, leve turb.
Alcosperse 602-N	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	leve turb.	muy muy leve ppt, transparente

ES 2 378 245 T3

Agente estabilizante añadido a Refrigerante A	Estabilidad a RT*	Estabilidad a 54,4°C (130°F)*	Estabilidad a 100°C	H2O dura de GM a RT	H2O dura de GM a 82°C
Alcosperse 725	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	ppt	
Aquatreat AR-4	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	leve turb.	muy leve ppt
Aquatreat AR-241	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	ppt	
Aquatreat AR-257	bien a las 16 semanas	bien a las 16 semanas	hilachas (5 días)/ppt (9 días)	transp.	muy leve ppt
Aquatreat AR-335	bien a las 16 semanas	bien a las 16 semanas	hilachas (5 días)/ppt (12 días)	transp.	muy muy leve ppt, transparente
Aquatreat AR-545	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	leve turb.	muy leve ppt
Aquatreat AR-546	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	transp.	muy leve ppt
Aquatreat AR-550	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	leve turb.	muy muy leve ppt, transparente
Aquatreat AR-900-A	bien a las 16 semanas	bien a las 16 semanas	hilachas (5 días)/ppt (9 días)	leve turb.	muy muy leve ppt, transparente
Aquatreat AR-921-A	bien a las 16 semanas	bien a las 16 semanas	hilachas (5 días)/ppt (9 días)	leve turb.	muy muy leve ppt, transparente
Aquatreat AR-980	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	leve turb.	muy leve ppt
Versa TL-4	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	ppt	
Versa TL-77	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	ppt	
Mayoquest C-100	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (24h)	ppt	
Mayoquest 1320	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (48h)	leve turb.	muy muy leve ppt, leve turb.
Mayoquest 1500	bien a las 16 semanas	bien a las 16 semanas		transp.	muy leve ppt / ppt importante
Mayoquest 1860	bien a las 16 semanas	bien a las 16 semanas	cambio de color (12 días)		muy muy leve ppt, transparente
Mayoquest 2100	bien a las 8 semanas	bien a las 8 semanas	ppt (48h)	leve turb.	ppt mod

* Aquellas muestras que fracasaron los ensayos de H₂O dura de GM y 100°C terminaron sus ensayos a RT y a 54,4°C (130°F) después de ocho semanas.

** Ensayos de H₂O dura realizados según el método de ensayo GM6277M:R1:ETSGJD (excepto que se duplicó del nivel de sal).

TABLA 2

Resumen del ensayo de aditivos contra la incrustación

	Control - Refrigerante A sin Agente Estabilizante	Alcosperse 420	Aquatreat AR-257	Aquatreat AR-335	Aquatreat AR-900-A	Aquatreat AR-921-A	Mayoquest 1500	Mayoquest 1860
Estabilidad a RT	Bien	bien	bien	bien	bien	bien	bien	bien
Estabilidad a 54,4°C (130°F)	Bien	bien	bien	bien	bien	bien	bien	bien
100°C	fos, ppt, no gelifica		gel moderado	gel moderado	leve gel	leve gel/ gel mod/ ámbar claro	gel moderado	
Ensayo de agua dura de GM (RT)	leve ppt	bien	bien	bien	bien	bien	bien	bien
Ensayo de agua dura de GM (82°C)	ppt mod	muy leve ppt, leve turb.	muy leve ppt	muy muy leve ppt	muy muy leve ppt	muy muy leve ppt		muy muy leve ppt
ASTM D-4340 (mg/cm2/semana)	0,1561	0,0672	0,1321	0,3002	0,0072	0,0048		
ASTM D-1384	115,2	104,7	76,6	87,9	91,7	85,8		59,2
Cu	2,3	0,5	0,5	1,5	0,9	1,7		6,8
material de soldadura ASTM	-0,6	-1,2	-1,9	-1,7	-1,7	-0,4		0,3
latón	2,2	0,1	0,4	1,8	1,4	1,7		3,6
acero	1,3	-0,2	-0,1	0,6	0,3	1,1		1,0
Fe colado	3,3	2,6	4,2	1,5	2,1	3,8		3,7
Al colado	0,4	-2,9	1,8	2,6	2,0	1,9		13,3
ASTM D-2809 (P- I-C)	10-9-9		10-9-10	10-9-9	10-9-9	10-9-9		
ASTM D-2570	48,2		94,4	82,7	151,8	96,9		
Cu	7,6			16,8	14,5	15,3		
material de soldadura ASTM	-1,2		-12,1	-0,5	-7,4	-4,0		
latón	2,5		10,8	2,8	5,8	8,3		
acero	-0,1		-0,1	0,6	0,8	0,2		
Fe colado	-2,4		-1,2	0,6	1,4	0,7		
Al colado	-2,8		-3,1	-1,9	-2,1	-2,8		
ASTM D-1881 (33%) ml/s	35/1		25/<1	25/<1	25/<1	20/<1		

ES 2 378 245 T3

ASTM D-1882 (conc.)	capa transparente sin pigmento - pasa capa transparente con pigmento - pasa	capa transparente sin pigmento - pasa capa transparente con pigmento - pasa	capa transparente sin pigmento - pasa capa transparente con pigmento - pasa	capa transparente sin pigmento - pasa capa transparente con pigmento - pasa	capa transparente sin pigmento - pasa capa transparente con pigmento - pasa	Refrigerante A de Control Agua Desionizada	
MTU-HSSD (mg de depósito)	139	mg de depósito	172	203	143	mg de depósito	10
Cambio en	pH 9,9 9,8	pH 9,7 9,7	9,2 9,1	9,2 9,1	pH 10,3 10,1		
	RA 7,24 6,58	RA 7,00 7,31	7,25 7,01	7,21 6,94	RA 6,41 5,69		
	TTZ 293 276	TTZ 284 283	265 265	268 278	TTZ 288 241		
	NO ₃ 714 718	NO ₃ 764 771	789 778	812 809	NO ₃ 762 653		
	B 326 317	B 324 328	343 335	335 329	B 339 280		
	Ca 112 17	Ca 114 129	117 120	91 120	Ca		
	Mg 19 3	Mg 18 19	18 18	16 19	Mg		
	Na 2478 2404	Na 2543 2652	3002 2873	2866 2879	Na 2794 1972		
	P 870 777	P 841 849	896 873	857 859	P 882 734		
	Si 300 107	Si 297 253	296 259	311 271	Si 305 224		

Parte D – Resultados de HSSD

Se llevó a cabo un ensayo adicional en una unidad de HSSD. El método de ensayo de HSSD básico consiste en limpiar el instrumento con una disolución de EDTA durante una hora a una temperatura de fluido bruto de 60°C (140°F). La válvula que controla el caudal se abrió completamente, y el voltaje del calefactor se ajustó a 80V. El ensayo actual consiste en hacer fluir 13 litros de una disolución acuosa al 50% de refrigerante a una temperatura de 87,7°C (190°F) y a un caudal de 3 gpm. El voltaje del calefactor se ajustó a 196V. Todo el sistema se somete a una presión de 0,055 a 0,083 MPa (8 a 12 psi), que es la presión de vapor natural para calentar el agua y el glicol. La disolución de ensayo se experimentó durante 96 horas. El examen de la superficie de la muestra de ensayo para el depósito de incrustación se realizó visualmente, y una muestra del refrigerante de ensayo antes y después se sometió a análisis analítico.

El examen visual de las superficies de la muestra de ensayo sin aditivos estabilizantes mostró que estaban cubiertas con una incrustación de sal de agua dura en un grado inaceptable. El examen visual de las superficies de la muestra de ensayo con aditivos estabilizantes mostró que las superficies estaban limpias y no estaban cubiertas con una incrustación de sal de agua dura en un grado visualmente aceptable.

La Tabla 3 muestra el análisis analítico de las muestras. En todos los casos, el fluido fue Refrigerante A, al que se añadieron, según se indica, los agentes estabilizantes particularmente identificados. Los experimentos sin los aditivos estabilizantes tuvieron menores valores de dureza total solamente debido a que estas muestras dieron como resultado una precipitación inaceptable a lo largo de la unidad, que redujo de forma muy importante el flujo de refrigerante a través del sistema.

TABLA 3

Experimento nº	Dureza	Agente Estabilizante	Depósito de Calentador	Depósito de Aclarado	Depósito Total	Flujo de Refrigerante a través de la unidad de HSSD.
1*	450 ppm	Ninguno	84 mg	15 mg	99 mg	Impedido

ES 2 378 245 T3

Experimento nº	Dureza	Agente Estabilizante	Depósito de Calentador	Depósito de Aclarado	Depósito Total	Flujo de Refrigerante a través de la unidad de HSSD.
2	450 ppm	AR-335	167 mg	5 mg	172 mg	Sin cambios
3	450 ppm	Ninguno	85 mg	54 mg	139 mg	Impedido
4	0 ppm	Ninguno	7 mg	2,5 mg	9,5 mg	Impedido
5	450 ppm	AR-900	199 mg	3,7 mg	202,7 mg	Sin cambios
6	450 ppm	AR-921-A	137 mg	5,6 mg	142,6 mg	Sin cambios
7	450 ppm	Ninguno	72 mg	55 mg	127 mg	Impedido

* = El experimento se detuvo durante el período de ensayo.

EJEMPLO 2

5 Se llevaron a cabo sobre refrigerantes adicionales ensayos adicionales de estabilidad según se realizaron anteriormente en el Ejemplo 1, Partes A y B. Los Refrigerantes B y C se prepararon como se indica más abajo en las Tablas 4 y 5. Los agentes estabilizantes se añadieron al refrigerante particularmente identificado, es decir, bien Refrigerante B o bien Refrigerante C, en un nivel de 0,1% en peso, basado en el peso total de refrigerante.

TABLA 4

Refrigerante B	% en peso	gramos
Etilenglicol	78,9691	3158,77
NaOH-50%	0,7348	29,39
NaTT2-50%	0,5000	20,00
Benzoato sódico, 15% en EG	16,6667	666,67
Tenax WS-5520	0,2000	8,00
Inhibidor de la corrosión	2,000	80,00
H ₃ PO ₄ , 75%	0,6001	24,00
--Anti-incrustación --omitido--	[0,0893]	[3,57]
--Colorante --omitido --	[0,0400]	[1,60]
--Aditivo --omitido --	[0,2000]	[8,00]
	100,0000	4000,00

TABLA 5

Refrigerante C	% en peso	gramos
Etilenglicol	95,6743	3.826,97
Bórax, 20% en EG	1,9875	79,50
NaOH 50%	1,0528	42,11
H ₃ PO ₄ - 75%	0,6602	26,41
NaTT2 - 50%	0,1165	4,66

ES 2 378 245 T3

Refrigerante C	% en peso	gramos
Inhibidor de la corrosión	0,5000	20,00
--Colorante --omitido --	[0,0020]	[0,08]
--Aditivo --omitido --	[0,0067]	[0,27]
	100,0000	4.000,00

5 Se puede observar a partir de la Tabla 6 y Tabla 1 que los estabilizantes y composiciones de refrigerante descritos funcionan independientes del inhibidor de la corrosión, es decir, tanto si el inhibidor de la corrosión comprende silicatos como fosfatos, así como inhibidores adicionales de la corrosión, es decir, Refrigerante A, o fosfatos e inhibidores adicionales de la corrosión, es decir, Refrigerantes B y C.

TABLA 6

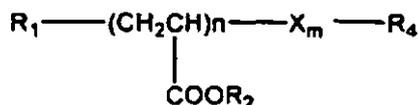
	Refrigerante B			Refrigerante C		
	Ensayo de Agua Dura de GM			Ensayo de Agua Dura de GM		
	100°C (a)	RT (24h)	82°C (48h)	100°C	RT (24h)	82°C (48h)
Control	floc. importante	ppt importante	ppt importante	ppt cristalina leve/mod	ppt importante	ppt importante
Alcosperse 149	floc. mod	leve turb	transparente	leve floc.	muy leve turb	leve turb
Alcosperse 240	floc. importante	leve turb	muy muy leve turb	floc. importante	muy leve turb	leve turb
Alcosperse 420	transparente	leve turb	leve turb	transparente	muy leve turb	leve turb
Alcosperse 602-N	floc. importante	muy leve turb	transparente	floc. importante	muy leve turb	leve turb
Aquatreat AR-257	transparente	muy leve turb	transparente	transparente	muy leve turb	leve turb
Aquatreat AR-335	transparente	muy muy leve turb	transparente	transparente	muy leve turb	transparente
Aquatreat AR-546	floc. importante	leve turb	muy leve turb	floc. importante	muy leve turb	leve turb
Aquatreat AR-900-A	transparente	muy muy leve turb	transparente	transparente	muy leve turb	muy leve turb
Aquatreat AR-921-A	floc. mod a importante	muy muy leve turb	transparente	leve floc.	muy leve turb	transparente
Aquatreat AR-980	floc. importante	leve turb	turbio	floc. importante	muy leve turb	leve turb

REIVINDICACIONES

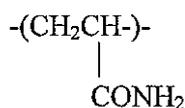
1. Un concentrado de refrigerante que tiene estabilidad mejorada al almacenamiento, comprendiendo el concentrado:

uno o más inhibidores de la corrosión, y

5 al menos un estabilizante seleccionado del grupo que consiste en polímeros de poliacrilato de la fórmula:



en la que R_1 es H; R_4 es hidrógeno; hidroxilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 carbonos; o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 carbonos; X es



10 y R_2 es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, y la suma de m y n proporciona un peso equivalente medio numérico menor que 6500,

en el que el concentrado de refrigerante comprende al menos 90% en peso de un agente para rebajar el punto de congelación, basado en el peso total del concentrado de refrigerante.

2. El concentrado de la reivindicación 1, en el que R_4 es H u OH.

15 3. El concentrado de la reivindicación 2, en el que R_4 es H.

4. El concentrado de la reivindicación 1, en el que R_2 es un metal alcalino o un metal alcalino-térreo.

5. El concentrado de la reivindicación 4, en el que R_2 es un metal alcalino.

6. El concentrado de la reivindicación 1, en el que al menos un estabilizante comprende 0,01% en peso a 1,00% en peso del concentrado, basado en el peso total del concentrado.

20 7. El concentrado de la reivindicación 1, en el que el uno o más inhibidores de la corrosión se seleccionan del grupo que consiste en ácidos orgánicos, compuestos de tipo azol, silicatos, fosfatos, nitratos, nitritos, boratos, benzoatos, molibdatos, sales de metales alcalinos de los mismos, y mezclas de los mismos.

8. El concentrado de la reivindicación 1, en el que el uno o más inhibidores de la corrosión comprenden silicatos, fosfatos, sales de metales alcalinos de los mismos, sales de metales alcalino-térreos de los mismos, o mezclas de los mismos.

9. El concentrado de la reivindicación 1, en el que el uno o más inhibidores de la corrosión comprenden fosfatos, sales de metales alcalinos de los mismos, sales de metales alcalino-térreos de los mismos, o mezclas de los mismos.

30 10. El concentrado como en la reivindicación 7, en el que el uno o más inhibidores de la corrosión comprende 0,10% en peso a 10% en peso del concentrado, basado en el peso total del concentrado.

11. Un método para prevenir la formación de sal de agua dura al diluir un concentrado de refrigerante con agua, que comprende diluir el concentrado de la reivindicación 1 con agua para proporcionar un refrigerante final que comprende de 1 a menos de 90% en peso de agua.

35 12. El método de la reivindicación 11, que comprende diluir el concentrado de la reivindicación 1 con agua para proporcionar un refrigerante final que comprende de 30 a alrededor de 70% en peso de agua.

13. El método de la reivindicación 12, que comprende diluir el concentrado de la reivindicación 1 con agua para proporcionar un refrigerante final que comprende de 40 a alrededor de 60% en peso de agua.

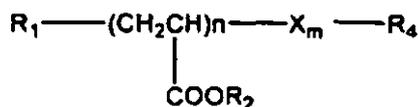
14. El método de la reivindicación 11, que comprende diluir el concentrado de la reivindicación 1 con agua dura.

15. El método de la reivindicación 14, en el que el refrigerante final tiene una concentración inicial de precipitados insolubles de sal de agua dura menor que 50 ppm.

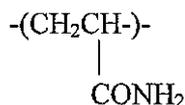
16. El método de la reivindicación 11, en el que el pH del refrigerante final es 1,5-7,5.

5 17. El método de la reivindicación 11, en el que el al menos un estabilizante comprende 0,005% en peso a 0,5% en peso del refrigerante final, basado en el peso total del refrigerante final.

18. Un método para estabilizar un refrigerante que comprende un agente para rebajar el punto de congelación, que comprende añadir a un refrigerante al menos un estabilizante seleccionado del grupo que consiste en polímeros de poliacrilato de la fórmula:



10 en la que R₁ es H; R₄ es hidrógeno; hidroxilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 carbonos; o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 carbonos; X es



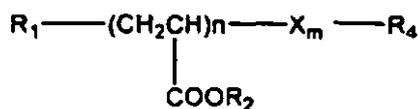
y R₂ es un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, y la suma de m y n proporciona un peso equivalente medio numérico menor que 6500.

15 19. El método como en la reivindicación 18, en el que el al menos un estabilizante se añade como una disolución estabilizante que tiene un pH de 1,5-3,5.

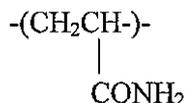
20. El método como en la reivindicación 18, en el que el al menos un estabilizante comprende 0,01% en peso a 1,00% en peso del refrigerante, basado en el peso total del refrigerante.

20 21. Un método para estabilizar un concentrado de refrigerante de motor y prevenir la formación de sal de agua dura al diluir el concentrado de refrigerante con agua dura, que comprende

añadir a un concentrado de refrigerante, que comprende al menos 90% en peso o más de un agente para rebajar el punto de congelación, al menos un estabilizante seleccionado del grupo que consiste en polímeros de poliacrilato de la fórmula:



25 en la que R₁ es H; R₄ es hidrógeno; hidroxilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 carbonos; o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 carbonos; X es



y R₂ es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, y la suma de m y n proporciona un peso equivalente medio numérico menor que 6500, para proporcionar un concentrado estabilizante de refrigerante, y

30 diluir el concentrado estabilizado de refrigerante con agua dura para proporcionar un refrigerante final.

22. El método de la reivindicación 21, en el que el refrigerante final tiene una concentración inicial de precipitados insolubles de sal de agua dura menor que 50 ppm.