

382084

16



P.- 45.011

P 1832 Sp
RSPH/122

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION N.C.	
CLASE	09
SUBCLASE	H

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
ANTICONGELANTE"

(Clase Internacional C02b C09k)

14.12.72

- 1 -

POOR
QUALITY

382084

20



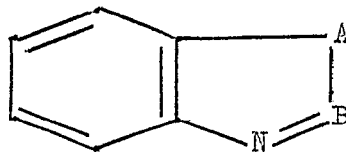
Esta invención se refiere a composiciones anticongelantes que contienen inhibidores de corrosión.

Generalmente, se utiliza agua como medio de intercambio de calor para el sistema de refrigeración de un motor de combustión interna, y para operación a temperaturas inferiores a 0° C debe añadirse una composición anticongelante. Tales composiciones anticongelantes contienen usualmente un alcohol miscible en agua que puede ser un alcohol monovalente inferior, por ejemplo metanol o un alcohol polivalente, tal como monoetilén glicol, dietilén glicol o di-propilén glicol; un alcohol polivalente tiene la ventaja de un alto punto de ebullición, que minimiza la vaporización del alcohol a partir del sistema de refrigeración. En condiciones de operación normales, las partes metálicas del sistema de refrigeración que pueden contener una diversidad de metales tales como cobre, aleación de soldadura, latón, acero, fundición y aluminio, son susceptibles de corrosión; por consiguiente, las composiciones anticongelantes contienen usualmente inhibidores de corrosión. Se han propuesto hasta ahora muchos sistemas inhibidores de corrosión. Sin embargo, teniendo en cuenta la tendencia actual a favorecer las composiciones anticongelantes del tipo "de larga duración" para uso en sistemas de refrigeración cerrados de tipo estanco y considerando también que los usuarios están siendo estimulados a dejar el anticongelante en los sistemas de refrigeración convencionales de tipo no-estanco durante mayores períodos de tiempo, existe la necesidad de disponer de composiciones capaces de satisfacer exigencias de utilización final más rigurosas que las previamente disponibles.



Los sistemas inhibidores de corrosión utilizados en las composiciones de la invención tienen un excelente comportamiento frente a diversos metales utilizados en los sistemas de refrigeración. Una importante ventaja particular es que este comportamiento es prácticamente el mismo a diversas concentraciones diluidas de anticongelante en agua, como se mostrará más adelante en esta memoria.

De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición anticongelante, que comprende un alcohol miscible con el agua, un nitrato de metal alcalino, un metaborato o tetraborato de metal alcalino, un fosfato de alcanolamina, y uno o más benzo-compuestos heterocíclicos de fórmula general:



en los que el anillo de benceno puede contener al menos un radical alcoholilo sustituyente y B es un grupo CH, CSH ó GSM (siendo M un átomo de metal alcalino) o un átomo de nitrógeno y A representa un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NH, con la condición de que cuando A es un átomo de oxígeno o azufre, B representa un grupo CSH ó GSM solamente.

El fosfato de alcanolamina puede ser, por ejemplo, fosfato de trietanolamina o fosfato de triisopropanolamina, aunque se prefiere el fosfato de trietanolamina. Si se desea, el fosfato de alcanolamina se puede preparar in situ por adición de la cantidad calculada de una alcanolamina junto

382084



5 con ácido fosfórico, al alcohol miscible con el agua. Cuando se utiliza fosfato de trietanolamina, éste se puede producir a partir de grados comerciales de trietanolamina que contienen hasta 15 % en peso de dietanolamina. La cantidad de fosfato de alcanolamina está comprendida preferiblemente entre 0,1 y 5,0 por ciento en peso de la composición anticongelante.

10 Debe entenderse que una composición anticongelante de acuerdo con la presente invención puede prepararse de cualquier manera conveniente. De acuerdo con ello, la presente invención incluye un método de preparación de una composición anticongelante, que comprende añadir a un alcohol miscible con el agua de cualquier manera adecuada una pluralidad de componentes que en combinación con dicho alcohol forman una composición anticongelante como se ha definido anteriormente en esta memoria. Preferiblemente, tal composición contendrá al menos 90 a 95 % en peso de un alcohol miscible con el agua, y si se desea, una tal composición anticongelante puede contener también una menor cantidad, por ejemplo, menos de 5 % en peso, de agua. El alcohol miscible con el agua preferido es el etilén glicol. Análogamente, son también muy satisfactorias mezclas de 50 % en volumen de etilén glicol y 50 % en volumen de metanol.

25 El componente de fosfato puede añadirse como tal o formarse in situ, preferiblemente por adición de una alcanolamina y ácido fosfórico en una relación molar tal que el pH de una solución al 50 % en volumen de la composición en agua, determinado por el método ASTM Núm. D 1287-58, está comprendido entre 7,0 y 8,5 por ejemplo 7,5 a 8,0.

30 Los nitratos preferidos de metales alcalinos son

20.7.75

382084



el nitrato sódico y el nitrato potásico. Generalmente, estas sales se utilizan en cantidades comprendidas entre 0,1 y 1,0 % en peso de la composición anticongelante. Un nitrito de metal alcalino puede estar presente como componente adicional opcional en cantidades comprendidas entre 0,1 y 1,5 % en peso de la composición anticongelante. Se prefieren el nitrito sódico y el nitrito potásico. El metaborato o tetraborato de metal alcalino puede ser también una sal potásica o sódica, aunque se prefiere una sal sódica sobre la base del coste; la cantidad de metaborato o tetraborato de metal alcalino puede estar comprendida entre 0,1 y 4 % en peso de la composición anticongelante. Usualmente se preferirá un tetraborato, particularmente bórax. Pueden utilizarse también mezclas de un tetraborato y un metaborato.

La cantidad de benzo-compuesto heterocíclico puede estar comprendida entre 0,05 y 0,5 % en peso referida a la composición anticongelante. Ejemplos de benzo-compuestos heterocíclicos de la fórmula general arriba especificada son 2-mercaptobenzoxazol, 2-mercaptobenzotiazol, 4-etil-2-mercaptobenzotiazol, 2-mercapto-4,5-dimetilbenzotiazol, sodio 2-mercaptobenzotiazol, potasio 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzimidazol, benzotriazol, 4-metilbenzotriazol, 5-metilbenzotriazol, benzimidazol, 4-metilbenzimidazol, 5-metilbenzimidazol y 5,6-dimetilbenzimidazol; se prefieren sodio mercaptobenzotiazol o benzotriazol y mezclas de ellos.

Si se desea, una composición anticongelante de acuerdo con la presente invención puede contener 0,0005 a 0,05 % en peso o más de un antiespumante. Ejemplos de antiespumantes adecuados son aceites de silicona, poliglicoles, aceites minerales, iso-octanol, alcoholes C₆ a C₁₂.

20.7.70

382084

23



por ejemplo, alcoholes oxo C_7 a C_9 , fosfatos orgánicos, lactatos de alcohol y jabones de aceite de ricino. Poliglicoles particularmente adecuados son polioxipropilén glicoles glicoles de un peso molecular nominal comprendido aproximadamente entre 950 y 1.950 que hayan reaccionado con óxido de etileno para dar productos copolímeros que contienen en su estructura molecular hasta aproximadamente 30 % en peso de óxido de etileno. En general, la cantidad de antiespumante no deberá ser mayor de aproximadamente 1 % en peso de la composición anticongelante. Si se desea, las composiciones anticongelantes pueden contener un colorante orgánico; puede estar también presente una pequeña cantidad de agua, de hasta 5 % en peso, a fin de asegurar la solubilidad en la composición anticongelante de los componentes orgánicos especificados. Preferiblemente, el pH de una solución al 50 % en volumen en agua de una composición anticongelante de acuerdo con la presente invención no sea mayor de 10,0.

Las composiciones anticongelantes de la presente invención son particularmente adecuadas para uso, por ejemplo en forma de soluciones acuosas de concentración comprendida entre el 10 y el 60 % (sobre una base de volumen), en los sistemas refrigerantes de los motores de combustión interna, dependiendo la concentración particular de la solución acuosa de las condiciones de temperatura en las que hayan de trabajar los motores. Las composiciones anticongelantes de la presente invención pueden utilizarse, no obstante, como medios de intercambio de calor en otros tipos de maquinaria o equipo, no necesariamente en mezcla con agua.



La invención se ilustra por medio de Ejemplos, de los cuales los Ejemplos I y III se incluyen para fines de comparación únicamente. El antiespumante a que se hace referencia en las TABLAS 1 y 2 es un polioxipropilén glicol de peso molecular nominal 1.750 que se había "guarnecido" con óxido de etileno para dar un producto copolímero que contenía en su estructura molecular aproximadamente 10 % en peso de óxido de etileno.

Ejemplo I

Muestras de diversos metales se sumergieron totalmente durante 336 horas en una solución acuosa de una composición anticongelante que se mantuvo a una temperatura de $82^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ}$ y se aireó a un régimen de 100 ± 10 mililitros por minuto. Las muestras metálicas utilizadas fueron las descritas en el Método de Ensayo ASTM Núm. D 1384-61T. La solución acuosa de la composición anticongelante se preparó mezclando 1 parte en volumen de la composición anticongelante con 2 partes en volumen de agua que contenía 100 partes por millón de ión cloruro (como cloruro sódico) y 300 partes por millón de ión sulfato (como sulfato sódico). Las propiedades corrosivas de la solución que contenía el anticongelante se evaluaron por la pérdida de peso sufrida por las muestras durante el ensayo (calculada en miligramos por centímetro cuadrado), y en los casos en que se observó una ganancia real de peso se indica esto en los resultados indicados por adición de la letra "G" después de las cifras. Cada ensayo se realizó por triplicado. Los resultados obtenidos con seis composiciones anticongelantes (A a F) que se han propuesto hasta ahora, aunque no han sido colocadas

382084

23



necesariamente en el mercado, se dan en la Tabla 1. Se verá que la solución de la composición anticongelante A es altamente corrosiva frente a la aleación de soldadura y el cobre, mientras que la solución de la composición anticongelante B es altamente corrosiva frente a la fundición, 5 acero, aluminio, aleación de soldadura, y cobre. La composición C es corrosiva frente a la fundición, aluminio y aleación de soldadura. Las composiciones D y E son aceptables en este ensayo de pérdida de peso. Las pérdidas de 10 peso para la composición F fueron asimismo aceptables. No obstante, esta composición falla en otro aspecto importante. En efecto, durante los ensayos se formaron depósitos blancos voluminosos y esponjosos de alúmina hidratada sobre la muestra de aluminio. Esta forma particular de corrosión al aluminio hace la composición inadecuada para 15 fines prácticos, dado que durante su empleo prolongado en los motores de combustión que tengan partes de aluminio, los depósitos pueden ser arrastrados por el fluido de refrigeración circulante y causar contaminación y obstrucciones severas de los conductos estrechos del cambiador 20 de calor (radiador).

TABLA 1

Composición	% en peso	Pérdida de Peso (miligramos/cm2)					Latón	Cobre
		Fundición	Acero	Aluminio	Aleación de soldadura	Latón		
A	Bencato sódico	5,0	0,12	0,015	0,53	0,11	0,76	
	Nitrito sódico	0,5	0,17	0,03	0,96	0,09	0,88	
	Monocetilen glicol	94,5	0,0	0,09	1,13	0,09	0,22	
B	Tetraborato sódico decahidratado	2,7	24,2	16,4	0,23	0,11	0,71	
	Monocetilen glicol	97,3	20,0	1,47	0,23	0,29	2,31	
C	Benzotiazol	0,04	0,17	0,99	1,35	0,06	0,015	
	Arsenito sódico	0,1	0,03	1,61	1,80	0,12	0,05	
	Fosfato de hidrógeno y disodio	0,2	0,03	0,03	1,80	0,12	0,05	
	Monocetilen glicol	99,6	0,03	2,77	2,85	0,12	0,06	
D	Tetraborato sódico decahidratado	0,5						
	Metaborato sódico	1,0						
	Fosfato de hidrógeno y dipotasio	1,5	0,07	0,06	0,02	0,08	0,06	
	Sodio mercaptobenzotiazol	0,2	0,05	0,20	0,06	0,10	0,06	
	Benzotiazol	0,05	0,07	0,39	0,03	0,10	0,06	
	Antiespumante	0,02						
	Monocetilen glicol	99,7						
	Fosfato de hidrógeno y dipotasio	2,5	0,02	0,09	0,08	0,16	0,02	
E	Sodio mercaptobenzotiazol	0,05	0,0	0,12	0,08	0,13	0,04	
	Benzotriazol	0,02	0,08	0,08	0,13	0,11	0,04	
	Antiespumante	0,02						
	Monocetilen glicol	97,3						
	Tetraborato sódico decahidratado	1,5	0,16	0,11	0,03	0,07	0,10	
	Trietanolamina	0,8	0,11	0,15	0,04	0,03	0,10	
F	Acido fosfórico	0,25	0,16	0,11	0,07	0,03	0,10	
	Nitrito sódico	0,15	0,11	0,15	0,04	0,03	0,10	
	Sodio mercaptobenzotiazol	0,15	0,10	0,13	0,07	0,03	0,10	
	Antiespumante	0,02						
	Monocetilen glicol	93,7						

382084

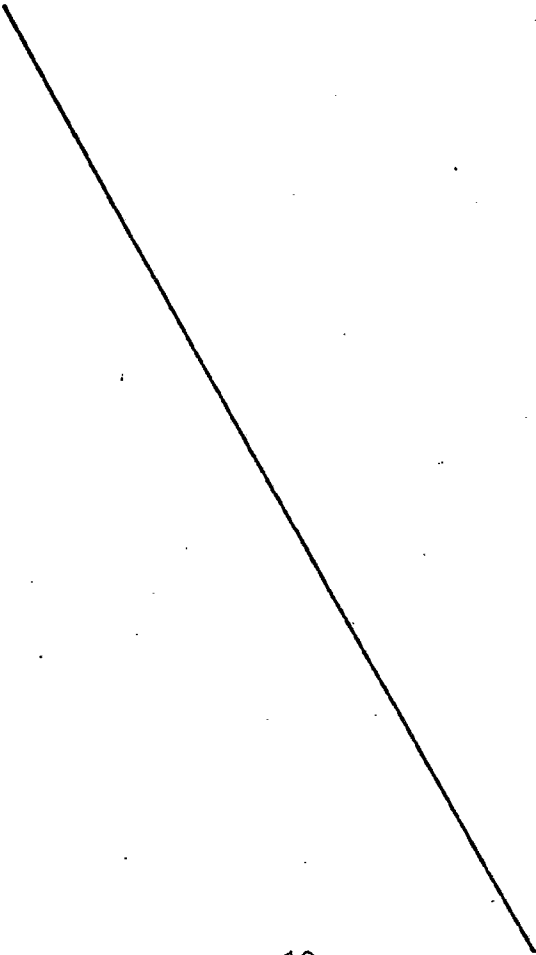


382084



Ejemplo II

Se ensayaron las composiciones anticongelantes
1 a 3 como se ha descrito en el Ejemplo I. Los resultados
se dan en la Tabla 2, en la que puede verse que el compor-
5 tamiento anticorrosivo en los ensayos de pérdida de peso es
totalmente satisfactorio. Ninguna de las composiciones 1
a 3 formó los depósitos esponjosos descritos en el resul-
tado del ensayo de la composición comparativa F.



20.7.70

TABLA 2

Composi- ción	% en peso	Pérdida de Peso (miligramos por centímetro cuadrado)					
		Fundición	Acero	Aluminio	Aleación de soldadura	Latón	
1	Tetraborato sódico decahidratado	3,5					
	Trietanolamina	2,2	0,15	0,0	0,046 G	0,14	0,17
	Acido fosfórico	0,8	0,09	0,0	0,031 G	0,015	0,17
	Nitrato sódico	0,25	0,12	0,015G	0,031 G	0,0	0,17
	Sodio mercaptobenzotiazol	0,15					
	Antiespumante	0,02					
2	Monoetilen glicol	95,2					
	Tetraborato sódico decahidratado	1,5					
	Trietanolamina	3,6	0,06	0,08	0,09	0,12	0,08
	Acido fosfórico	0,8	0,06	0,015	0,15	0,09	0,09
	Nitrato sódico	0,25	0,06	0,031	0,015	0,09	0,12
	Nitrato sódico	0,25	0,06	0,031	0,015	0,09	0,12
3	Sodio mercaptobenzotiazol	0,15					
	Antiespumante	0,02					
	Monoetilen glicol	93,4					
	Tetraborato sódico decahidratado	3,5	0,23	0,031	0,17	0,11	0,22
	Trietanolamina	3,6	0,15	0,046	0,046	0,08	0,11
	Acido fosfórico	0,8	0,08	0,046	0,0	0,08	0,11
Nitrato sódico	0,25	0,08	0,046	0,0	0,08	0,11	
Sodio mercaptobenzotiazol	0,15	0,06	0,046	0,0	0,08	0,11	
Antiespumante	0,02						
Monoetilen glicol	91,7						

382084



382084



Ejemplo III

Para ensayar el comportamiento de las composiciones anticongelantes D y E a diversas concentraciones diluidas que pueden encontrarse en la práctica real, es decir, a 5, 10, 15 y 20 % en volumen referido al volumen total de soluciones anticongelantes acuosas, se empernarón muestras de ensayo de aluminio y fundición como las descritas en el Ejemplo I y se sumergieron en soluciones anticongelantes acuosas calentadas a reflujo durante 48 horas. Después de ello se determinaron las pérdidas de peso totales de la muestra de aluminio (en miligramos). Las pérdidas de peso de la muestra de fundición fueron despreciables en todos los casos.

Los resultados de estos ensayos se incluyen en la Tabla 3.

Ejemplo IV

Se repitieron los experimentos descritos en el Ejemplo III para las composiciones 1 a 3. Nuevamente, la corrosión de la fundición fué despreciable. Los datos referentes a pérdidas de peso del aluminio se incluyen en la Tabla III. En esta Tabla puede verse que las composiciones de la invención son muy superiores a las composiciones de comparación D y E, (las cuales fueron las mejores encontradas en los ensayos del Ejemplo I), en lo que se refiere a estabilidad de comportamiento a diversas concentraciones.



TABLA 3

Composición	Pérdida de peso del aluminio			
	5 % vol	10 % vol	15 % vol	20 % vol
D	34,4	39,1	31,0	20,8
E	11,6	13,9	6,6	3,7
1	0,8	1,8	1,4	0,6
2	0,6	0,6	0,6	0,6
3	2,6	2,8	1,8	1,1

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 25 de Julio de 1.969 con el número 37.450/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

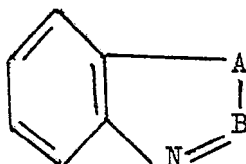
20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

14.12.72



1ª.- Un procedimiento para la preparación de una composición anticongelante, cuyo procedimiento comprende de la adición de un nitrato de metal alcalino, un metaborato o tetraborato de metal alcalino, un fosfato de alcanolamina y uno o más benzocompuestos heterocíclicos con la fórmula general:



10

en la que el anillo bencénico contiene opcionalmente al menos un radical alcoholo sustituyente y B es un grupo CH, CSH o CSM o un átomo de nitrógeno, siendo M un átomo de metal alcalino y representando A un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NH, con la condición de que cuando A es un átomo de oxígeno o azufre, B representa solamente un grupo CSH o CSM, a un alcohol miscible con agua.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el alcohol es monoetilén glicol.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que el alcohol es una mezcla de monoetilén glicol y metanol.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el componente de fos-



fato es fosfato de di- ó trietanolamina.

5 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el componente de fosfato está presente en una cantidad comprendida entre 0,1 y 5,0 % en peso referido a la composición anticongelante.

10 6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el nitrato es una sal sódica o potásica, presente en una cantidad comprendida entre 0,1 y 1,0 % en peso referido a la composición anticongelante.

15 7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que el metaborato o tetraborato es una sal sódica o potásica, presente en una cantidad comprendida entre 0,1 y 4 % en peso referido a la composición anticongelante.

8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la composición contiene adicionalmente un nitrito de metal alcalino.

20 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el nitrito es un nitrito sódico o potásico, presente en una cantidad comprendida entre 0,1 y 1,5 % en peso referido a la composición anticongelante.

25 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª - 7ª, en el que el compuesto heterocíclico es sodio mercaptobenzotiazol o benzotriazol.

14.12.72

382084

16



11^a.- Un procedimiento según una cualquiera
de las reivindicaciones 1 - 8, en el que el compuesto he-
terocíclico está presente en cantidades comprendidas en-
tre 0,05 y 0,5 % en peso referido a la composición anti-
5 congelante.

12^a.- Un procedimiento según una cualquiera
de las reivindicaciones 1^a a 11^a, en el que el componente
de fosfato se forma in situ.

13^a.- Un procedimiento para la preparación de
10 una composición anticongelante.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas
a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 16 DIC. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburu
Ponente

14.12.72

MTR/BDG.