

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI0102766-2 B1**

(22) Data de Depósito: 06/07/2001  
(45) Data da Concessão: 06/09/2011  
(RPI 2122)



(51) *Int.Cl.:*  
C09K 5/00  
C09K 15/02

---

(54) Título: **ADITIVO REFRIGERANTE HÍBRIDO SUPLEMENTAR.**

(30) Prioridade Unionista: 06/07/2000 US 09/611.332

(73) Titular(es): Fleetguard, Inc.

(72) Inventor(es): R. Douglas Hudgens

## "ADITIVO REFRIGERANTE HÍBRIDO SUPLEMENTAR"

### CAMPO DA INVENÇÃO

De modo geral, essa invenção se refere a uma composição aditiva refrigerante. Mais especificamente, porém não  
5 exclusivamente, essa invenção está direcionada a um aditivo refrigerante suplementar que inclui agentes anti-corrosivos para uso em sistemas de refrigeração e a um método para inibir a corrosão das superfícies metálicas nos sistemas de refrigeração.

### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 Tipicamente os aditivos refrigerantes suplementares (SCA) são formulados para incluírem aditivos específicos selecionados para inibir e reduzir a corrosão dos componentes do sistema refrigerante e manter eficiente transferência de  
15 calor. Os aditivos refrigerantes suplementares são acrescentados aos sistemas de refrigeração em, por exemplo, motores diesel para prolongar a vida útil do refrigerante e proporcionar adicional proteção anti-corrosiva. As formulações específicas são desejadas pelo fato de que com o advento de  
20 motores de performance mais elevadas, particularmente os motores diesel para trabalho pesado, o aumento de mais componentes desses motores são produzidos a partir de uma ampla variedade de materiais para reduzir o peso e aumentar a eficiência do motor. O refrigerante que circula através desses  
25 motores entra em contato com os vários materiais. Os aditivos são tipicamente escolhidos para conferir benefícios específicos, tipicamente proporcionando proteção para um ou mais materiais selecionados. Adicionalmente, não é incomum

quanto a alguns aditivos serem selecionados os quais se complementam uns aos outros quanto às propriedades. Apesar da especificidade com a qual esses aditivos refrigerantes suplementares são formulados, os benefícios associados com muitos dos aditivos podem ser impedidos devido a uma grande porcentagem de operadores incluírem água dura no sistema de refrigeração. A água dura pode ser acrescentada tanto durante o carregamento inicial do sistema de refrigeração ou durante o serviço na medida em que os operadores acrescentam água de recomposição para completar o sistema de refrigeração.

Além do mais, em climas mais quentes, a água é usada em sistemas de refrigeração para a exclusão de aditivos conhecidos tais como etileno glicol ou propileno glicol. Em muitas partes do mundo, não existe fácil acesso à água adequada para uso em sistemas de refrigeração. A água dura inclui uma quantidade de minerais, mais notadamente sais de cálcio, de magnésio e de ferro. Esses minerais podem contribuir para a perda da eficiência e reduzir o tempo de vida útil do aditivo refrigerante suplementar. Essa perda pode ser particularmente danosa para caminhões para trabalho pesado que podem cobrir mais de 16.000 km (10.000 milhas) por mês. Um aditivo refrigerante suplementar ineficaz pode demandar intervalos mais curtos para manutenção, levando ao entupimento dos caminhos de passagem internos no sistema de refrigeração, contribuindo para a corrosão da guarnição interior do cilindro e cavitação da bomba d'água - todos os quais resultam em reparos mecânicos dispendiosos.

O documento GB 2049650 se refere a uma composição aquosa inibidora de corrosão contendo sais de ácido ortofosfórico e de ácido adípico, benzotriazol, e nitrito de sódio. É revelado que a composição é particularmente útil em um sistema de refrigeração de combustão interna.

O documento GB 2138837 se refere a um fluido aquoso contendo ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados como o ácido adípico ou seu sal, fosfato de sódio, molibdato de sódio, metasilicato de sódio, nitrato de sódio, mercaptobenzotriazol e toluiltriazol ou misturas destes. O líquido é particularmente utilizado como componente anticongelante não corrosivo em sistemas de refrigeração de combustão interna.

O documento BR 9602080 se refere a uma composição anticongelamento contendo um álcool líquido, solúvel em água, e um sistema inibidor da corrosão compreendendo (a) uma mistura de pelo menos dois ácidos dicarboxílico alifático (ex. ácido adípico e ácido C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>) ou aromáticos (ácido C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>), ou pelo menos dois sais de amina ou amônio, de metal alcalino, dos referidos ácidos, (b) pelo um 1,3- diazol escolhido dentre imidazol, benzimidazol, imidazolina e os derivados de hidrocarbonetos dos mesmos, e (c) pelo menos um composto triazol. Os fluidos aquosos contendo referida composição tem propriedade anti-corrosivas e estabilidade térmica durante períodos longos de tempo, particularmente quando os fluidos são usados como fluidos de transferência de calor.

Desse modo à luz dos problemas descritos acima, existe uma continuada necessidade quanto a progressos nos aditivos refrigerantes suplementares e a métodos aprimorados para re-

duzir a corrosão associada com as composições de refrigeração. A presente invenção é um tal progresso e proporciona uma ampla variedade de benefícios e vantagens.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

5           A presente invenção se refere a novos aditivos refrigerantes suplementares, a sua fabricação e o seu uso. Diversos aspectos da invenção são novidade, não óbvias, e proporcionam diversas vantagens. Ao mesmo tempo em que a real natureza da invenção aqui coberta possa ser somente definida  
10 com referência às reivindicações aqui anexas, algumas formas e características, que são característicos das modalidades preferidas aqui reveladas, são descritas resumidamente como a seguir.

          Em uma forma a presente invenção proporciona um aditivo  
15 vo refrigerante suplementar que contém: um componente inibidor de corrosão, o qual inclui ácido adípico ou um seu sal, um sal nitrito, um sal molibdato e pelo menos um composto selecionado a partir do grupo consistindo de: um sal nitrato, um sal silicato, mercaptobenzotiazol, benzotriazol e to-  
20 liltriazol; e um agente de tamponamento que inclui um sal de sódio de pelo menos um sal borato ou um sal fosfato.

          Em uma outra forma a presente invenção proporciona um aditivo refrigerante suplementar que contém um componente inibidor de corrosão que inclui ácido adípico ou um seu sal,  
25 um sal nitrito, um sal molibdato e pelo menos um dentre nitrato, silicato, mercaptobenzotiazol, benzotriazol, ou to-  
liltriazol; um agente de tamponamento; e água dura.

Ainda já em uma outra modalidade a presente invenção proporciona um método de redução da corrosão das superfícies metálicas em um sistema de refrigeração que possui um líquido refrigerante de recirculação contendo água dura. O método  
5 compreende acrescentar ao líquido refrigerante, um aditivo anti-corrosivo que inclui um agente de tamponamento, ácido adípico ou um seu sal, um sal molibdato, um sal nitrito, e pelo menos um composto selecionado a partir do grupo consistindo de: mercaptobenzotiazol, benzotriazol, toliltrialzol,  
10 um sal nitrato e um sal silicato.

É um objetivo dessa invenção proporcionar um aditivo refrigerante híbrido suplementar. Objetivos adicionais, características, aspectos, formas, vantagens e benefícios se tornarão evidentes a partir da descrição e desenhos aqui  
15 contidos.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Fig. 1 é uma imagem por varredura de dois cupons de alumínio após a avaliação em diferentes composições anti-congelantes para motores de acordo com o Teste de Bancada de  
20 Corrosão e Erosão.

A Fig. 2, é uma imagem por varredura de uma vista alternativa dos cupons descritos na Fig. 1.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Para os propósitos de promover uma compreensão dos  
25 princípios da invenção, será feita agora referência às modalidades aqui ilustradas e será usada linguagem específica para descrevê-las. Será contudo entendido que não é pretendido com isso nenhuma limitação quanto ao escopo da inven-

ção. Quaisquer alterações e modificações adicionais nos processos, sistemas ou dispositivos descritos, e quaisquer aplicações adicionais dos princípios da invenção como aqui descritos, são considerados como poderiam normalmente ocorrer para aqueles com habilidade na técnica à qual a invenção está relacionada.

De modo geral, a presente invenção inclui um aditivo refrigerante suplementar, preferivelmente na forma de um sólido, uma pasta, ou uma concentração líquida que pode ser adicionado a um sistema de refrigeração de um motor. Em uma modalidade, o aditivo refrigerante suplementar pode ser proporcionado na forma de um aditivo de liberação lenta que pode ser incluído em, por exemplo, um filtro refrigerante do tipo revelado na Patente U.S. No. 5.772.873 intitulada: "Slow Release Coolant Filter", a qual é aqui incorporada por referência em sua totalidade. O aditivo refrigerante suplementar inclui um componente anti-corrosivo que contém um ou mais ácidos dicarboxílicos ou suas misturas, um ou mais compostos azol, um sal inorgânico, e preferivelmente um componente de tamponamento. O aditivo refrigerante suplementar dessa invenção pode também incluir uma variedade de outros agentes, incluindo, por exemplo, inibidores de incrustações, antiespumantes, detergentes e lubrificantes.

Em modalidades preferidas, o aditivo refrigerante suplementar inclui uma combinação especificamente configurada de agentes anti-corrosivos e agentes de tamponamento para reduzir a corrosão associada com o refrigerante. Um aditivo refrigerante suplementar pode proporcionar aprimorada prote-

ção contra corrosão, particularmente em sistemas de refrigeração que contêm água dura.

O termo "água dura" quando usado no presente pedido é entendido como água que inclui uma variedade de minerais ou sais inorgânicos, particularmente sais catiônicos de metais alcalinos, por exemplo, sais de cálcio, sais de magnésio, sais de ferro. A água dura pode ser tipicamente avaliada em termos de seu nível de dureza, o que é freqüentemente reportado em partes por milhão (ppm). A dureza pode ser determinada usando uma variedade de estojos de teste disponíveis comercialmente, por exemplo, usando um estojo de teste vendido sob o nome comercial de Monitor C<sup>TM</sup> pela Fleetguard, Inc. A água é considerada ser dura a um nível de dureza de cerca de 170 ppm ou mais alto e muito dura a um nível de dureza de cerca de 300 ppm ou superior.

O aditivo refrigerante suplementar inclui um componente ácido orgânico contendo pelo menos um ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>. Em uma modalidade preferida, o ácido dicarboxílico é selecionado ser ácido adípico ou um seu sal. O ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub> ou um seu sal é provido em quantidades suficientes para inibir a corrosão das superfícies metálicas no sistema de refrigeração. Preferivelmente o aditivo refrigerante suplementar inclui o ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub> ou um seu sal em uma quantidade variando entre cerca de 0,1 por cento em peso (%p) e cerca de 10 %p medida como o ácido livre e baseada no peso total do aditivo refrigerante suplementar. Mais preferivelmente o aditivo refrigerante suple-



mentar inclui o ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub> ou um seu sal em quantidades variando entre cerca de 0,5 %p e cerca de 5 %p.

Em uma outra forma o aditivo refrigerante suplementar pode incluir um ou mais dentre um ácido orgânico selecionado a partir de um ácido dicarboxílico alifático C<sub>9</sub> a C<sub>12</sub>, um ácido monocarboxílico aromático, ou um ácido dicarboxílico aromático ou um sal desses ácidos. Exemplos específicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>9</sub> a C<sub>12</sub> incluem: ácido aze-  
láico, ácido sebácico, ácido undecanóico e ácido dodecanóico  
ou sais desses ácidos. Exemplos de ácidos carboxílicos aro-  
máticos para uso nessa invenção incluem: ácido benzóico, de-  
rivações alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substituídas do benzóico, tal como,  
ácido tolúico, ácido etil benzóico, ácido t-butil benzóico;  
ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico e deriva-  
ções alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substituídas desses ácidos.

O aditivo refrigerante suplementar inclui o ácido orgânico adicional em quantidades variadas. Preferivelmente o aditivo refrigerante suplementar pode incluir o ácido orgânico adicional ou um seu sal em uma quantidade entre cerca de 0,1 %p e cerca de 40 %p medido como o ácido livre e com base no peso total do aditivo refrigerante suplementar. Mais preferivelmente, o aditivo refrigerante suplementar pode incluir entre cerca de 0,5 %p e cerca de 7 %p do ácido orgânico adicional ou um seu sal; ainda já mais preferivelmente o aditivo refrigerante suplementar inclui entre cerca de 1 %p e cerca de 5 %p do ácido orgânico adicional ou um seu sal.

Os sais desses ácidos são preferivelmente, porém não exclusivamente, de amônio, tetralquil amônio e sais de metal

alcalino e poderia incluir, por exemplo, cátions lítio, sódio e potássio, embora seja entendido que os sais de sódio e de potássio são os mais preferidos.

O aditivo refrigerante suplementar da presente invenção também inclui aditivos anti-corrosivos adicionais. Os aditivos anti-corrosivos podem ser tanto um aditivo orgânico ou um aditivo inorgânico. Exemplos de aditivos anti-corrosivos orgânicos incluem azóis tais como benzotriazol, toliltriazol, e mercaptobenzotiazol. Preferivelmente o aditivo refrigerante suplementar da presente invenção inclui toliltriazol e/ou mercaptobenzotiazol. Os aditivos anti-corrosivos orgânicos podem ser incluídos em quantidades variadas suficientes para inibirem a corrosão dos componentes do sistema de refrigeração, preferivelmente em uma quantidade entre cerca de 0,05 %p e cerca de 15 %p com base no peso total do aditivo. Mais preferivelmente, o aditivo refrigerante suplementar inclui entre cerca de 0,5 %p e cerca de 10 %p dos aditivos anti-corrosivos orgânicos individuais.

O aditivo refrigerante suplementar pode também incluir aditivos anti-corrosivos inorgânicos. Os aditivos inorgânicos incluem boratos, fosfatos, silicatos, nitratos, nitritos e molibdatos. Esses aditivos anti-corrosivos inorgânicos podem ser empregados individualmente em concentrações variando entre cerca de 0,1 %p e cerca de 40 %p, mais preferivelmente entre cerca de 0,5 %p e cerca de 30 %p, ainda mais preferivelmente entre cerca de 1 %p e cerca de 20 %p. Será entendido que o aditivo anti-corrosivo inorgânico individual não necessita ser incluído nas mesmas concentrações. Por exem-

plo, um aditivo ilustrativo pode incluir entre cerca de 0,5 %p até cerca de 15 %p de sais molibdato; entre cerca de 1 %p e cerca de 40 %p de sais nitrato e entre cerca de 1 %p e cerca de 40 %p de sais nitrito, e opcionalmente um ou mais dos seguintes componentes: entre 0,5 %p até cerca de 15 %p de silicato; e entre cerca de 10 %p e cerca de 50 %p de sais fosfato ou sais borato. Os aditivos anti-corrosivos inorgânicos podem ser providos como sais, preferivelmente de amônio, tetralquil amônio, ou sais de metal alcalino. Nas formas preferidas o aditivo refrigerante suplementar inclui dois ou mais dentre os aditivos anti-corrosivos inorgânicos.

Em uma modalidade, o aditivo refrigerante suplementar inclui um sal molibdato e um sal nitrito. O aditivo refrigerante suplementar pode também incluir pelo menos um aditivo anti-corrosivo selecionado a partir do grupo consistindo de mercaptobenzotiazol, benzotriazol, toliltrialzol, um sal silicato e um sal nitrato. O aditivo refrigerante suplementar básico pode ser configurado para aplicações seletivas para proporcionar aprimorada proteção alumínio para os componentes do sistema refrigerante, por exemplo, nitratos e silicatos são conhecidos proporcionar proteção alumínio. Os boratos e nitritos podem ser acrescentados para proteção metal ferroso, e benzotriazol e toliltrialzol podem ser acrescentados para proteção cobre e latão. Além disso, para especificações de trabalho pesado, o aditivo refrigerante suplementar pode incluir quantidades variadas de um nitrito de metal alcalino para proporcionar aprimorada proteção contra a corrosão das guarnições interiores dos cilindros para motores

diesel para trabalho pesado. O aditivo refrigerante suplementar pode incluir entre cerca de 0,5 %p até cerca de 15 %p de cada um dos aditivos desejados; ainda mais preferivelmente, o aditivo refrigerante suplementar pode incluir entre  
5 cerca de 0,1 %p até cerca de 10 %p dos aditivos.

O aditivo refrigerante suplementar pode também incluir agentes de tamponamento. Os agentes de tamponamento podem ser selecionados a partir de quaisquer agentes de tamponamento conhecidos ou utilizados. Será notado por aqueles com  
10 habilidade na técnica que os agentes selecionados podem apresentar igualmente propriedades anti-corrosivas ou de tamponamento. Por exemplo em algumas formulações, sais benzoato, sais borato e fosfato podem proporcionar tanto vantagens anti-corrosivas quanto de tamponamento. Agentes de tampona-  
15 mento preferidos para uso nessa invenção incluem sais borato e sais fosfato. Em uma modalidade preferida, o sistema de tamponamento inclui um sistema misto fosfato/borato. Será também entendido por aqueles com habilidade na técnica que alguns fabricantes de motores, organizações governamentais  
20 e/ou consumidores preferem ou mesmo requerem sistemas selecionados de tamponamento. Embora a escolha de um sistema selecionado de tamponamento não seja crucial para a prática dessa invenção, o(s) agente(s) de tamponamento pode ser selecionado para satisfazer os desejos e demandas dos usuários  
25 finais. O aditivo refrigerante complementar pode incluir o agente de tamponamento em uma quantidade entre cerca de 1 %p e cerca de 50 %p, mais preferivelmente entre cerca de 1 %p e cerca de 40 %p. Portanto, a escolha e a concentração do(s)

agente(s) de tamponamento pode ser adaptada para proporcionar uma composição refrigerante líquida possuindo um nível de pH entre 7,5 e cerca de 11. Mais preferivelmente, o sistema de tamponamento é selecionado para proporcionar um aditivo refrigerante suplementar com um nível de pH entre cerca de 8,0 e cerca de 10.

Um aditivo refrigerante suplementar completamente formulado inclui tipicamente uma variedade de outros aditivos, incluindo antiespumantes, inibidores de incrustações, tensoativos, detergentes e corantes. Exemplos de antiespumantes incluem componentes (sozinhos ou em combinação) tais como antiespumantes de silício, álcoois tais como o glicol polietoxilado, glicol polipropoxietoxilado ou glicóis acetilênicos. Exemplos de inibidores de incrustação incluem componentes, tanto sozinhos ou em combinação, tais como, por exemplo, ésteres de fosfato, fosfino carboxilato, poliacrilatos, polimetacrilato, anidrido estireno-maleico, sulfonatos, copolímero anidrido maleico, copolímero acrilato-sulfonato e similares. Os tensoativos para uso nessa invenção incluem, por exemplo, tanto sozinhos ou em combinação: sulfonatos de alquila, sulfonatos de acrílica, ésteres de fosfato, sulfosuccinato, glicol acetilênico, e álcoois etoxilados. Os detergentes incluem componentes não iônicos e/ou aniônicos tais como, por exemplo, tensoativos de éster de fosfato, alquil sulfonatos de sódio, aril sulfonatos de sódio, alquilaril sulfonatos de sódio, sulfonatos lineares de alquil benzeno, alquilfenóis, álcoois etoxilados, ésteres carboxílicos, e similares.

O aditivo refrigerante suplementar da presente invenção é misturado para proporcionar uma composição uniforme. A ordem de adição dos componentes individuais não é crucial para a prática da invenção.

5        Como discutido acima, em uma forma o aditivo refrigerante suplementar pode ser provido como um sólido para adição a uma composição líquida de refrigeração. O aditivo refrigerante suplementar de refrigeração pode estar na forma de um pó, pelota(s) ou um briquete maior. Em uma modalidade  
10        preferida, o aditivo refrigerante suplementar na forma de uma pelota ou briquete está envolvido em um revestimento externo, por exemplo, um revestimento polimérico. O revestimento externo pode ser duro ou macio; e embora cada estilo possua seu próprio mecanismo para expor o aditivo refrigerante  
15        suplementar que se encontra envolvido ao líquido refrigerante, um ou outro estilo é adequado para uso com a presente invenção. Revestimentos preferidos são cloreto de polivinilideno (PVDC), etileno vinilacetato estireno sulfonato, etil celulose, acetato de etileno vinila, co-(acetato  
20        de vinila, versato de vinila), co-(acrilato de vinilacetato de vinila) acetato de polivinila (PVA) e acetato de vinila/versitato de vinila (VA/VV). Embora os materiais de revestimento PVDC, PVA e VA/VV sejam revestimentos insolúveis, a presente invenção é compatível com materiais de re-  
25        vestimento solúveis. Revestimentos insolúveis são preferidos pelo fato de que não existem preocupações acerca da corrosão ou depósitos. Com um revestimento solúvel, poderiam existir

problemas de corrosão ou depósito na medida em que o revestimento solúvel se acumula no refrigerante.

Em outra forma, o aditivo refrigerante suplementar pode ser provido como uma pasta. A pasta poderia incluir um  
5 aditivo anti-corrosivo sólido, tais como os ácidos orgânicos ou seus sais, os azóis, aditivos anti-corrosivos inorgânicos e agentes de tamponamento como descrito acima. Preferivelmente a pasta inclui entre cerca de 80 %p e cerca de 95 %p do aditivos anti-corrosivos sólidos/agentes de tamponamento.  
10 A pasta também pode incluir um veículo tal como água, álcool ou glicol. Em uma formulação preferida de pasta o veículo é selecionado ser polietileno glicol ou propileno glicol. A pasta pode ser usada em aplicações selecionadas para facilitar o empacotamento de um filtro refrigerante ou um sistema  
15 refrigerante. Em outras aplicações selecionadas a pasta é usada como um aditivo de uma vez a um sistema de refrigeração.

Ainda em uma outra forma, o aditivo refrigerante suplementar da presente invenção pode ser provido como um concentrado líquido. O concentrado líquido pode incluir água e  
20 adicionalmente pode, mas não é necessário, incluir quantidades variadas de um álcool ou glicol para ajudar a dissolver os aditivos. Exemplos típicos de álcoois/glicóis incluem mas não estão restritos a: etanol, propanol, monoetileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, e similares. O concen-  
25 trado líquido pode ser acrescentado a um sistema de refrigeração e diluído com ou água ou outros líquidos compatíveis para proporcionar um refrigerante líquido. Para proporcionar ótima performance, o concentrado líquido deverá ser total-

mente misturado com a água ou outro refrigerante líquido compatível antes do uso. É preferido, mas não necessário, pré-misturar o concentrado com um refrigerante ao invés de usar o radiador como um container de mistura.

5           Foi determinado que a presente invenção proporciona vantagens particulares quando acrescentada à água dura. O aditivo refrigerante suplementar que inclui ácido adípico e pelo menos um ácido dicarboxílico C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>, ácido monocarboxílico aromático ou ácido dicarboxílico aromático ou sais des-

10       ses ácidos proporcionam aprimoradas propriedades anticorrosivas sobre as composições que carecem desses ácidos ou de sais desses ácidos. A composição refrigerante proporciona aprimorada proteção metal alumínio e ferroso contra a corrosão do refrigerante no sistema de refrigeração. Esse resul-

15       tado inesperado será discutido mais amplamente abaixo.

          O aditivo refrigerante suplementar pode ser formulado para proporcionar um intervalo mais prolongado de manutenção para o sistema refrigerante. Desse modo, o sistema refrigerante pode manter os níveis desejados dos agentes anti-

20       corrosivos para mais do que cerca de 240.000 km (150.000 milhas) de operação. É também considerado estar contido no escopo dessa invenção proporcionar formulações aditivas refrigerantes suplementares que possam estar adaptadas para aprimorar a proteção propiciada aos motores diesel para traba-

25       lho pesado. Particularmente, o aditivo refrigerante suplementar da presente invenção pode ser formulado para proporcionar aprimorada proteção contra a corrosão e pontuações corroídas das guarnições interiores dos cilindros em motores diesel.



A composição de refrigeração da presente invenção proporciona resultados inesperados ou aprimorada proteção em água dura. Embora não seja considerado limitante de nenhum modo, é considerado que a adição do ácido adípico à composição refrigerante proporciona aprimorada proteção para as superfícies metálicas através da quelação com os cátions de metal alcalino, especificamente cálcio e magnésio. Os sistemas de refrigeração para os motores diesel e motores automotivos incluem a água como parte do meio refrigerante. Além disso, durante a operação, os sistemas de refrigeração frequentemente perdem fluido seja devido a vazamento ou por evaporação. Muitas vezes, os operadores acrescentam fluidos de recomposição tais como água ao sistema de refrigeração. O fluido de regeneração frequentemente é a água dura, a qual é encontrada em muitas partes do mundo. A água dura provoca muitos efeitos prejudiciais sobre os componentes dos sistemas de refrigeração. Esses efeitos incluem aumentada corrosão das superfícies metálicas, particularmente superfícies de ferro e de alumínio. Embora não estando ligado a nenhuma teoria, é considerado que o ácido adípico e seus sais proporcionam proteção metal alumínio significativamente aperfeiçoada, e pelo menos parte desse efeito pode ser a reduzida precipitação de silicatos. Além do mais, a água dura pode provocar problemas de incompatibilidade com alguns dos componentes anti-corrosivos. Por exemplo, água dura contendo sais de cálcio e magnésio podem induzir os sais silicato a se precipitarem ou formarem gel, o que pode reduzir a proteção do motor e aumentar as incidências e a gravidade da cor-

rosão. Em um típico sistema de refrigeração de motor diesel para trabalho pesado em operação em auto-estrada, a taxa de fluxo pode variar de 80 a 150 galões por minuto. Isso significa que as velocidades de fluxo podem atingir ou exceder a 3 m/s (10 ft/s). Os testes têm mostrado que a solda e alumínio são sensíveis aos efeitos de elevada taxa de fluxo. Esses efeitos são exacerbados pela adição de quaisquer aditivos sólidos ou em forma de gel.

Foi inesperadamente determinado que a adição de ácido adípico aprimora significativamente a proteção dos componentes alumínio em contato com a água dura. Por exemplo, se aditivos, tais como silicatos, se precipitam da composição refrigerante, a desejada proteção alumínio anteriormente propiciada pelo silicato solúvel é drasticamente reduzida. Embora não ligado por nenhuma teoria, é considerado que o ácido adípico e seus sais proporcionam significativa e aprimorada proteção ao metal alumínio, e pelo menos parte desse efeito pode ser atribuído à reduzida precipitação de alguns aditivos.

Embora não sendo considerada limitante de nenhum modo, é também considerado que a adição de ácido adípico à composição de refrigeração proporciona aprimorada proteção para as superfícies metálicas através da quelação ou combinação com os cátions de metal alcalino, especificamente o cálcio e magnésio. Esses cátions contribuem para a acumulação de incrustações sobre superfícies metálicas aquecidas. A incrustação pode reduzir drasticamente ou mesmo eliminar o fluxo através dos caminhos de passagem no sistema de refrigeração.

A incrustação pode também inibir a eficiente troca de calor das superfícies do metal aquecido para o refrigerante. A quelação desses cátions pode ajudar a reduzir a formação de incrustações sobre as superfícies aquecidas e reduz significativamente os efeitos prejudiciais da acumulação de incrustação.

Adicionalmente a proporcionar água de recomposição para os sistemas de refrigeração em uso, os operadores frequentemente irão acrescentar outros aditivos aos seus sistemas de refrigeração. Tipicamente, os aditivos incluem uma variedade de agentes anti-corrosivos como especificados acima. Não é incomum para um operador "sobredosar" componentes selecionados do aditivo anti-corrosivo. Em particular, tem sido notado que os níveis de nitrito em sistemas de refrigeração de motores diesel fora-de-estrada têm sido aumentados até níveis que podem ser prejudiciais à solda e aos componentes alumínio dos sistemas de refrigeração. A presente invenção proporciona aprimorada proteção para superfícies alumínio, melhorando desse modo alguns dos efeitos de sobredosagem. Foi também determinado que o molibdato e os diácidos orgânicos proporcionam proteção ferrosa e das guarnições dos cilindros. Devido às propriedades anti-corrosivas serem aperfeiçoadas, a concentração dos aditivos selecionados, por exemplo, sais nitrito, podem ser reduzidas. Isso reduz a probabilidade de que um operador irá sobredosar o sistema de refrigeração com nitrato, prejudicando os componentes do sistema de refrigeração.

Para o propósito de promover adicional entendimento e avaliação da presente invenção e suas vantagens, são apresentados os Exemplos a seguir. Será entendido, todavia, que esses Exemplos são ilustrativos e não limitantes em nenhum  
5 aspecto.

#### EXEMPLOS

As formulações anti-congelantes a seguir, Exemplos de 1 a 5, foram preparadas através da combinação dos componentes listados na Tabela 1 com uma solução anti-congelante base completamente formulada que incluiu, em porcentagem em  
10 peso sobre o peso total final da formulação anti-congelante final, borato de sódio (0,20 %); molibdato de sódio (0,30 %); mercaptobenzotiazol (MBT) (0,40 %), 50 % ativo); tolil-triazol (0,20 %); silicato de sódio (0,10 %) bem como tenso-  
15 ativos, inibidores de incrustações e antiespumantes (0,05 %) para proporcionar uma composição refrigerante concentrada. Cada uma das composições refrigerantes concentradas foi em seguida diluída com água possuindo uma dureza de cerca de 300 ppm e um pH de entre cerca de 8,3 e cerca de 8,5 para  
20 proporcionar as composições refrigerantes listadas como exemplos de 1 a 5. Essas composições refrigerantes foram em seguida avaliadas de acordo com o Método de Teste Padrão ASTM D-2809 para os Testes de Bancada de Cavitação Corrosão e Corrosão e Erosão-Corrosão descritos abaixo.

TABELA 1\*

Composições Refrigerantes Concentradas

Compo- nentes	Ex emplo 1	Ex emplo 2	Ex emplo 3	Ex emplo 4	E xemplo
------------------	---------------	---------------	---------------	---------------	-------------

					5
Ácido adípico	1, 0 %	-- -	-- -	0, 20 %	0 ,20 %
Ácido sebácico	-- -	1, 00 %	-- -	-- -	- --
Ácido dodecanóico	-- -	-- -	1, 0 %	1, 4 %	1 ,4 %
NaNO <sub>2</sub> (Nitrito)	0, 36 %	0, 36 %	0, 36 %	0, 36 %	0 ,20 %
Proce- dimento de Teste					
ASTM D-2809	6	7	7- 8	7	8
Teste de Bancada Erosão Cor- rosão	0, 4 mg	12 ,4 mg	87 mg	4, 8 mg	4 ,9 mg

\*Exemplos de 1 a 5 foram diluídos com 50:50 com água com uma dureza de 300 ppm para ambos os procedimentos de teste

#### Procedimento de Teste de Bancada de Erosão Corrosão

- 5        Esse procedimento de teste pode ajudar a avaliar o efeito de altas velocidades de fluxo sobre a solda e os componentes alumínio. Um gabarito contendo três feixes pré-pesados foram colocados em linha de um sistema de fluxo. A taxa de fluxo e a temperatura foram mantidas constantes ao

longo do teste. As amostras de alumínio foram galvanicamente acopladas ao ferro fundido. A duração do teste foi de sete dias. Ao final do teste, a perda de peso devido à erosão corrosão foi determinada nas amostras de alumínio. O suporte de fluxo tinha uma alça capaz de fluir 57 litros (15 galões) de solução de teste a 19-190 litros (5-50 galões) por minuto, e sustentar 3 conjuntos de feixes de teste de diâmetro de mangueira do radiador de 5,1 cm (5/8 in). O gabarito foi capaz de sustentar 3 conjuntos de feixes de teste (comprimento 43 cm (17 in)).

#### A. Preparação das Amostras e da Solução de Teste

Amostras: Amostras de alumínio e de ferro fundido são do tipo usado no teste de vidraria ASTM D-1384. Várias ligas de alumínio podem ser obtidas a partir da Metal Samples Co., Inc. Munford, Alabama. As amostras foram limpas antes da testagem através de sua colocação em acetona para remover os óleos de processamento. As amostras foram em seguida embrulhadas em toalha absorvente e colocadas em um dessecador para secar. As soluções de teste foram preparadas através da combinação de anticongelantes e formulações de SCA em água dura de 300 ppm. A água dura continha 277 mg de  $\text{CaCl}_2$ , 123 mg de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , e 210 mg de  $\text{NaHCO}_3$  por litro.

#### B. Procedimento do Teste

1. As amostras foram pesadas com precisão de 0,1 mg. Em seguida usando o hardware ASTM D-1384, os feixes de teste foram preparados através da seguinte sequência: espaçador de teflon, amostra de alumínio, espaçador de aço, amostra de ferro fundido, espaçador de aço, amostra de alumínio, espa-

çador de teflon. Um parafuso de máquina em latão foi inserido através do gabarito e do feixe de teste a fim de fixar o feixe ao gabarito. As amostras de alumínio em cada feixe eram da mesma liga.

5           2. Todos os feixes foram preparados nessa mesma sequência. Os outros feixes foram anexados ao gabarito, assegurando que havia pelo menos 10 cm (4 polegadas) entre cada feixe sobre o gabarito.

3. O gabarito de teste foi colocado sobre a alça de  
10 fluxo e as conexões fixadas para prevenir o escapamento.

4. A solução de teste foi aquecida até 88°C (190°F) e o fluxo direcionado através da alça de fluxo.

5. A taxa de fluxo foi ajustada para conseguir a apropriada velocidade de fluxo através do gabarito de teste.

15           6. Ao final do teste, os gabaritos de teste foram removidos da alça de fluxo.

7. Os feixes de teste foram separados e limpos de acordo com ASTM D-1384. Após a secagem seus pesos foram determinados com precisão de 0,1 mg.

## 20           C. Cálculos

Perda de Peso =  $A - B = C$ , onde A = Peso antes do teste, B = Peso após o teste, e C = Perda de peso.

Devido à configuração dos feixes de teste individuais, cada liga foi corrida em duplicata. As perdas individuais de  
25 peso para uma única liga se ajustaram no intervalo de 20%, e a perda média de peso em miligramas foi registrada. (J.A. Worden, J.F. Burke & T. Cox., "Development of Aluminium Cooling System Components for a 10,8 liter Diesel Engine",

SAE Technical Paper Series 960643 pp. 46-59, 1996, aqui incorporado por referência).

Como pode ser observado pela Tabela 1, a composição refrigerante contendo ácido adípico proporciona melhorada  
5 proteção em presença de água dura. Além disso, como pode ser observado pelos Exemplos 4 e 5, a inclusão do ácido adípico em quantidades tão baixas quanto 0,2 %p com base no peso total do aditivo refrigerante suplementar proporciona aprimorada proteção alumínio. As Figuras 1 e 2 são imagens por  
10 varredura das partes dos cupons de alumínio que foram submetidos ao Teste de Erosão Corrosão. O cupom 10 foi imerso na formulação refrigerante do Exemplo 1. O cupom 20 foi imerso na formulação refrigerante do Exemplo 3. Pode ser facilmente observado que o cupom 20 tinha significativamente mais erosão  
15 superficial do que o cupom 10. As marcas de fresagem originais podiam ainda ser vistas sobre o cupom 10 como uma série de linhas substancialmente paralelas ou arranhões se estendendo ao longo da largura do cupom. Reciprocamente, o cupom 20 está corroído, e as marcas de fresagem originais  
20 estão ausentes. A superfície do cupom 20 foi erodida suficientemente para remover as marcas de fresagem.

Além disso, é entendido que a adição de ácido adípico aprimora sinergicamente a proteção do alumínio igualmente em presença de sais nitrito e de sais molibdato. Em modalidades  
25 alternativas, a adição de um componente combinado de ácidos orgânicos que inclui ácido adípico e ácido sebácico proporciona ainda aprimorada proteção para as superfícies metálicas do sistema de refrigeração.



Uma composição exemplar de aditivo possuindo propriedades anti-corrosivas é fornecida na Tabela 2.

TABELA 2

Componente	Porcentagem em Peso Baseado no Peso Total do Aditivo Sólido
Ácido adípico ou seu sal	1 - 10
Ácido dicarboxílico alifático C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> ou seu sal	1 - 30
Nitrato (NaNO <sub>3</sub> )	5 - 25
Nitrito (NaNO <sub>2</sub> )	5 - 25
Silicato (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	1 - 15
Mercaptobenzotiazol (MBT)	1 - 15
Toliltriazol (TT)	1 - 15
Borato (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .5H <sub>2</sub> O)	15 - 50
Fosfato (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	15 - 50
Molibdato (Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	1 - 15

## REIVINDICAÇÕES

1. Aditivo refrigerante suplementar, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

um componente inibidor de corrosão que inclui ácido  
5 adípico ou um sal do mesmo e um ácido dicarboxílico alifático C<sub>9</sub> a C<sub>12</sub> ou um sal do mesmo, um sal nitrito, um sal molibdato e pelo menos um de um sal nitrato, um sal silicato, mercaptobenzotiazol, benzotriazol e toliltrialazol;

um agente de tamponamento; e

10 água tendo 170 ppm ou mais de sais de metais alcalinos catiônicos.

2. Aditivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de tamponamento inclui um sal borato.

15 3. Aditivo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de tamponamento inclui um sal fosfato.

4. Aditivo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a razão de peso dos sais nitrito para os sais molibdato é inferior a 2:1.  
20

5. Aditivo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a razão de peso dos sais nitrito para os sais molibdato é inferior a 1:1.

6. Aditivo, de acordo com a reivindicação 1,  
25 **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende, em porcentagem em peso com base no peso total do aditivo e medido como ácido livre, entre 0,05% e 1 % de ácido adípico ou um sal do mesmo.

7. Processo para reduzir a corrosão de uma superfície de metal em um sistema de resfriamento tendo líquido refrigerante recirculante compreendendo água que possui 170 ppm ou mais de sais de metais alcalinos catiônicos,

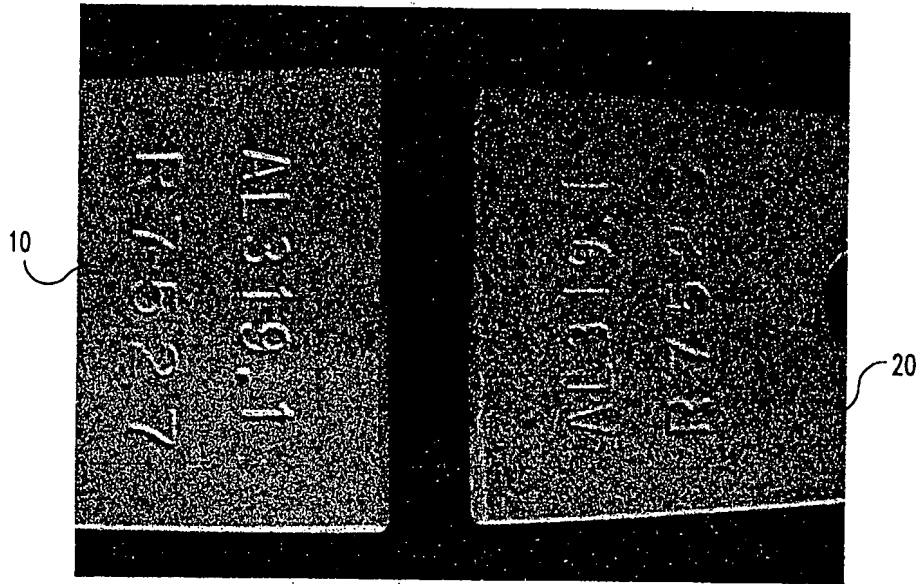
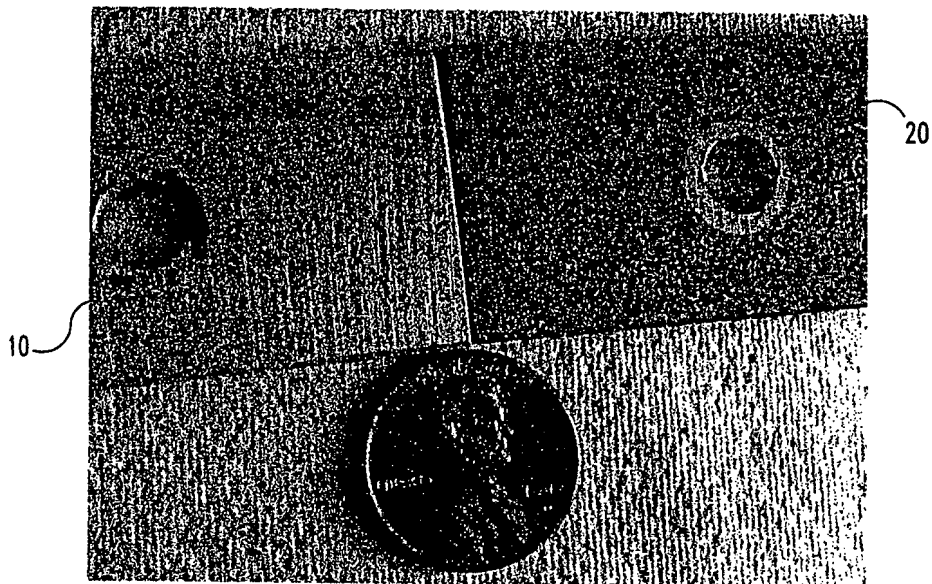
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

adicionar ao dito líquido refrigerante um aditivo anti-corrosão conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7,  
10 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o aditivo anti-corrosão é fornecido na forma de uma pelota.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7,  
**CARACTERIZADO** pelo fato de que o aditivo anti-corrosão é envolvido por um revestimento polimérico.

15 10. Processo, de acordo com a reivindicação 7,  
**CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa de adição inclui a liberação do agente anti-corrosão no líquido refrigerante em um período de tempo prolongado de pelo menos 50 horas de operação.

**Fig. 1****Fig. 2**

## RESUMO

### "ADITIVO REFRIGERANTE HÍBRIDO SUPLEMENTAR"

De modo geral, essa invenção se refere a aditivo refrigerante suplementar para uso em sistemas de refrigeração, por exemplo, em sistemas de refrigeração de motores diesel. O aditivo refrigerante suplementar inclui um ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, preferivelmente o ácido adípico, e opcionalmente um ácido dicarboxílico alifático C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> um ácido monocarboxílico aromático, um ácido dicarboxílico aromático e sais desses ácidos. O aditivo refrigerante suplementar também pode incluir uma variedade de outros aditivos incluindo sais molibdato, sais nitrato, sais nitrito, sais silicato e agentes de tamponamento. O aditivo refrigerante suplementar é preferivelmente provido como um aditivo sólido ou um concentrado líquido. O aditivo refrigerante suplementar é preferivelmente acrescentado ao refrigerante líquido ao longo do tempo para proporcionar aumentada vida útil do refrigerante. Adicionalmente o aditivo refrigerante suplementar proporciona aprimorada proteção anti-corrosiva em sistemas de refrigeração que incluem água dura.