



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 699**

51 Int. Cl.:
C09K 5/20 (2006.01)
C09K 5/10 (2006.01)
H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03785723 .2**
96 Fecha de presentación : **03.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1572830**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Agentes de refrigeración a base de 1,3-propanodiol, que contienen derivados azólicos, para sistemas de refrigeración con pilas de combustible.**

30 Prioridad: **12.12.2002 DE 102 58 385**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.05.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Wenderoth, Bernd y**
Flaig, Birgit

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 359 699 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

Agentes de refrigeración a base de 1,3-propanodiol, que contienen derivados azólicos, para sistemas de refrigeración con pilas de combustible

5 La presente invención se refiere a agentes de refrigeración para sistemas de refrigeración para mecanismos de accionamiento con pilas de combustible, de manera especial para vehículos automóviles, a base de 1,3-propanodiol o a base de mezclas de 1,3-propanodiol con alquilenglicoles y/o de sus derivados, que contienen derivados azólicos especiales, como inhibidores de la corrosión.

10 Las pilas de combustible para la aplicación móvil en los vehículos automóviles deben poderse hacer funcionar incluso a bajas temperaturas de hasta aproximadamente -40°C aproximadamente. Por lo tanto, es imprescindible un circuito del agente de refrigeración, que esté protegido contra la congelación.

15 El empleo de los agentes protectores para el radiador, que son empleados de manera tradicional en los motores de combustión interna, no sería posible en el caso de las pilas de combustible sin un aislamiento eléctrico completo de los canales de refrigeración, puesto que estos agentes tienen una conductibilidad eléctrica demasiado elevada, como consecuencia de las sales y de los compuestos ionizables, que están contenidos en los mismos a título de inhibidores de la corrosión, lo cual afectaría de una manera negativa sobre el funcionamiento de las pilas de combustible.

20 La publicación DE-A 198 02 490 (1) describe pilas de combustible con un circuito de refrigeración protegido contra la congelación, en el que es empleada como agente de refrigeración una mezcla de isómeros parafínicos con un punto de congelación Pour Point con un valor situado por debajo de -40°C. Sin embargo, constituye un inconveniente la combustibilidad de un agente de refrigeración de este tipo.

Se conoce por la publicación EP-A 1 009 050 (2) un sistema de pilas de combustible para automóviles, en el que es empleado aire a título de agente de refrigeración. Desde luego, en este caso constituye un inconveniente el que el aire es, como se sabe, un caloportador de peor calidad que un medio líquido de refrigeración.

25 La publicación WO 00117951 (3) describe un sistema de refrigeración para pilas de combustible, en el que es empleada, a título de agente de refrigeración, una mezcla de monoetilenglicol puro / agua en la relación de 1:1, que está exenta de aditivos. Puesto que no se tendría en absoluto una protección contra la corrosión, como consecuencia de la ausencia de inhibidores de la corrosión, frente a los metales que están presentes en el sistema de refrigeración, el circuito de refrigeración contiene una unidad intercambiadora de iones, con objeto de mantener la pureza del agente de refrigeración y con objeto de garantizar durante en período de tiempo prolongado una baja conductibilidad específica, con lo cual se impiden cortocircuitos y una corrosión. A título de intercambiadores de iones adecuados, han sido citadas las resinas iónicas tales como, por ejemplo, las del tipo hidroxilo fuertemente alcalinas y las resinas catiónicas tales como, por ejemplo, aquellas a base de grupos de ácido sulfónico así como otras unidades de filtración tales como, por ejemplo, los filtros de carbón activo.

35 Se ha descrito, a título de ejemplo en la publicación (3), la constitución y la forma en que funciona una pila de combustible para automóviles, de manera especial para una pila de combustible con membrana para el electrolito conductores de los electrones ("pila combustible PEM", "polymer electrolyte membrane fuel cell"), siendo preferente el aluminio como componente metálico preferente en el circuito de refrigeración (radiador).

40 La publicación WO 02/055630 (4) describe agentes de refrigeración para sistemas de refrigeración en mecanismos de accionamiento con pilas de combustible a base de glicol, que contienen ésteres del ácido orto-silícico a título de inhibidores de la corrosión.

La publicación WO 021073727 (5) describe agentes de refrigeración no tóxicos para pilas de combustible a base de 1,3-propanodiol en agua, que están exentos de aditivos.

45 Se conoce desde hace mucho tiempo el empleo de derivados azólicos, tales como el bencimidazol, el benzotriazol o el toluenotriazol a título de inhibidores de la corrosión en los agentes de refrigeración para los motores de combustión interna tradicionales, que se hacen trabajar con combustible de tipo gasolina o de tipo diesel, por ejemplo por la publicación de los autores: G. Reinhard et al., "Aktiver Korrosionsschutz in wässrigen Medien", páginas 87-98, expert-Verlag 1995 (ISBN 3-8169-1265-6).

50 Se ha descrito el empleo de dichos derivados azólicos en agentes de refrigeración a base de alquilenglicoles o de sus derivados para sistemas de refrigeración en mecanismos de accionamiento con pilas de combustible en la solicitud de patente alemana con el número de expediente 101 28 530.2 (6).

Se conoce por la publicación WO 02/055759 agentes de refrigeración a base de 1,3-propanodiol, que pueden contener derivados azólicos a título de inhibidores de la corrosión. En este caso, también se recomienda como agente de refrigeración para los mecanismos de accionamiento con pilas de combustible el 1,3-propanodiol puro sin un contenido en inhibidores de la corrosión.

55 Un problema principal en los sistemas de refrigeración en los mecanismos de accionamiento con pilas de combustible consiste en el mantenimiento de una conductibilidad eléctrica baja del agente de refrigeración, con

objeto de garantizar un funcionamiento seguro y exente de perturbaciones de las pilas de combustible y con objeto de impedir, los cortocircuitos y una corrosión de una manera sostenible.

De manera sorprendente, se ha encontrado ahora, que puede prolongarse claramente el período de tiempo en el que se presenta una baja conductibilidad eléctrica en un sistema de refrigeración a base de 1,3-propanodiol o a base de mezclas de 1,3-propanodiol con alquilenglicoles y/o de sus derivados, incluso y, de manera especial, cuando esté contenido un intercambiador de iones integrado, de conformidad con la publicación (3), por medio de la adición de una pequeña cantidad de derivados azólicos. En la práctica, esto ofrece la ventaja de que pueden ser aumentados todavía más los intervalos de tiempo que transcurren entre dos recambios de agente de refrigeración en el caso de los mecanismos de accionamientos con pilas de combustible, lo cual es interesante, de manera especial, en el sector del automóvil.

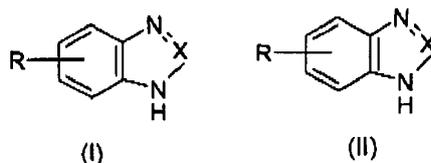
Por lo tanto, se han encontrado concentrados de agentes protectores contra la congelación para sistemas de refrigeración en los mecanismos de accionamiento con pilas de combustible, a partir de los cuales resulta, por medio de una dilución con agua exenta de iones, composiciones acuosas, listas para su empleo, de agentes de refrigeración con una conductibilidad máxima de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que están constituidas esencialmente por

- a) desde un 10 hasta un 90 % en peso de 1,3-propanodiol o de mezclas de 1,3-propanodiol con alquilenglicoles y/o sus derivados,
- b) desde un 90 hasta un 10 % en peso de agua,
- c) desde un 0,005 hasta un 5 % en peso de uno o de varios compuestos heterocíclicos, con cinco miembros (derivados azólicos) con 2 o con 3 heteroátomos elegidos entre el grupo formado por nitrógeno y azufre, que no contengan azufre o que contengan, como máximo un átomo de azufre y que pueden portar un agente de condensación aromático o saturado, con seis miembros, y
- d) en caso dado ésteres del ácido otro-silícico.

De manera preferente, estarán contenidos en este caso concentrados de agentes protectores contra la congelación, en total, en una proporción comprendida entre un 0,05 y un 5 % en peso, de manera especial comprendida entre un 0,075 y un 2,5 % en peso, anta todo comprendida entre un 0,1 y un 1 % en peso de los citados derivados azólicos.

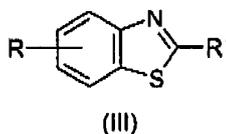
Estos compuestos heterocíclicos con cinco miembros (derivados azólicos) contienen, a título de heteroátomos, de manera usual, dos átomos de N y no contienen átomos de S, contienen 3 átomos de N y no contienen átomos de S o contienen un átomo de N y un átomo de S.

Los grupos preferentes de los citados derivados azólicos son los imidazoles condensados y los 1,2,3-triazoles condensados de la fórmula general (I) o (II),



en los que las variables R significan hidrógeno o un resto alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, de manera especial significan metilo o etilo, y las variables X designan un átomo de nitrógeno o el agrupamiento C-H. Ejemplos típicos de los derivados azólicos de la fórmula general (I) son el bencimidazol ($X = \text{C-H}$, $R = \text{H}$), el benzotriazol ($X = \text{N}$, $R = \text{H}$) y el toluenotriazol (toliltriazol) ($X = \text{N}$, $R = \text{CH}_3$). Un ejemplo típico de un derivado azólico de la fórmula general (II) es el 1,2,3-toluenotriazol hidrogenado (Toliltriazol) ($X = \text{N}$, $R = \text{CH}_3$).

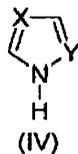
Otro grupo preferente de los citados derivados azólicos son los benzotiazoles de la fórmula general (III)



en la que la variable R tiene el significado anteriormente citado y la variable R' designa hidrógeno, un resto alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, de manera especial designa metilo o etilo o, de manera especial, designa el

grupo mercapto (-SH). Un ejemplo típico de un derivado azólico de la fórmula general (III) es el 2-mercaptobenzotiazol.

Por otra parte, son preferentes los derivados azólicos no condensados de la fórmula general (IV)



5 en la que las variables X e Y designan, en conjunto, dos átomos de nitrógeno o un átomo de nitrógeno y un agrupamiento C-H, por ejemplo el 1H-1,2,4-triazol (X = Y = N) o el imidazol (X = N, Y = C-H).

A título de derivados azólicos son muy especialmente preferentes, para la presente invención, el bencimidazol, el benzotriazol, el toluenotriazol, toluenotriazol hidrogenado, el 1H-1,2,4-triazol o las mezclas de los mismos.

10 Los citados derivados azólicos están disponibles en el mercado o pueden ser preparados de conformidad con los métodos usuales. Los benzotriazoles hidrogenados, tal como el toluenotriazol hidrogenado, son accesibles, de igual modo, de conformidad con la publicación DE-A 19 48 794 (7) y, así mismo, están disponibles en el mercado.

15 Los concentrados de agentes protectores contra la congelación de conformidad con la invención contienen, además de los citados derivados azólicos, de manera preferente adicionalmente ésteres del ácido otro-silícico, como los que han sido descritos en (4). Ejemplos típicos de tales ésteres del ácido otro-silícico son los tetra-alcoxisilanos, tal como el tetra-etoxisilano. En este caso son preferentes los concentrados de agentes protectores contra la congelación, de manera especial aquellos con un contenido total comprendido entre un 0,05 y un 5 % en peso de los citados derivados azólicos, a partir de los cuales resulten composiciones acuosas de agentes de refrigeración, listas para su empleo, con un contenido en silicio comprendido entre 2 y 2.000 ppm en peso de silicio, de manera especial
20 comprendido entre 25 y 500 ppm en peso de silicio.

A partir de los concentrados, de conformidad con la invención, de los agentes protectores contra la congelación pueden ser preparadas, por dilución con agua exenta de iones, composiciones acuosas de agentes de refrigeración, listas para su empleo, con una conductibilidad máxima de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que de manera esencial están constituidas por

- 25 a) desde 10 hasta un 90 % en peso de 1,3-propanodiol o de mezclas de 1,3-propanodiol con alquilenglicoles y/o sus derivados,
- b) desde un 90 hasta un 10 % en peso de agua,
- c) desde un 0,005 hasta un 5 % en peso, de manera especial desde un 0,0075 hasta un 2,5 % en peso, ante todo desde un 0,01 hasta un 1 % en peso, de los citados derivados azólicos, y
- d) en caso dado, ésteres del ácido otro-silícico.

30 Suponiendo en este caso el 100 % en peso la suma de todos los componentes.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención está constituido, también, por composiciones acuosas de agentes de refrigeración, listas para su aplicación, para sistemas de refrigeración en mecanismos de accionamiento con pilas de combustible, que están constituida, de manera esencial por

- 35 a) desde un 10 hasta un 90 % en peso de 1,3-propanodiol o de mezclas de 1,3-propanodiol con alquilenglicoles y/o sus derivados,
- b) desde un 90 hasta un 10 % en peso de agua,
- c) desde un 0,005 hasta un 5 % en peso, de manera especial, desde un 0,0075 hasta un 2,5 % en peso, ante todo, desde un 0,01 hasta un 1 % en peso, de los citados derivados azólicos, y
- d) en caso dado, ésteres del ácido otro-silícico

40 y que pueden ser obtenidas por medio de la dilución de los citados concentrados de agentes protectores contra la congelación con agua exenta de iones. Suponiendo en este caso el 100 % en peso la suma de todos los componentes.

45 Las composiciones acuosas de agentes de refrigeración, listas para su aplicación, de conformidad con la invención, presentan una conductibilidad eléctrica inicial máxima con un valor de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, de manera especial con un valor de 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$, de manera preferente con un valor de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ante todo con un valor de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o por debajo del mismo. La conductibilidad se mantiene a este bajo nivel en un funcionamiento alargo plazo del mecanismo de

accionamiento con pilas de combustible durante varias semanas o meses, de manera especial cuando sea empleado en el mecanismo de accionamiento con pilas de combustible un sistema de refrigeración con un intercambiador de iones integrado.

El valor del pH de las composiciones acuosas de agentes de refrigeración de conformidad con la invención, listas para su aplicación, cae durante el período de funcionamiento de una manera más lenta que en el caso los líquidos de refrigeración, a los que no se haya adicionado los citados derivados azólicos. El valor del pH se encuentra situado, de manera usual, en el intervalo comprendido entre 4,5 y 7 en el caso de las composiciones de los agentes de refrigeración recién preparadas, de conformidad con la invención, y, en la mayoría de las ocasiones cae, en el transcurso del funcionamiento, hasta 3,5. El agua exenta de iones, que es empleada para llevar a cabo la dilución, puede ser agua destilada pura o puede ser agua bidestilada o puede ser, por ejemplo, agua desionizada por medio de un intercambio de iones.

La relación en peso deseada de la mezcla formada por el 1,3-propanodiol o por las mezclas del 1,3-propanodiol con alquilenglicoles y/o con sus derivados, y por el agua en las composiciones acuosas de los agentes de refrigeración, listas para su aplicación, está comprendida entre 20:80 y 80:20, de manera especial está comprendida entre 25:75 y 75:25, de manera preferente está comprendida entre 65:35 y 35:65, ante todo está comprendida entre 60:40 y 40:60.

De igual modo, pueden ser empleadas las mezclas de 1,3-propanodiol con componentes de alquilenglicol y/o con derivados de los mismos, de manera especial con el monoetilenglicol, así como también junto con el monopropilenglicol (= 1,2-propanodiol), los poliglicoles, los glicoléteres o la glicerina. En este caso serán preferentes aquellas mezclas que presenten un contenido en 1,3-propanodiol mayor que un 50 % en peso, de manera especial mayor que un 80 % en peso, ante todo mayor que un 95 % en peso.

Los propios concentrados, de conformidad con la invención, de agentes protectores contra la congelación, a partir de los cuales resultan las composiciones acuosas de agentes de refrigeración descritas, listas para su aplicación, pueden ser preparados por medio de la disolución de los citados derivados azólicos en el 1,3-propanodiol o en las mezclas de 1,3-propanodiol con alquilenglicoles y/o sus derivados, que pueden ser empleados en forma anhidra o con un bajo contenido en agua (por ejemplo de hasta un 10 % en peso, inclusive, de manera especial de hasta un 5 % en peso, inclusive).

De la misma manera, las composiciones de agentes de refrigeración, de conformidad con la invención, pueden ser empleadas en grupos de pilas de combustible, de conformidad con la publicación WO 02/063707 (8) o de conformidad con la solicitud de patente alemana con el número de expediente 102 01 276.8 (9), en las que el medio de refrigeración ha sido desionizado de manera adicional por vía electroquímica o con un agente líquido para llevar a cabo la desionización, con objeto de impedir una corrosión.

Ejemplos

La invención se explica por medio de los ejemplos siguientes, sin que la invención quede limitada por los mismos. Las composiciones de agentes de refrigeración, de conformidad con la invención, fueron examinadas de conformidad con el ensayo, que está descrito a continuación, con respecto a su idoneidad para los sistemas de refrigeración de los mecanismos de accionamiento con pilas de combustible:

Descripción del ensayo:

Se pesaron cinco metales para ensayo de aluminio (Al estañado en vacío Al, denominación: EN-AW 3005, plaqueado por soldadura sobre un solo lado con un 10 % en peso de EN-AW 4045; dimensiones: 58 x 26 x 0,35 mm con un taladro de 7 mm de diámetro), se unieron, de manera no conductora de la electricidad, por medio de un tornillo de material sintético con rosca y con discos de teflón y se dispusieron sobre dos soportes de teflón en un vaso para precipitados, de 1 litro, con esmerilado y tapa de vidrio. A continuación se cargaron 1.000 ml del líquido que debe ser ensayado. El vaso para precipitados se cerro de manera hermética al aire con la tapa de vidrio, se calentó a 88°C, y el líquido se agito vivamente con un agitador magnético. La conductibilidad eléctrica se midió al inicio del ensayo así como a intervalos semanales en una muestra líquida, que había sido tomada previamente, a la temperatura ambiente (dispositivo para medir la conductibilidad eléctrica LF 530 de la firma WTW/Weilheim). Una vez concluidos los ensayos, se sometió a las muestras de aluminio a una evaluación a simple vista y se llevó a cabo una evaluación por gravimetría después de un decapado con ácido crómico / ácido fosfórico acuoso de conformidad con la norma ASTM D 1384-94.

Los resultados pueden verse en la tabla 1. Estos muestran que, incluso al cabo de un tiempo de ensayo de 28 días no pudo observarse prácticamente un aumento de la conductibilidad eléctrica en el caso de los ejemplos 1 y 2 en el ámbito de las oscilaciones, desde el inicio del ensayo; los valores se encontraban todavía por debajo de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y, por lo tanto, eran al menos equivalentes a los de las formulaciones de conformidad con la publicación (6).

En el caso de los ensayos no se presentó una corrosión o bien una corrosión digna de consideración sobre las muestras de aluminio ensayadas

REIVINDICACIONES

1. Concentrados de agentes protectores contra la congelación para sistemas de refrigeración en mecanismos de accionamiento con pilas de combustible, a partir de los cuales resultan composiciones acuosas de agentes de refrigeración, listas para su aplicación, por medio de la dilución con agua exenta de iones, con una conductibilidad máxima de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que están constituidas por
- 5 (a) desde un 10 hasta un 90 % en peso de 1,3-propanodiol o de mezclas de 1,3-propanodiol con alquilenglicoles y/o sus derivados,
- (b) desde un 90 hasta un 10 % en peso de agua,
- (c) desde un 0,005 hasta un 5 % en peso de uno o de varios compuestos heterocíclicos, con cinco miembros, (derivados azólicos) con 2 o con 3 heteroátomos del grupo formado por el nitrógeno y el azufre, que no
10 contienen azufre o que contienen, como máximo, un átomo de azufre y que pueden portar un componente de fusión aromático o saturado, con seis miembros, y
- (d) en caso dado ésteres del ácido otro-silícico.
2. Concentrados de agentes protectores contra la congelación para sistemas de refrigeración en mecanismos de accionamiento con pilas de combustible según la reivindicación 1, que contienen, en total, desde un 0,05 hasta un 5
15 % en peso de los derivados azólicos.
3. Concentrados de agentes protectores contra la congelación para sistemas de refrigeración en mecanismos de accionamiento con pilas de combustible según la reivindicación 1 o 2, que contienen a título de derivados azólicos, el bencimidazol, el benzotriazol, el toluenotriazol, el 1H-1,2,4-triazol y/o el toluenotriazol hidrogenado.
4. Concentrados de agentes protectores contra la congelación para sistemas de refrigeración en mecanismos de accionamiento con pilas de combustible según las reivindicaciones 1 a 3, que contienen, además de los derivados azólicos, adicionalmente ésteres del ácido otro-silícico, a partir de los cuales resultan composiciones acuosas de agentes de refrigeración, listas para su aplicación, con un contenido en silicio comprendido entre 2 y 2.000 ppm en peso.
20
5. Composiciones acuosas de agentes de refrigeración, listas para su aplicación, para sistemas de refrigeración en mecanismos de accionamiento con pilas de combustible, que están constituida esencialmente por
25
- (a) desde un 10 hasta un 90 % en peso de 1,3-propanodiol o de mezclas de 1,3-propanodiol con alquilenglicoles y/o sus derivados,
- (b) desde un 90 hasta un 10 % en peso de agua,
- (c) desde un 0,005 hasta un 5 % en peso de los derivados azólicos y
- 30 (d) en caso dados ésteres del ácido otro-silícico,
- que pueden ser obtenidas por medio de la dilución de concentrados de agentes protectores contra la congelación de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, con agua exenta de iones.