



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 530**

51 Int. Cl.:
C09K 5/20 (2006.01)
C09K 5/10 (2006.01)
C23F 11/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06708473 .1**
96 Fecha de presentación : **23.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1859002**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

54 Título: **Concentrados de agente anticongelantes que contienen glicerol con protección contra la corrosión.**

30 Prioridad: **28.02.2005 EP 05004305**
01.03.2005 EP 05004450

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.10.2011

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

72 Inventor/es: **Kormann, Claudius;**
Irwin, Colin, y
Kiefer, Matthias

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

ES 2 365 530 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

Concentrados de agente anticongelante que contienen glicerol con protección contra la corrosión

5 La presente invención se refiere a concentrados de agente anticongelante/anticorrosión, procedimientos para la preparación de tales concentrados a partir de superconcentrados, composiciones acuosas de refrigerante a partir de estos concentrados así como a su uso.

Las composiciones de refrigerante para circuitos de refrigeración de motores de combustión por ejemplo de automóviles contienen en la mayoría de los casos alquilenglicoles, principalmente etilenglicol y/o propilenglicol, como componente anticongelante.

Además de otros componentes están contenidos en particular inhibidores de la corrosión.

10 En particular, en los motores de combustión modernos se alcanzan cargas de temperatura que plantean grandes requisitos para los materiales usados. Cada tipo y medida correspondiente de corrosión representa a este respecto un factor de riesgo potencial que puede llevar a reducir el tiempo de funcionamiento del motor y a disminuir la fiabilidad. Además, en los motores modernos se usan cada vez más una pluralidad de diversos materiales, por ejemplo hierro fundido, cobre, latón, suelda blanda, acero así como aleaciones de magnesio y aluminio. Mediante
15 esta pluralidad de materiales metálicos se generan problemas de corrosión potenciales adicionales, en particular en los puntos en los que los distintos metales están en contacto entre sí. En estos puntos en particular pueden aparecer fácilmente en comparación los más diferentes tipos de corrosión, por ejemplo corrosión por picadura, corrosión por fisura, erosión o cavitación.

20 Del mismo modo las composiciones de refrigerante también deben ser compatibles con los componentes no metálicos del circuito de refrigeración, por ejemplo elastómeros y plásticos de conexiones de tubos flexibles o juntas y no deben modificarlos.

Además, la composición de refrigerante es de importancia decisiva en la transmisión de calor en los motores de combustión modernos.

25 Además de los paquetes de refrigerante que ya contienen las composiciones de refrigerante listas para su uso mencionadas, los concentrados de agente anticongelante/anticorrosión son cada vez más importantes. A estos concentrados ha de añadirse únicamente agua para obtener las composiciones de refrigerante listas para su uso.

30 Los concentrados de agente anticongelante/anticorrosión contienen por tanto asimismo componentes, que por un lado sirven para la protección frente a la congelación, o sea, sirven para la disminución del punto de congelación de la mezcla, y por otro lado inhibidores de la corrosión, que sirven para la protección contra la corrosión. El porcentaje del componente anticorrosión en el concentrado asciende habitualmente hasta el 10% en peso con respecto a la cantidad total del concentrado. El porcentaje del concentrado en el agente de protección contra el enfriamiento listo para echarlo asciende habitualmente a del 10 al 60% en peso. Los concentrados pueden contener ya pequeñas cantidades de agua.

35 Además pueden obtenerse superconcentrados en particular por motivos de transporte, que presentan una cantidad reducida de componente anticongelante, es decir por lo general etilenglicol, para proporcionar un paquete lo más compacto posible. A este respecto, en la mayoría de los casos, a un concentrado se le retira tal cantidad de componente anticongelante que los demás componentes se encuentren todavía en forma disuelta.

40 Los concentrados de agente anticongelante/anticorrosión pueden obtenerse por tanto a partir de superconcentrados mediante mezclado de una cantidad determinada de componente anticongelante y dado el caso algo de agua. El porcentaje del superconcentrado en el concentrado asciende habitualmente a del 3 al 60% en peso.

Tal como se mencionó anteriormente, los alquilenglicoles, principalmente etilenglicol y/o propilenglicol, forman por lo general los componentes principales del componente anticongelante.

45 Los inhibidores de la corrosión, que sirven como componente anticorrosión se conocen en el estado de la técnica. Agentes anticongelantes que contienen ácidos carboxílicos, molibdatos o triazoles se conocen a partir de los documentos DE-A 195 47 449, EP-B 552 988 o US-A 4.561.990.

El documento EP-B 229 440 describe un componente anticorrosión a partir de un ácido monobásico alifático, un ácido de hidrocarburo dibásico y un triazol de hidrocarburo.

Ácidos especiales como componente anticorrosión se describen en el documento EP-B 479 470. Imidazoles

cuaternizados se dan a conocer en el documento DE-A 196 05 509.

El documento EP-A 816467 da a conocer además del etilenglicol y propilenglicol usados habitualmente también glicoles y éteres de glicol superiores como componente anticongelante.

5 El documento WO-A 92/01029 da a conocer una composición acuosa de refrigerante, que contiene, entre otros, glicerol.

El documento EP-A 1416563 da a conocer una composición de refrigerante para células de combustible.

El documento DE-A 10163337 da a conocer concentrados de agente de protección contra el enfriamiento y composiciones de refrigerante con protección mejorada contra la corrosión.

10 El documento US-A 2003 198847 da a conocer composiciones termoconductoras con elevada resistencia eléctrica para células de combustible.

El documento US-A 2388 155 da a conocer agentes de protección contra la corrosión para metales.

El documento US-A 4 000 079 da a conocer agentes de protección contra la corrosión y agentes contra la formación de escarcha inhibidores de la corrosión.

El documento EP-A 1010740 da a conocer líquidos de refrigeración diluidos y concentrados.

15 También se conoce en general utilizar glicerol como posibilidad, como componente del componente anticongelante.

Los documentos DE-A 3 413 416, US-A 2004/0104375 y WO-A 02/090462 mencionan por ejemplo glicerol como posible componente de disminución del punto de congelación además de los habituales glicoles, tales como etilenglicol.

20 En el documento WO-A 02/072728 se remite a la toxicidad reducida de concentrados anticongelantes a base de etilenglicol mediante la adición de cantidades reducidas de glicerol.

La protección contra la corrosión conseguida con los concentrados y mezclas conocidos hasta ahora así como los puntos de congelación alcanzables son buenos en general. No obstante, debido a un rendimiento cada vez mayor de los nuevos motores de combustión existe una demanda creciente de concentrados de agente anticongelante/anticorrosión mejorados.

25 El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar concentrados de agente anticongelante/anticorrosión de este tipo que no presenten las desventajas del estado de la técnica o que al menos las presenten de forma reducida. Estas mezclas deben presentar una relación equilibrada de las propiedades protección contra la corrosión, transmisión de calor y resistencia a la formación de escarcha.

Concentrado de agente anticongelante/anticorrosión que contiene:

30 - glicerol, ascendiendo la cantidad de glicerol a del 15 al 35% en peso con respecto a la cantidad total del concentrado;

35 - alcoholes seleccionados de alcoholes monohidroxilados, alcoholes dihidroxilados, alcoholes trihidroxilados distintos de glicerol, polihidroxialcoholes, sus éteres o mezclas de los mismos como componente anticongelante, ascendiendo la suma de las cantidades de alcohol y glicerol al menos al 75% en peso con respecto a la cantidad total del concentrado;

- un componente anticorrosión, ascendiendo la cantidad de componente anticorrosión a al menos el 1% en peso con respecto a la cantidad total del concentrado.

Se encontró concretamente que mediante el uso de un intervalo de cantidad determinado de glicerol en el concentrado pueden conseguirse propiedades mejoradas del concentrado de agente anticongelante/anticorrosión.

40 Preferiblemente la cantidad de glicerol asciende a del 20 al 30% en peso, con respecto a la cantidad total del concentrado.

A este respecto están contenidos adicionalmente alcoholes seleccionados de alcoholes monohidroxilados, alcoholes dihidroxilados, alcoholes trihidroxilados distintos de glicerol, polihidroxialcoholes, sus éteres o mezclas de los

mismos como componente anticongelante.

5 Alcoholes adicionales pueden ser etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, pentapropilenglicol, hexapropilenglicol, monoéteres de glicoles tales como el metil-, etil-, propil- y butil éter de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol. Preferiblemente son etilenglicol y propilenglicol. Se prefiere especialmente etilenglicol.

Por el término "propilenglicol" se entiende en el contexto de la presente invención 1,2-propanodiol.

10 La cantidad de componente anticongelante (glicerol y alcohol adicional o alcoholes adicionales) asciende al menos al 75% en peso con respecto a la cantidad total del concentrado. Preferiblemente la cantidad asciende al menos al 85% en peso, de manera especialmente preferible al menos al 90% en peso.

La cantidad de componente anticorrosión asciende al menos al 1% en peso con respecto a la cantidad total del concentrado. Preferiblemente la cantidad asciende al menos al 2% en peso, de manera especialmente preferible del 3 al 8% en peso.

15 En una forma de realización preferida, un concentrado de agente anticongelante/anticorrosión según la presente invención contiene adicionalmente al menos uno de los siguientes componentes en una cantidad indicada en cada caso con respecto a la cantidad total del concentrado:

(a) hasta el 5% en peso de uno o varios ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con en cada caso de 3 a 16 átomos de C en forma de sus sales de metales alcalinos, de amonio, o de amonio sustituidas;

20 (b) hasta el 5% en peso de uno o varios ácidos di o tricarboxílicos alifáticos o aromáticos con en cada caso de 3 a 21 átomos de C en forma sus sales de metales alcalinos, de amonio, o de amonio sustituidas;

(c) hasta el 1% en peso de uno o varios boratos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos, nitritos de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinos o alcalinotérreos, molibdatos de metales alcalinos o fluoruros de metales alcalinos o alcalinotérreos;

25 (d) hasta el 5% en peso de una o varias aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas con de 2 a 15 átomos de C, que pueden contener adicionalmente átomos de oxígeno de éter o grupos hidroxilo;

(e) hasta el 5% en peso de uno o varios heterociclos mono o binucleares insaturados o parcialmente saturados con de 4 a 10 átomos de C, que pueden estar benzocondensados y/o pueden portar grupos funcionales adicionales;

(f) hasta el 5% en peso de uno o varios tetra-(C₁-C₈-alcoxi)-silanos (éster alquílico tetra-C₁-C₈ del ácido ortosilícico);

(g) hasta el 10% en peso de una o varias amidas de ácido carboxílico o de ácido sulfónico;

30 (h) hasta el 1% en peso de uno o varios estabilizadores de la dureza del agua a base de poli(ácido acrílico), poli(ácido maleico), copolímeros de ácido acrílico-ácido maleico, polivinilpirrolidona, polivinilimidazol, copolímeros de vinilpirrolidona-vinilimidazol y/o copolímeros de olefinas y ácidos carboxílicos insaturados.

En los compuestos de los grupos a) a g) se trata por regla general de inhibidores de la corrosión.

35 Como ácidos monocarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos lineales o ramificados (a) se tienen en cuenta por ejemplo ácido propiónico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido ciclohexilacético, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico o ácido dodecanoico. Como ácidos monocarboxílicos aromáticos (a) son adecuados en particular ácido benzoico, además se tienen en cuenta también por ejemplo ácidos alquil(C₁ a C₈)benzoicos, tales como ácido o-, m-, p-metilbenzoico o ácido p-terc-butilbenzoico así como ácidos monocarboxílicos aromáticos que contienen grupos hidroxilo tales como ácido o-, m-, o p-
40 hidroxibenzoico, ácido o-, m- o p-(hidroximetil)benzoico o ácidos halogeno-benzoico tales como ácido o-, m- o p-fluorobenzoico.

Ejemplos típicos de ácidos di- o tricarboxílicos (b) son ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido dicitropentadienodicarboxílico, ácido ftálico, ácido tereftálico y ácidos triazintriiimocarboxílicos tales como ácido
45 6,6',6''-(1,3,5-triazin-2,4,6-tri-iltriiimino)-trihexanoico.

Todos los ácidos carboxílicos mencionados de los grupos (a) y (b) se encuentran como sales de metales alcalinos,

sobre todo como sales de sodio o de potasio, o como sales de amonio o sales de amonio sustituidas (sales de amina), por ejemplo con amoniaco, trialkilaminas o trialkanolaminas.

5 Ejemplos típicos de inhibidores de la corrosión mencionados en (c) son tetraborato de sodio (Borax), hidrogenofosfato de disodio, fosfato de trisodio, metasilicato de sodio, nitrito de sodio, nitrato de sodio, nitrato de magnesio, fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de magnesio y molibdato de sodio.

Con el uso conjunto de silicatos de metales alcalinos éstos se estabilizan convenientemente mediante fosfonatos de organosilicio o sulfonatos de organosilicio habituales en cantidades habituales.

10 Como aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas (d) con de 2 a 15, preferiblemente de 4 a 8 átomos de C, que pueden contener adicionalmente átomos de oxígeno de éter, en particular de 1 a 3 átomos de oxígeno de éter, o grupos hidroxilo, en particular de 1 a 3 grupos hidroxilo, se tienen en cuenta por ejemplo etilamina, propilamina, isopropilamina, n-butilamina, isobutilamina, sec-butilamina, terc-butilamina, n-pentilamina, n-hexilamina, n-heptilamina, n-octilamina, isononilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, mono-, di- y trietanolamina, piperidina, morfolina, anilina o bencilamina. Las aminas alifáticas y cicloalifáticas (d) son por regla general saturadas.

15 En el caso de los heterociclos (e) se trata por ejemplo de sistemas de cinco o seis miembros mononucleares con 1, 2 ó 3 átomos de nitrógeno o con un átomo de nitrógeno y un átomo de azufre, que pueden estar benzocondensados. Pueden utilizarse también sistemas binucleares de anillos parciales de cinco y/o de seis miembros normalmente con 2, 3 ó 4 átomos de nitrógeno.

20 Los heterociclos (e) pueden portar adicionalmente grupos funcionales, preferiblemente alcoxilo C₁-C₄, amino y/o mercapto. Naturalmente, la estructura principal heterocíclica puede portar también grupos alquilo, en particular grupos alquilo C₁-C₄.

Ejemplos típicos de heterociclos (e) son benzotriazol, tolutriazol (toliltriazol), tolutriazol hidroxilado, 1H-1,2,4-triazol, bencimidazol, benzotiazol, adenina, purina, 6-metoxipurina, indol, isoindol, isoindolina, piridina, pirimidina, 3,4-diaminopiridina, 2-aminopirimidina y 2-mercaptopirimidina.

25 Para los tetra-(alcoxi C₁-C₈)-silanos (f) se tienen en cuenta por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano o tetra-n-butoxisilano.

30 Las amidas (g) pueden estar alquilsustituidas dado el caso en el átomo de nitrógeno del grupo amida, por ejemplo con un grupo alquilo C₁-C₄. Naturalmente, las estructuras principales aromáticas o heteroaromáticas de la molécula también pueden portar grupos alquilo de este tipo. En la molécula pueden estar presentes uno o varios, preferiblemente uno o dos grupos amida. Las amidas pueden portar grupos funcionales adicionales, preferiblemente alcoxilo C₁-C₄, amino, cloro, flúor, hidroxilo, y/o acetilo, en particular tales grupos funcionales se encuentran como sustituyentes en anillos aromáticos o heteroaromáticos existentes.

Ejemplos típicos de amidas de ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos de este tipo del grupo (g) se exponen en el documento DE-A 100 36 031.

35 En particular, ejemplos típicos de amidas de ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos de este tipo del grupo (g) se exponen a continuación.

- amidas de ácidos carboxílicos aromáticos:

40 benzamida, 2-metilbenzamida, 3-metilbenzamida, 4-metilbenzamida, 2,4-dimetilbenzamida, 4-terc-butylbenzamida, 3-metoxibenzamida, 4-metoxibenzamida, 2-aminobenzamida (amida del ácido antranílico), 3-aminobenzamida, 4-aminobenzamida, 3-amino-4-metilbenzamida, 2-clorobenzamida, 3-clorobenzamida, 4-clorobenzamida, 2-fluorobenzamida, 3-fluorobenzamida, 4-fluorobenzamida, 2,6-difluorobenzamida, 4-hidroxibenzamida, diamida del ácido ftálico, diamida del ácido tereftálico;

- amidas de ácidos carboxílicos heteroaromáticos:

45 amida del ácido nicotínico (amida del ácido piridin-3-carboxílico), amida del ácido picolínico (amida del ácido piridin-2-carboxílico);

- amidas de ácidos carboxílicos alifáticos:

diamida del ácido succínico, diamida del ácido adípico, amida del ácido propiónico, amida del ácido hexanoico;

- amidas de ácidos carboxílicos cicloalifáticos con los grupos amida como componente del anillo:

2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, 2-piperidona, ε-caprolactama;

- amidas de ácidos sulfónicos alifáticos:

amida del ácido metanosulfónico, amida de ácido hexano-1-sulfónico;

- 5 • amidas de ácidos sulfónicos aromáticos:

amida del ácido bencenosulfónico, amida del ácido o-toluenosulfónico, amida del ácido m-toluenosulfónico, amida del ácido p-toluenosulfónico, amida del ácido 4-terc-butilbencenosulfónico, amida del ácido 4-fluorobencenosulfónico, amida del ácido 4-hidroxibencenosulfónico, amida del ácido 2-aminobencenosulfónico, amida del ácido 3-aminobencenosulfónico, amida del ácido 4-aminobencenosulfónico, amida del ácido 4-acetilbencenosulfónico.

10

Además de los componentes anticorrosión mencionados de los grupos (a) a (g) pueden utilizarse por ejemplo también sales solubles de magnesio de ácidos orgánicos, por ejemplo bencenosulfonato de magnesio, metanosulfonato de magnesio, acetato de magnesio o propionato de magnesio, hidrocabazoles o imidazoles cuaternizados, tal como se describen en el documento DE-A 196 05 509, en cantidades habituales como inhibidores adicionales.

15

De los constituyentes adicionales expuestos anteriormente de los concentrados de agente anticongelante/anticorrosión según la invención se usan conjuntamente de manera preferible ácidos carboxílicos de los grupos (a) y/o (b) y/o heterociclos del grupo (e).

20

En una forma de realización especialmente preferida, los concentrados de agente anticongelante/anticorrosión según la invención contienen en cada caso adicionalmente hasta el 5% en peso, en particular del 0,5 al 3% en peso, de dos ácidos carboxílicos distintos entre sí de los grupos (a) y/o (b) así como del 0,05 al 5% en peso, en particular del 0,1 al 0,5% en peso, de uno o varios heterociclos del grupo (e).

25

Como ácidos carboxílicos distintos entre sí de este tipo pueden utilizarse por ejemplo mezclas de un ácido monocarboxílico alifático y un ácido dicarboxílico alifático, de un ácido monocarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático, de un ácido monocarboxílico alifático y un ácido monocarboxílico aromático, de dos ácidos monocarboxílicos alifáticos o de dos ácidos dicarboxílicos alifáticos. Como heterociclos para usarse conjuntamente de manera preferible en este caso son adecuados en particular benzotriazol y tolutriazol.

30

El valor de pH de los concentrados de agentes anticongelantes según la invención se encuentra habitualmente en el intervalo de desde 4 hasta 11, preferiblemente de 4 a 10, en particular de 4,5 a 8,5. A este respecto el valor de pH deseado puede ajustarse dado el caso también mediante la adición de hidróxido de metal alcalino, para ello son especialmente adecuados amoniaco o aminas a la formulación, hidróxido de sodio o de potasio sólido así como disolución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio.

35

Preferiblemente, los ácidos carboxílicos que van a usarse conjuntamente se añaden de manera conveniente directamente como las correspondientes sales de metales alcalinos, para encontrarse automáticamente en el intervalo de pH deseado. Sin embargo los ácidos carboxílicos pueden agregarse también como ácidos libres y luego ajustar el intervalo de pH deseado y neutralizar con hidróxido de metal alcalino, amoniaco o aminas.

40

Como adyuvantes habituales adicionales, los concentrados de agente anticongelante/anticorrosión según la invención pueden contener en pequeñas cantidades habituales también desespumantes (por regla general en cantidades de desde el 0,003 hasta el 0,008% en peso) así como por motivos de higiene y de seguridad en el caso de ingestión sustancias amargas (por ejemplo del tipo benzoato de denatonio) y colorantes.

Los concentrados de agente anticongelante/anticorrosión según la invención pueden producirse mediante el mezclado sencillo de los componentes individuales.

Los concentrados según la invención pueden prepararse también a partir de superconcentrados comercialmente disponibles.

45

Por consiguiente, un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un concentrado de agente anticongelante/anticorrosión que presenta la etapa de

mezclar un superconcentrado de agente anticongelante que contiene inhibidores de la corrosión con un componente

de glicerol, presentando el componente glicerol en una cantidad, que produce en la mezcla resultante del 15 al 35% en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla y produciendo la mezcla resultante un concentrado de agente anticongelante/anticorrosión según la invención.

5 A este respecto la razón en peso de superconcentrado con respecto a componente de glicerol se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 5:1 hasta 1:50. Más preferiblemente se encuentra en el intervalo de desde 1:1 hasta 1:20.

La cantidad de glicerol asciende al menos al 15% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 20% en peso, con respecto a la cantidad total del componente de glicerol. Otros componentes pueden ser componentes habituales del componente anticongelante, preferiblemente etilenglicol y agua.

10 También son objeto de la presente invención composiciones acuosas de refrigerante con un punto de congelación reducido, en particular para la protección contra el enfriamiento de motores de combustión en el campo del automóvil, que comprenden agua y del 10 al 90% en peso, en particular del 20 al 60% en peso de los concentrados de agente anticongelante/anticorrosión según la invención.

15 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de composiciones de refrigerante según la invención en instalaciones, en las que debe garantizarse la protección frente a la formación de escarcha a partir de agua (por regla general en el intervalo de desde 0°C hasta -40°C, en particular de -20°C a -35°C) y al mismo tiempo la protección contra la corrosión de carcasas metálicas de recipientes que contienen agua. En este caso son de interés sobre todo los circuitos de refrigeración de motores de combustión, en particular en automóviles tales como automóviles para el transporte de personas y de carga. En cambio, las composiciones de refrigerante según la
20 invención pueden usarse también en motores fijos, en circuitos de agua caliente de calefacciones centrales, en radiadores calentados por resistencias, en circuitos eléctricos solares pero también en instalaciones de circulación enfriadas con refrigerante.

Ejemplos

25 En los agentes HK1, HK2 y HK3 de protección frente al enfriamiento expuestos en los siguientes ejemplos se trata de superconcentrados típicos habituales en el comercio que presentan un amplio perfil de propiedades probado y demostrado. Al añadir glicerol en los porcentajes según la invención se mejora adicionalmente este perfil de propiedades.

Ejemplo 1 Determinación del punto de formación de hielo en escamas de HK1 con/sin glicerol

30 HK1 es una mezcla de 32,6 partes de etilenglicol, 26,9 partes de disolución acuosa de hidróxido de potasio (50% en peso), 33 partes de ácido etilhexanoico, 2,2 partes de molibdato de sodio dihidratado, 2,4 partes de tolutriazol, 2,8 partes de agua así como adyuvantes (<0,2 partes).

	HK1 con glicerol, % en peso	HK1 sin glicerol, % en peso	Especificación: Norma británica BS6580
HK1	7	7	
Glicerol	25	--	
Etilenglicol	66	91	
Agua	2	2	
Punto de formación de hielo en escamas, norma ASTM D 1177 concentración, 50% en volumen	-36,0°C	-37,5°C	<-33°C

La comparación muestra que glicerol como componente anticongelante mezclado con etilenglicol posibilita una protección contra la congelación según la norma.

35 **Ejemplo 2** Prueba de corrosión por transferencia de calor de HK1 con/sin glicerol

La prueba se realiza según la norma ASTM D 4340 con HK1 con/sin glicerol en la composición tal como en el ejemplo 1 a una concentración del 25% en volumen (tipo de agua: ASTM D 4340).

Metal de prueba, aluminio fundido	Modificación del peso mg/cm ²	Aspecto del metal
HK1 con glicerol	-0,05	Se vuelve gris, pequeños depósitos
HK1 sin glicerol	+0,30	Se aclara
Especificación, norma británica BS6580	< 1	Ningún dato

5 La comparación muestra que la mezcla que contiene glicerol conduce a un mejor resultado de corrosión, porque la modificación del peso del cuerpo de prueba de aluminio es menor.

Ejemplo 3 Ensayo dinámico de corrosión en el aparato de recirculación de corrosión en caliente

10 El aparato de recirculación de corrosión en caliente es análogo al aparato conocido construido según FW Heft R 443 1986. Siempre que no se realicen modificaciones con respecto al aparato FW y la realización del ensayo, entonces pueden extraerse consultando la tabla siguiente. Para el objetivo de la presente invención se seleccionó el tipo de funcionamiento intensificado de HK durante 96 h.

Especificación	HK 96 h	FW Heft R 443 1986
Temperatura del líquido de prueba:		
Cámara caliente, entrada, °C	95	80
Cámara caliente, salida, °C	105	-
Sobrepresión, bar	1,5	1,5
Flujo, l/h	210	260
Tiempo de funcionamiento, h	96	30
Volumen del líquido de prueba, l	1	2,3
Potencia de calentamiento, W	2300	1500
Carga calorífica superficial teórica, W/cm ²	75	50
Muestras de material	GALSi6Cu4 (Peso aprox. 65 g)	GG-26 GAlSi10Mgwa
Concentración del líquido de prueba, % en volumen	30	20/40
Tipo de agua	ASTM D1384	10RrGH

Se unió con tornillos un paquete metálico que se preparó según la norma ASTM D1384. Dado el caso se introdujo en el recipiente líquido de prueba de modo que se bañó con el líquido de prueba caliente. El paquete metálico estaba compuesto por los siguientes metales y aleaciones, considerándose la serie de normas ASTM D1384, y los

metales adicionales se atornillaron junto al aluminio. El paquete metálico estaba compuesto por aleaciones:

cobre F-CU, suelda blanda LPbSn30(Sb), latón Ms - 63, acero II, colada gris GG - 26, G-ALSi6Cu4, ALMn, AL 99,5, G-ALSi12.

5 Los metales se trataron de manera habitual (es decir tal como según la norma ASTM D1384 o FVV R443 1986). Las modificaciones de peso se registraron, si no se indica de otro modo, según el decapado.

Ejemplo 4 Ensayo dinámico de corrosión con HK2 con/sin glicerol

El ensayo se realizó tal como se indica en el ejemplo 3.

10 HK2 es una mezcla de 87,8 partes de etilenglicol, 5,4 partes de disolución acuosa de hidróxido de sodio (50% en peso), 1,3 partes de ácido adípico, 5,0 partes de ácido sebácico, 0,4 partes de tolutriazol, así como adyuvantes (<0,2 partes).

	HK2 con glicerol	HK2 sin glicerol
Mezcla (180 g)	100 g de HK2 38 g de etilenglicol 42 g de glicerol	100 g de HK2 80 g de etilenglicol
Modificación del peso de la pieza de muestra de aluminio (muestra circular) HK96h KV23922	13 mg	36 mg

La comparación muestra que la mezcla que contiene glicerol conduce a un mejor resultado de corrosión, porque la modificación del peso del cuerpo de prueba de aluminio tras 96 h de duración del ensayo es menor.

Ejemplo 5 Ensayo dinámico de corrosión con HK3 con/sin glicerol

15 El ensayo se realizó de la manera indicada en el ejemplo 3.

HK3 es una mezcla de 81,5 partes de etilenglicol, 5,9 partes de disolución acuosa de hidróxido de sodio (50% en peso), 5,4 partes de ácido etilhexanoico, 3,1 partes de ácido sebácico, 0,03 partes de silicato estabilizado, 2,7 partes de Borax, 0,3 partes de benzotriazol, 0,7 partes de nitrato de sodio así como adyuvantes (<0,4 partes).

	HK3 con glicerol	HK3 sin glicerol
Mezcla (270 g)	100 g de HK3 107 g de etilenglicol 63 g de glicerol	100 g de HK3 170 g de etilenglicol
Modificación de la temperatura de la pieza de prueba de aluminio (muestra circular) HK96h KV23931	1°C	5°C

20 La comparación muestra que la mezcla que contiene glicerol conduce a un mejor resultado de corrosión, porque el aumento de temperatura del cuerpo de prueba de aluminio tras 96 h de duración de ensayo es menor.

REIVINDICACIONES

1. Concentrado de agente anticongelante/anticorrosión que contiene
- glicerol, ascendiendo la cantidad de glicerol a del 15 al 35% en peso con respecto a la cantidad total del concentrado;
- 5 - alcoholes seleccionados de alcoholes monohidroxilados, alcoholes dihidroxilados, alcoholes trihidroxilados distintos de glicerol, polihidroalcoholes, sus éteres o mezclas de los mismos como componente anticongelante, ascendiendo la suma de las cantidades de alcohol y glicerol al menos al 75% en peso con respecto a la cantidad total del concentrado;
- 10 - un componente anticorrosión, ascendiendo la cantidad de componente anticorrosión al menos al 1% en peso con respecto a la cantidad total del concentrado.
2. Concentrado según la reivindicación 1, caracterizado porque adicionalmente está contenido al menos uno de los siguientes componentes en una cantidad indicada en cada caso con respecto a la cantidad total del concentrado:
- (a) hasta el 5% en peso de uno o varios ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con en cada caso de 3 a 16 átomos de C en forma de sus sales de metales alcalinos, de amonio, o de amonio sustituidas;
- 15 (b) hasta el 5% en peso de uno o varios ácidos di o tricarboxílicos alifáticos o aromáticos con en cada caso de 3 a 21 átomos de C en forma de sus sales de metales alcalinos, de amonio, o de amonio sustituidas;
- (c) hasta el 1% en peso de uno o varios boratos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos, nitritos de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinos o alcalinotérreos, molibdatos de metales alcalinos o fluoruros de metales alcalinos o alcalinotérreos;
- 20 (d) hasta el 5% en peso de una o varias aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas con de 2 a 15 átomos de C, que pueden contener adicionalmente átomos de oxígeno de éter o grupos hidroxilo;
- (e) hasta el 5% en peso de uno o varios heterociclos mono o binucleares insaturados o parcialmente saturados con de 4 a 10 átomos de C, que pueden estar benzocondensados y/o pueden portar grupos funcionales adicionales;
 - (f) hasta el 5% en peso de uno o varios tetra-(C₁-C₈-alcoxi)-silanos (éster alquílico tetra-C₁-C₈ del ácido ortosilícico);
- 25 (g) hasta el 10% en peso de una o varias amidas de ácidos carboxílicos o de ácidos sulfónicos;
- (h) hasta el 1% en peso de uno o varios estabilizadores de la dureza del agua a base de poli(ácido acrílico), poli(ácido maleico), copolímeros de ácido acrílico-ácido maleico, polivinilpirrolidona, polivinilimidazol, copolímeros de vinilpirrolidón-vinilimidazol y/o copolímeros de olefinas y ácidos carboxílicos insaturados.
- 30 3. Concentrado según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el valor de pH del concentrado se encuentra en el intervalo de desde 4 hasta 11.
4. Procedimiento para la preparación de un concentrado de agente anticongelante/anticorrosión que comprende la etapa de mezclar un superconcentrado de agente anticongelante que contiene inhibidores de la corrosión con un componente de glicerol, presentando el componente glicerol en una cantidad, que produce en la mezcla resultante del 15 al 35% en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla y produciendo la mezcla resultante un
- 35 concentrado de agente anticongelante/anticorrosión según una de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Composición acuosa de refrigerante que contiene del 10 al 90% en peso de un concentrado según una de las reivindicaciones 1 a 3.
6. Uso de una composición de refrigerante según la reivindicación 5 en instalaciones, en las que deben garantizarse la protección contra la formación de escarcha a partir de agua y al mismo tiempo la protección contra la corrosión de
- 40 carcasas metálicas de recipientes que contienen agua.