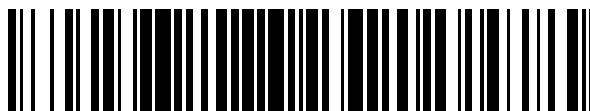


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 452**

51 Int. Cl.:
C09K 5/20 (2006.01)
C23F 11/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03784149 .1**
96 Fecha de presentación: **01.08.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1529088**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2005**

54 Título: **Agente anticongelante acuoso, sin glicol, que contiene sales de ácidos dicarboxílicos**

30 Prioridad:
02.08.2002 DE 10235477

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
WENDEROOTH, BERND;
FERNANDEZ-GONZALEZ, MONICA;
DAMBACH, STEFAN;
MACHETANZ, LUDWINA y
NITZSCHKE, UWE

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 390 452 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

Agente anticongelante acuoso, sin glicol, que contiene sales de ácidos dicarboxílicos

La presente invención se refiere a composiciones anticongelantes acuosas a base de sales de ácidos dicarboxílicos. Estas son adecuadas para usarse como refrigerantes en motores de combustión, por ejemplo en vehículos con motor, como líquidos de transferencia de calor, por ejemplo en plantas de energía solares, o como salmueras frigoríficas, por ejemplo en plantas de enfriamiento estacionarias.

Las composiciones anticongelantes para los ciclos de enfriamiento de motores de combustión de automóviles, por ejemplo, contienen casi siempre alquilenglicoles, principalmente etilenglicol y/o propilenglicol, como componente anticongelante. Además de otros componentes, también están contenidos, ante todo, inhibidores de corrosión.

Principalmente en los motores de combustión modernos se alcanzan cargas térmicas que plantean exigencias altas para los materiales usados. Cada tipo y cualquier medida de corrosión representan un factor de riesgo potencial que puede conducir al acortamiento de vida útil del motor y a la disminución de la confiabilidad. Además, en los motores modernos cada vez se usa más una cantidad grande de diferentes materiales, por ejemplo hierro fundido, cobre, latón, soldadura blanda, acero así como aleaciones de magnesio y de aluminio. Debido a esta gran cantidad de materiales metálicos se generan adicionalmente problemas de corrosión potenciales, principalmente en los sitios en los que los diferentes metales están en contacto mutuo. Principalmente en estos sitios pueden presentarse, de manera comparativamente fácil, los más diversos tipos de corrosión, por ejemplo corrosión por picaduras, erosión por tensofisuración, erosión o cavitación.

La protección ante la corrosión lograda con las mezclas conocidas hasta ahora, como también los puntos de congelamiento, son buenos en términos generales. Sin embargo, las mezclas de agua con alquilenglicoles tienen una termoconductividad peor que el agua. Por lo tanto, desde hace mucho tiempo se ha intentado desarrollar formulaciones refrigerantes acuosas sin glicol en las cuales se reduce el punto de congelamiento mediante adición de sales. Ya existen numerosas patentes y solicitudes de patente que proponen soluciones para esta problemática.

En la US 2,233,185 se describen anticongelantes acuosos para radiador, sin glicol, los cuales contienen sales de sodio y de potasio de los llamados "ácidos grasos" que no tienen más de 9 átomos de carbono, por ejemplo formiato, acetato y/o propionato de potasio para reducir el punto de congelamiento.

La EP-A 0 306 972 y su equivalente US 5,104,562 describen composiciones refrigerantes acuosas para radiador, resistentes a la helada, parcialmente o totalmente sin glicol, los cuales contienen formiato y acetato de potasio para disminuir el punto de congelamiento.

La DE-A 41 07 442 describe soluciones acuosas de sales de metales alcalinos, sin glicol, a base de mezclas de acetato/carbonato como agentes de transferencia de calor y refrigerantes.

La DE-A 195 10 012 revela líquidos refrigerantes acuosos a base de sales de ácido propiónico.

La WO 96/26990 describe refrigerantes resistentes a la helada y líquidos de transferencia de calor que contiene mezclas de acetato y formiato de potasio además de inhibidores de corrosión como componentes principales.

La EP-A 1 007 600 revela salmueras de refrigeración a base de acetatos y/o formiatos de metales alcalinos que adicionalmente contienen sulfitos de metal alcalino además de los inhibidores de corrosión usuales.

En la WO 99/37733 se describen líquidos refrigerantes acuosos, sin glicol, con inhibidores de corrosión, los cuales contienen sales de metal alcalino de ácido acético y/o ácido fórmico como componentes anticongelantes.

La WO 01/94494 describe líquidos refrigerantes acuosos con propiedades mejoradas de transferencia de calor a base de formiato de cesio.

La WO 01/05906 revela formulaciones acuosas para usarse como anticongelantes para radiador y líquidos de transferencia de calor que contienen, además de inhibidores de corrosión, una mezcla de sales de ácido carboxílico de C₁-C₂, sales de ácido carboxílico de C₃-C₅ y opcionalmente sales de ácido carboxílico de C₆-C₁₂. No se revela el uso de sales de ácido dicarboxílico.

La EP-A 0 077 767 describe composiciones anticongelantes y descongeladoras acuosas, principalmente para descongelar superficies congeladas de calles y carreteras. Las composiciones contienen, además de opcionalmente otros componentes que disminuyen el punto de congelamiento, sales hidrosolubles de uno o varios ácidos dicarboxílicos con al menos tres átomos de carbono, por ejemplo mezclas de sales de ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico. Las formulaciones también deben ser parcialmente útiles para la transferencia de calor y frío en, por ejemplo, condensadores, radiadores e intercambiadores de calor en la industria, el comercio y a nivel doméstico a temperaturas de -20 a +100°C. En general, en los rangos de concentración, que son necesarios para lograr un efecto anticongelante suficiente, las sales de ácido dicarboxílico descritas en la EP-A 0 077 767 no son adecuadas para usarse en composiciones refrigerantes o anticongelantes debido al efecto corrosivo.

SU 1726 489 revela un refrigerante acuoso que contiene 10 a 50 % en peso de una sal de un ácido dicarboxílico alifático saturado en forma de una sal de metal alcalino y otras sustancias inhibidoras de corrosión.

5 EP 1 170 347 revela un aditivo refrigerante que está presente en forma de un sólido, de una pasta o de un líquido como concentrado y puede adicionarse al sistema refrigerante de una máquina. El aditivo contiene uno o varios ácidos dicarboxílicos y otras sustancias inhibidoras de corrosión así como además una sal inorgánica. El ácido dicarboxílico puede estar presente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso.

GB 1 004 259 divulga una composición inhibidora de corrosión que contiene una sal de un ácido dicarboxílico saturado de 6 a 30 átomos de carbono y otras sustancias inhibidoras de corrosión. La concentración de la sal de ácido dicarboxílico está indicada con 0,1 a 5 % en peso.

10 Hasta ahora, a pesar de las mejores propiedades de transferencia de calor en la práctica no ha podido tener éxito ningún refrigerante o anticongelante libres de glicol. Esto se debe principalmente a la deficiente protección anticorrosión, principalmente incluso en motores modernos, a pesar de las propiedades por otra parte satisfactorias respecto de la reducción del punto de congelamiento. Por ejemplo, los formiatos y acetatos propuestos con frecuencia son muchas veces muy corrosivos. Entonces, existe la necesidad de un refrigerante libre de glicol con
15 protección anticorrosiva al menos igual de buena que en las formulaciones conocidas que contienen glicol.

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar anticongelantes/refrigerantes de este tipo que no presenten las desventajas del estado de la técnica. Estas mezclas deben tener una relación balanceada entre las propiedades de protección contra la corrosión, la transferencia de calor y la resistencia ante la helada. Principalmente debe resultar una conductividad térmica mejorada en comparación con las composiciones anticongelantes que contienen glicol, conocidas hasta ahora.
20

Este objeto se logra mediante una composición anticongelante acuosa que contiene 10 a 50 % en peso de una o varias sales del grupo de los ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados e insaturados, y aromáticos en forma de la sal de metal alcalino, amonio o metal alcalino térreo, que contiene además a) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los ácidos monocarboxílicos alifáticos con 3 a 16 átomos de C en forma de sus sales de metal alcalino, amonio y sales sustituidas de amonio.
25

Este objeto se logra además usando 10 a 50 % en peso de una o varias sales de un ácido dicarboxílico del grupo de los ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados e insaturados, y aromáticos en forma de la sal de metal alcalino, amonio o alcalino térreo, así como con a) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los ácidos monocarboxílicos alifáticos con 3 a 16 átomos de C en forma de sus sales de metal alcalino, amonio y de amonio sustituido, como agente anticongelante.
30

El uso mencionado es principalmente ventajoso en líquidos refrigerantes, líquidos portadores de calor o salmueras de refrigeración.

Mediante la combinación de composiciones anticorrosivas usuales con sales de ácidos dicarboxílicos, que de otra manera son muy corrosivas en concentraciones superiores, se suprime de manera sorprendente su efecto corrosivo. En esta combinación, se esta manera, son adecuadas las sales de ácido dicarboxílico como composición anticongelante. De este modo, en las composiciones anticongelantes de la invención no solo se logra una buena protección anticongelante con un punto de floculación según ASTM D 1177 por debajo de -30°C, sino que también una conductividad térmica excelente ligada con una muy buena protección anticorrosiva.
35

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos comprenden ácido ftálico y ácido tereftálico.

40 Preferentemente se emplean las sales de ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, con 2 a 15 átomos de C o mezclas de los mismos. Ácidos adecuados de esta clase según la invención comprenden ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido undecandiólico, ácido dodecandiólico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido sórbico. De acuerdo con la invención también pueden emplearse mezclas de ácidos carboxílicos que se producen industrialmente, tal como se comercializan, por ejemplo, bajo la denominación Sokalan® DCS (ácidos dicarboxílicos de C₄-C₈) de la BASF AG.
45

Principalmente se emplean ácidos dicarboxílicos saturados, lineales con 4 a 12 átomos de C o mezclas de los mismos, un ejemplo de los cuales es Sokalan® DCS. El empleo de sales de ácido adípico es el más preferido.

50 Todos los ácidos carboxílicos previamente mencionados se encuentran presentes en las composiciones anticongelantes de la invención como sal de metal alcalino, preferentemente como sal de sodio o sal de potasio, o como sal de amonio o sal de amonio sustituido, por ejemplo en la forma de amoniaco, trialkilaminas o trialkanolaminas. Las sales por lo regular están presentes como las bis-sales pero también pueden estar presentes en la forma de mono-sales de los ácidos dicarboxílicos o como mezclas de bis- y monosales.

55 En una modalidad preferida de la presente invención como sustancia inhibidora de corrosión se emplean uno o varios compuestos de los siguientes grupos listados a continuación.

- b) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los ácidos di- y tricarboxílicos alifáticos y aromáticos, respectivamente con 3 a 21 átomos de C en forma de sus sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido, donde en caso de un ácido dicarboxílico éste es diferente del ácido dicarboxílico empleado como anticongelante según la invención;
- 5 c) 0 a 1 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de boratos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, silicatos de metal alcalino, nitritos de metal alcalino, nitratos de metal alcalino y alcalino térreo, molibdatos y fluoruros de metal alcalino y alcalino térreo;
- d) 0 a 1 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los estabilizantes de agua dura a base de ácido poliacrílico, ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico-ácido maleico, polivinilpirrolidona, polivinilimidazol, 10 copolímeros de vinilpirrolidona-vinilimidazol y copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados y olefinas;
- e) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de las amidas de ácido carboxílico y amidas de ácido sulfónico;
- f) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los heterociclos mono - y bicíclicos, insaturados y parcialmente insaturados con 4 a 10 átomos de C, los cuales pueden estar benzo-fusionados y portar grupos 15 funcionales adicionales,
- g) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los tetra-(alcoxi de C₁-C₈)-silanos (ésteres de tetraalquilo de C₁-C₈ de ácido ortosilícico);
- h) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de las aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas con 2 a 15 átomos de C, que pueden contener adicionalmente átomos de oxígeno de éter y grupos hidroxilo.
- 20 Pueden emplearse uno o varios compuestos de los grupos de sustancias a) a h) listados previamente respectivamente. Las sustancias empleadas adicionalmente pueden provenir de un único o de varios grupos de sustancias a) a h).
- Ejemplos de ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales, ramificados y cíclicos del grupo a) comprenden ácido propiónico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido ciclohexilacético, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 25 nonanoico, ácido isononanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico y ácido dodecanoico.
- Ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos del grupo a) comprenden ácido benzoico y ácidos benzoicos sustituidos. Ejemplos de éstos comprenden ácido alquilbenzoico de C₁ a C₈, principalmente ácido o-, m- y p-metilbenzoico y ácido p-ter-butylbenzoico así como ácidos monocarboxílicos aromáticos que contienen grupos hidroxilo, principalmente ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico y ácido o-, m- y p-(hidroximetil)benzoico y ácidos halogenobenzoico, 30 principalmente ácido o-, m- y p-fluorobenzoico y ácido benzoico sustituido con grupos nitro, principalmente ácido o-, m- y p-nitrobenzoico. Se prefiere el empleo de ácido benzoico no sustituido.
- Ejemplos de ácidos di- y tricarboxílicos del grupo b) comprenden ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanoico, ácido dodecandioico, ácido dicitlopentadiendicarboxílico, ácido ftálico, ácido tereftálico y ácidos triazina- 35 triiminocarboxílicos, por ejemplo 6, 6', 6''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triiltriimino)-trihexanoico.
- Los ácidos carboxílicos mencionados en los literales a) y b) se presentan como sales de metal alcalino, preferentemente como sales de sodio o potasio, o sales de amonio o sales de amonio sustituido (sales de amina), por ejemplo de amoniaco, trialkilaminas o alcanolaminas. También pueden emplearse las correspondientes imidas de los ácidos dicarboxílicos.
- 40 Ejemplos de compuestos mencionados en el literal c) son tetraborato de sodio (bórax), hidrofosfato disódico, fosfato trisódico, 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. Los compuestos mencionados tienen propiedades inhibitoras de corrosión. Al usar conjuntamente silicatos de metal alcalino, éstos se estabilizan convenientemente mediante organosilicofosfonatos u organosilicosulfonatos usuales en cantidades usuales.
- 45 Adicionalmente a los componentes inhibidores mencionados también pueden emplearse en cantidades usuales aditivos, por ejemplo sales solubles de magnesios de ácidos orgánicos, por ejemplo bencenosulfonato de magnesio, metanosulfonato de magnesio, acetato de magnesio o propionato de magnesio, hidrocarbazoles o imidazoles cuaternarios, tal como se describen en la DE-A 196 05 509. También pueden emplearse sulfitos tal como se revelan en la EP-A 1007 600.
- 50 Ejemplos de amidas de ácido carboxílico y ácidos sulfónicos del grupo e) comprenden amidas de ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heteroaromáticos y amidas de ácido sulfónico respectivamente con 2 a 16 átomos de C, preferentemente con 3 a 12 átomos de C.

Ejemplos de las amidas de ácido carboxílico y ácido sulfónico mencionadas antes se listan a continuación:

5 Benzamida, 2-metilbenzamida, 3-metilbenzamida, 4-metilbenzamida, 2,4-dimetilbenzamida, 4-ter.-butilbenzamida, 3-metoxiben-
 10 zamida, 4-metoxiben-
 zamida, 2-aminoben-
 zamida (amida de ácido antranílico), 3-aminoben-
 zamida, 4-aminoben-
 zamida, 3-amino-4-metilbenzamida, 2-cloroben-
 zamida, 3-cloroben-
 zamida, 4-cloroben-
 zamida, 2-
 fluoroben-
 zamida, 3-fluoroben-
 zamida, 4-fluoroben-
 zamida, 2,6-difluoroben-
 zamida, 4-hidroxiben-
 zamida, 2-
 hidroxiben-
 zamida, (amida de ácido salicílico), diamida de ácido ftálico, diamida de ácido tereftálico, amida de ácido
 nicotínico (amida de ácido piridin-3-carboxílico), amida de ácido picolínico (ácido de ácido piridino-2-carboxílico),
 diamida de ácido succínico, diamida de ácido adípico, amida de ácido propiónico, amida de ácido hexanoico, 2-
 pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, 2-piperidona, ε-caprolactama, amida de ácido bencenosulfónico, amida de ácido o-
 toluenosulfónico, amida de ácido m-toluenosulfónico, amida de ácido p-toluenosulfónico, amida de ácido 4-ter.-
 butilbencenosulfónico, amida de ácido 4-fluorobencenosulfónico, amida de ácido 4-hidroxibencenosulfónico, amida
 de ácido 2-aminobencenosulfónico, amida de ácido 3-aminobencenosulfónico, amida de ácido 4-
 aminobencenosulfónico, amida de ácido 4-acetilbencenosulfónico.

15 Opcionalmente, las amidas del grupo e) pueden estar sustituidas con alquilo en el átomo de nitrógeno del grupo
 amida, por ejemplo por un grupo alquilo de C₁-C₄. Las estructuras básicas, aromáticas o heteroaromáticas, de la
 molécula obviamente también pueden portar grupos alquilo de este tipo. En la molécula pueden estar presentes uno
 o varios grupos amida, preferentemente uno o dos. Las amidas pueden tener adicionalmente grupos funcionales,
 preferentemente del grupo de alcoxi de C₁-C₄, amino, cloro, flúor, hidroxilo y acetilo. Los grupos funcionales
 mencionados antes se presentan principalmente como sustituyentes en diferentes anillos aromáticos y
 heteroaromáticos.

20 Ejemplos de heterociclos del grupo f) comprenden sistemas monocíclicos de cinco o seis miembros con 1, 2 o 3
 átomos de nitrógeno o con un átomo de nitrógeno y un átomo de azufre, en cuyo caso los sistemas mencionados
 pueden estar benzofusionados. También pueden emplearse sistemas bicíclicos de anillos parciales de cinco o seis
 miembros típicamente con 2, 3 o 4 átomos de nitrógeno. Los heterociclos f) pueden portar grupos funcionales
 25 adicionales, preferentemente del grupo que se compone de alcoxi de C₁-C₄, amino y mercapto. Obviamente la
 estructura básica heterocíclica puede estar sustituida con grupos alquilo.

Heterociclos preferidos f) comprenden benzotriazol, tolutriazol, tolutriazol hidrogenado, 1H-1,2,4-triazol,
 bencimidazol, benzotiazol, adenina, purina, 6-metoxipurina, indol, isoindol, isoindolina, piridina, pirimidina, 3,4-
 diaminopiridina, 2-aminopirimidina y 2-mercaptopirimidina.

30 Ejemplos de tetra-(alcoxi de C₁-C₈)silanos del grupo de g) comprenden tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-
 propoxisilano o tetra-n-butoxisilano.

Ejemplos de aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas del grupo h) con 2 a 15 átomos de C, que pueden
 35 contener adicionalmente átomos de oxígeno de éter o grupos hidroxilo, comprenden etilamina, propilamina,
 isopropilamina, n-butilamina, isobutilamina, sec.-butilamina, ter.-butilamina, n-pentilamina, n-hexilamina, n-
 heptilamina, n-octilamina, isononilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, mono-, di- y
 trietanolamina, piperidina, morfolina, anilina y bencilamina. Las aminas alifáticas y cicloalifáticas h) son
 preferentemente saturadas. Se prefiere el empleo de aminas con 4 a 8 átomos de C.

40 El valor de pH de la composición anticongelante de la invención se encuentra usualmente en el rango de 6 a 11,
 preferentemente de 6 a 10, principalmente de 7 a 9,5. En tal caso, el valor de pH deseado también puede ajustarse
 opcionalmente adicionando a la formulación hidróxido de metal alcalino, amoniaco o aminas, hidróxido de sodio o de
 potasio sólido; asimismo, hidróxido de sodio o de potasio acuoso es particularmente adecuado para este propósito.
 Los ácidos carboxílicos a usar conjuntamente se adicionan convenientemente al mismo tiempo que la
 correspondiente sal de metal alcalino con el fin de ponerla automáticamente en el rango de pH deseado. Sin
 embargo, los ácidos carboxílicos también pueden adicionarse como ácidos libres y luego neutralizar con hidróxido
 de metal alcalino, amoniaco o aminas y ajustar el rango de pH deseado.

45 En términos generales, las composiciones anticongelantes de la invención no contienen glicol.

En una modalidad las composiciones anticongelantes acuosas de la invención también pueden contener además
 pequeñas cantidades, principalmente menos que 10 % en peso de etilenglicol o propilenglicol o mezclas de
 alquilenglicoles o de glicerina con etilenglicol o propilenglicol. Por "propilenglicol" en el marco de la presente
 invención se entiende tanto 1,2- como también 1,3-propilenglicol.

50 En otra modalidad las composiciones anticongelantes de la invención también pueden contener además cantidades
 pequeñas, menores a 10 % en peso y principalmente menores a 5,5 % en peso de polietilenglicoles y/o
 polipropilenglicoles con 2 a 15 unidades de glicoléter como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol,
 dipropilenglicol, tripropilenglicol y tetrapropilenglicol. También pueden estar contenidos los correspondientes éteres
 hidrosolubles de alquilenglicol o polialquilenglicol como, por ejemplo, éter monometílico de trietilenglicol.

55 Los anticongelantes de la invención pueden contener otros auxiliares en cantidades bajas usuales, como
 antiespumantes, por lo regular en cantidades de 0,001 a 0,010 % en peso, colorantes individuales o dos o más
 colorantes, así como sustancias amargas por razones de higiene y de seguridad en el caso de una ingesta. Un
 ejemplo de una sustancia amarga adecuada es benzoato de denatonio. Los colorantes mencionados se seleccionan

preferentemente del grupo que se compone de C.I. Direct Blue (azul directo) 199. (C.I. 74190), C.I. Direct Blue (azul directo) 86 (C.I. 74180), C.I. Acid Green (verde ácido) 25 (C.I. 61570), C.I. Acid Yellow (amarillo ácido) 73 (C.I. 45350), C.I. Reactive Violet (violeta reactivo) 5 (C.I. 18097) y Uranina (fluoresceína de sodio) y mezclas de los mismos.

5 Las formulaciones de la invención pueden contener además, adicionalmente, una o varias sustancias orgánicas o inorgánicas que reducen el punto de congelación como, por ejemplo, formiatos, acetatos y/o propionatos, tal como se conocen del estado de la técnica. Por principio también son posibles mezclas con composiciones anticongelantes para radiador sin glicol o que contienen glicol o glicerina.

10 Los anticongelantes acuosos de la invención tienen ante todo una ostensiblemente mejor inhibición de corrosión frente a las composiciones que se conocen del estado de la técnica. Este efecto es particularmente bueno en el caso de la combinación de las sales de ácido dicarboxílico empleadas según la invención con una o varias sustancias de los grupos a) a h). Aún más preferida es la combinación de una o varias sustancias de los grupos a), b), c), d) y/o f). Principalmente se prefiere el uso de sales de ácido 2-etilhexanoico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido benzoico, ácido isononanoico, ácido sebácico y ácido dodecandicarboxílico así como de tolutriazol, benzotriazol, 1H-1,2,4-triazol, molibdato de sodio y metasilicato de sodio.

15 Las soluciones acuosas a base de sales de ácidos dicarboxílicos son adecuadas para el uso como composiciones anticongelantes para radiador para motores de combustión, por ejemplo en vehículos o barcos de motor. Además también son adecuadas como líquidos para la transferencia de calor, por ejemplo para la operación de plantas solares, por ejemplo de edificios privados o públicos para obtener agua caliente; o como salmueras de enfriamiento, por ejemplo en plantas de enfriamiento estacionarias tales como, por ejemplo, en depósitos de almacenamiento en frío o congelado para almacenar alimentos, en cuyo caso se prefiere el uso como refrigerante para radiador para motores de combustión.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar la invención sin restringirla a los mismos.

Ejemplos

25 Los nuevos anticongelantes acuosos para radiador de conformidad con la invención en teoría pueden prepararse simplemente mezclando y disolviendo las sustancias de partida en agua, lo cual se describe a continuación a manera de ejemplo para el ejemplo 1:

Ejemplo 1 (relaciones cuantitativas de las sustancias de partida según la tabla 1):

30 Se mezcla primero agua destilada con ácido adípico y mediante agitación se disuelve adicionando KOH al 50%. A esta solución se agrega entonces una segunda solución la cual se ha preparado de antemano a partir de agua destilada, KOH al 50%, ácido dodecandicarboxílico y una mezcla de metasilicato de sodio x 5H₂O/silicofosfonato. A esto se agrega entonces también ácido 2-etilhexanoico, ácido 4-hidroxibenzoico, benzotriazol y tolutriazol, y se obtiene una solución transparente con un pH de 9.

En la tabla 1 se listan las sustancias de partida de los ejemplos 1 a 4 de la invención.

35 Tabla 1:

Sustancias de partida [% en peso]	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Ácido adípico	27,45	24,00	24,00		27,45
Sokalan®DCS				27,00	
H ₂ O	27,06	26,14	33,19	28,46	23,56
KOH, al 50% en H ₂ O	44,44	41,74	39,00	43,04	44,44
Tripropilenglicol					3,50
Acido 2-etilhexanoico	0,58	3,50	1,00	0,58	0,58
Ácido p-hidroxibenzoico	0,21				0,21
Acido benzoico				0,21	
Ácido Dodecandicarboxílico	0,03			0,03	0,03
Tolutriazol	0,05	2,42	0,50	0,50	0,50

ES 2 390 452 T3

Benzotriazol	0,05			0,05	0,05
Molibdato de sodio x 2H ₂ O		2,20	2,20		
Metasilicato de sodio x 5H ₂ O	0,11		0,10	0,11	0,11
Silicofosfonato de sodio	0,02		0,01	0,02	0,02

Las tablas 2 y 3 muestran los resultados de la corrosión de las formulaciones de conformidad con la invención y de los ejemplos comparativos 1 y 2 en la Prueba de Corrosión de Vidriería de conformidad con la ASTM D 1384-97 y en la Prueba de Corrosión con Calor Estático de conformidad con la ASTM D 4340.

- 5 Como puede verse, con los nuevos anticongelantes acuosos para radiador según la invención, se logran una muy buena protección anticongelante (véanse puntos de floculación congelada en la tabla 2) unida con una excelente protección contra la corrosión en las más diferentes aleaciones de metal, el cual en conjunto es significativamente mejor que el estado de la técnica hasta ahora en el caso de los refrigerantes libres de glicol.

Tabla 2:

Ensayo de corrosión de vidriería según ASTM D 1384.97							
Anticongelante para radiador (concentración: 100 % de volumen)							
	Ej. 1	Ej. 2	Ej.3	Ej. 4	Ej. 5	Comparación 1 (WO 01/05906, Ej. 2)	Comparación 2 (EP O077 767, Ej. 1)
Puntos de floculación helada [°C] según ASTM D 1177:	-37	-35	-30	<-35	<~35	-25 a -34	<-35
Cambios de peso: Cuerpos ensayados	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]	[mg/cm ²]
Cobre	-0.09	-0.15	0.01	-0.12	-0,04	-0.16	+0.15
Soldadura blanda	0.03	0.01	0.02	-0.23	-0,06	-4.89	-25.37
Vidrio	-0.06	-0.32	0.03	-0.11	0,02	-0.17	+0.14
Acero	0.02	0.02	0.00	0.00	0,02	0.01	-1.18
Hierro gris	0.04	0.02	0.06	0.02	-0,01	-4.18	-35.30
Aluminio fundido	0.02	0.05	-0.03	-0.01	0,00	-0.19	-0.69
Apariencia del refrigerante después del ensayo:	Transpa rente	Transpa rente	Transpa rente	Transpa rente	Transpa rente	turbia	precipitaciones muy aspecto café

ES 2 390 452 T3

Tabla 3

Prueba de corrosión con calor estático según ASTM D 4340-98			
Anticongelante para radiador ensayado (concentración: 100% en volumen):			
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 5
Cambios de peso: Cuerpos ensayados:	[mg/cm ² /semana]	[mg/cm ² /semana]	[mg/cm ² /semana]
Aluminio fundido	-0.28	-0.19	-0,13

REIVINDICACIONES

1. Composición anticongelante acuosa que contiene 10 a 50 % en peso de una o varias sales del grupo de los ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados e insaturados, y aromáticos en forma de la sal de metal alcalino, amonio sal de metal alcalino térreo, que contiene además
- 5 a) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los ácidos alifáticos monocarboxílicos con 3 a 16 átomos de C en forma de sus sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido.
2. Composición anticongelante según la reivindicación 1, caracterizada porque se emplean sales de ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados con 2 a 15 átomos de C o mezclas de los mismos.
- 10 3. Composición anticongelante según la reivindicación 2, caracterizada porque el ácido dicarboxílico es un ácido dicarboxílico alifático saturado lineal con 4 a 12 átomos de C, principalmente ácido adípico.
4. Composición anticongelante según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la sal es una sal de sodio o de potasio, una sal de amoniaco, trialquilamina o trialcanolamina.
- 15 5. Composición anticongelante según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque se emplean adicionalmente uno o más compuestos de los siguientes grupos listados a continuación:
- b) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los ácidos di- y tricarboxílicos alifáticos y aromáticos respectivamente con 3 a 21 átomos de C en forma de sus sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido, donde en el caso del empleo de un ácido dicarboxílico éste es diferente del ácido dicarboxílico empleado como composición anticongelante;
- 20 c) 0 a 1 % en peso de uno o varios compuestos del grupo del borato de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, silicatos de metal alcalino, nitritos de metal alcalino, nitratos de metal alcalino y alcalino térreo, molibdatos y fluoruros de metal alcalino y alcalino térreo;
- 25 d) 0 a 1 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los estabilizadores de agua dura a base de ácido poliacrílico, ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico- ácido maleico, polivinilpirrolidona, polivinilimidazol, copolímeros de vinilpirrolidona-vinilimidazol y copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados y olefinas;
- e) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de las amidas de ácido carboxílico y amidas de ácido sulfónico;
- 30 f) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los heterociclos insaturados y parcialmente insaturados, mono- y bicíclicos, con 4 a 10 átomos de C, los cuales pueden estar benzofusionados o portar grupos funcionales adicionales,
- g) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los tetra-(alcoxi de C₁-C₈)-silanos (ésteres de tetraalquilo de C₁-C₈ de ácido ortosilícico);
- h) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de las aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas con 2 a 15 átomos de C, las cuales pueden contener adicionalmente átomos de oxígeno de éter o grupos hidroxilo.
- 35 6. Composición anticongelante según la reivindicación 5, caracterizada porque está contenida la combinación de una o más sustancias de los grupos a), b), c) d) y/o f).
7. Composición anticongelante según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque principalmente se usan sales de ácido 2-etilhexanoico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido benzoico, ácido isononanoico, ácido sebácico y ácido dodecandicarboxílico así como tolutriazol, benzotriazol, 1H-1,2,4-triazol, molibdato de sodio y metasilicato de sodio.
- 40 8. Composición anticongelante según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque su pH se encuentra en el rango de 6 a 11, preferentemente 6 a 10, principalmente 7 a 9,5.
9. Composición anticongelante según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque contiene menos de 10 % en peso y principalmente menos de 5,5 % en peso de etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicoles y/o polipropilenglicoles con 2 a 15 unidades de éter de glicol.
- 45 10. Uso de 10 a 50 % en peso de una o más sales de un ácido dicarboxílico del grupo de los ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados e insaturados, y aromáticos en forma de la sal de metal alcalino, de amonio o de metal alcalino térreo, así como con

- a) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los ácidos monocarboxílicos alifáticos con 3 a 16 átomos de C en forma de sus sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido como composición anticongelante.
- 5 11. Uso según la reivindicación 10, en composiciones anticongelantes, líquidos refrigerantes, líquidos de transferencia de calor o salmueras de refrigeración.
12. Uso según la reivindicación 10 o 11, caracterizado porque se emplean sales de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, con 2 a 15 átomos de C o mezclas de los mismos.
13. Uso según la reivindicación 12, caracterizado porque el ácido dicarboxílico es un ácido dicarboxílico alifático saturado lineal con 4 a 12 átomos de C.
- 10 14. Uso según una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizada porque adicionalmente se emplean uno o más compuestos de los grupos listados a continuación:
- b) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los ácidos di- y tricarboxílicos alifáticos y aromáticos respectivamente con 3 a 21 átomos de C en forma de sus sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido, donde en el caso de emplear un ácido dicarboxílico, éste es diferente del ácido dicarboxílico empleado como composición anticongelante;
- 15 c) 0 a 1 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los boratos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, silicatos de metal alcalino, nitritos de metal alcalino, nitratos de metal alcalino y alcalino térreo, molibdatos y fluoruros de metal alcalino y alcalino térreo;
- d) 0 a 1 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los estabilizadores de agua dura a base de ácido poliacrílico, ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico – ácido maleico, polivinilpirrolidona, polivinilimidazol, copolímeros de vinilpirrolidona-vinilimidazol y copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados y olefinas;
- 20 e) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de las amidas de ácido carboxílico y amida de ácido sulfónico;
- f) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los heterociclos mono- o bicíclicos, insaturados y parcialmente insaturados con 4 a 10 átomos de C, los cuales pueden ser benzofusionados o portar grupos funcionales adicionales,
- 25 g) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de los tetra-(alcoxi de C₁-C₈)-silanos (ésteres de tetraalquilo de C₁-C₈ de ácido ortosilícico);
- h) 0,01 a 5 % en peso de uno o varios compuestos del grupo de las aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas con 30 2 a 15 átomos de C, los cuales pueden contener adicionalmente átomos de oxígeno de éter o grupos hidroxilo.