

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 262**

51 Int. Cl.:

C23F 11/08 (2006.01)

C09K 5/10 (2006.01)

C09K 5/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2014 PCT/EP2014/051988**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14124826**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014 E 14702047 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2956520**

54 Título: **Concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión y composición refrigerante acuosa fabricada a partir de ella**

30 Prioridad:

13.02.2013 EP 13155014

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.06.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DIETL, HARALD;
NITZSCHKE, UWE y
WEISS, GERHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 768 262 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

Concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión y composición refrigerante acuosa fabricada a partir de ella

5 La presente invención se refiere a un novedoso concentrado de anticongelante a base de líquidos que disminuyen el punto de congelación como componente principal, compuestos orgánicos especiales que tienen azufre como agentes protectores contra la corrosión así como otros agentes protectores contra la corrosión, diferentes de ellos. Este concentrado de anticongelante es adecuado para refrigerantes, por ejemplo motores de combustión, y para líquidos de transferencia de calor. Además, la presente invención se refiere a una composición refrigerante acuosa fabricada a partir de ella. Además la presente invención se refiere al uso de esta composición refrigerante acuosa para el enfriamiento de un motor de combustión, cuyo dispositivo de refrigeración fue fabricado de aluminio mediante soldadura, con un fluido de fluoroaluminato. Además, la presente invención se refiere al uso de determinados compuestos orgánicos que tienen azufre, como agentes protectores contra la corrosión en tales concentrados de anticongelante y en general en composiciones refrigerantes acuosas.

15 Las composiciones refrigerantes para los dispositivos de refrigeración (que están contruidos usualmente como circuitos de refrigeración) de motores de combustión de por ejemplo automóviles, contienen usualmente alquilenglicoles como monoetilenglicol o monopropilenglicol, dado el caso en mezcla con glicerina, como componente protector de congelación, que disminuyen el punto de congelación de la composición refrigerante. Aparte de otros componentes como antiespumantes, colorantes o sustancias amargas, están presentes en particular agentes protectores contra la corrosión (inhibidores de corrosión).

20 Sobre todo en motores modernos de combustión se alcanzan cargas de temperatura que imponen elevadas exigencias a los materiales usados. Cada tipo y cada extensión de corrosión representa al respecto un factor potencial de riesgo, que puede conducir al acortamiento del tiempo de vida del motor y a la disminución de la confiabilidad. Además, de manera creciente en motores modernos se usa una multiplicidad de diferentes materiales, por ejemplo hierro fundido, cobre, latón, soldadura blanda, acero así como aluminio, aleaciones de aluminio y aleaciones de magnesio. Por esta multiplicidad de materiales metálicos surgen adicionalmente problemas potenciales de corrosión, en particular en las posiciones en las cuales están en contacto mutuo diferentes metales. En particular en tales posiciones pueden ocurrir de manera comparativamente suave los más diversos tipos de corrosión como corrosión con formación de picaduras, corrosión con escisión, erosión o cavitación. Así mismo, las composiciones refrigerantes tienen que ser compatibles también con componentes no metálicos de los dispositivos de refrigeración, por ejemplo elastómeros y plásticos como compuestos para mangueras o sellamientos, y no permiten su modificación. Además, también es de importancia decisiva el tipo de la composición refrigerante, en la transferencia de calor en motores modernos de combustión.

35 Desde hace tiempo, los dispositivos de refrigeración o circuitos de refrigeración para motores de combustión, que son usados usualmente en la construcción de aviones y automóviles pero también para motores estacionarios, son producidos predominantemente o solamente de aluminio o aleaciones de aluminio. Al respecto, se usan procedimientos especiales de soldadura, por ejemplo aquellos con atmósfera de gas protector. En tales procedimientos de soldadura se requiere el uso de un fluido. Usualmente para ello se usa fluoroaluminato de potasio como fluido, por ejemplo en mezcla de KAlF_4 , K_2AlF_5 y K_3AlF_6 (obtenible en el mercado por ejemplo bajo la denominación Nocolok®).

40 Una parte del fluido mencionado permanece adherida después del procedimiento de soldadura, sobre la superficie del dispositivo de refrigeración. Estos residuos de fluido en el dispositivo de refrigeración, después de llenar con las composiciones refrigerantes acuosas e iniciar la operación del motor, mediante una cadena de reacciones químicas que están en mutuo equilibrio, con el agua y los constituyentes de las composiciones refrigerantes acuosas, conducen más o menos rápidamente a la precipitación de geles de hidróxido de aluminio y con ello a la formación de lodos en el circuito de refrigeración. Mediante ello se limitan fuertemente la efectividad de la liberación de calor del motor y en consecuencia de ello también las funciones del intercambio de calor, del enfriamiento del aire de carga y el enfriamiento de aceite de aceite de transmisión. Además, por la presencia de los geles de hidróxido de aluminio se influye negativamente en la protección contra la corrosión del refrigerante porque como consecuencia, por adsorción de los inhibidores de corrosión sobre los geles de hidróxido de aluminio, se disminuye considerablemente el efecto de protección contra la corrosión.

55 A partir del documento WO 2009/111443 A2 se conocen líquidos de transferencia de calor a base de alcoholes, que pueden ser usados en dispositivos de transferencia de calor, que por uso de fluidos de fluoroaluminato de potasio contienen componentes de aluminio soldados. Para estos líquidos de transferencia de calor se recomienda una amplia serie de posibles agentes protectores individuales contra la corrosión, de naturaleza orgánica o inorgánica como molibdatos, wolframatos, vanadatos, fosfatos, antimonatos, nitratos, nitruros, boratos, azoles o carboxilatos. Como azoles que contienen azufre que pueden usarse se menciona 2-mercaptobenzotiazol (MTB). En

5 la tabla 1 se cita, como concentrado base de refrigerante, una formulación (I) a base de monoetilenglicol con >94 % en peso etilenglicol, 0,1-0,3 % en peso de toluiltriazol, 0,2-0,5 % en peso de nitrato, 0,04-0,1 % en peso de molibdato, 0,1-2,0 % en peso de bórax, 0,1-0,5 % en peso de ácido fosfórico, <0,3 % en peso de MBT, 0,1-0,5 % en peso de silicato y 0,4-2,0 % en peso de NaOH/KOH, en la que MBT podría pero no tiene que representar mercaptobenzotiazol, puesto que no se indica ninguna aclaración para MBT.

El documento US 5080818 divulga anticongelantes de glicol, agua y un agente protector contra la corrosión, que protege contra la congelación el agua de refrigeración en un motor de combustión, con refrigeración de líquido. Además, se cita la formulación del problema de la protección contra la corrosión de partes de aluminio en automóviles. Explícitamente se divulga una composición que contiene mercaptobenzotiazol o su sal de sodio.

10 El documento WO 99/61545 A1 divulga una formulación anticongelante para inhibir e impedir la erosión y corrosión de aluminio y otros metales, que dejan líquidos acuosos en sistemas de refrigeración de automotores. El mercaptobenzotiazol o su sal de sodio son mencionados como agente protector contra la corrosión.

15 El documento WO 2006/092376 A1 divulga concentrados anticongelantes/protectores contra la corrosión, que tienen glicerina, que como un componente pueden contener heterociclos, entre otros benzotiazol, y muestran un efecto conveniente en la corrosión del aluminio.

El documento US 6309697 describe la protección temporal de superficies metálicas ante la corrosión, con ayuda de emulsiones aceite en agua, que contienen sales solubles en agua de ácidos benzotiazoliltiocarboxílicos. Sin embargo, como superficies metálicas se describen aquellas de acero, no se menciona un uso en agentes protectores del radiador.

20 El documento US 5347008 describe ácidos tio(ciclo)alcanopolicarboxílicos y su uso como inhibidores contra la corrosión, particularmente para metales de hierro, en los que sin embargo se menciona también un efecto sobre aluminio y cobre.

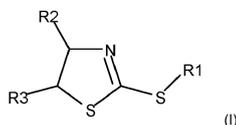
25 Sin embargo, hasta ahora no se había encontrado una composición refrigerante adecuada con protección contra la corrosión para motores de combustión, que recoja realmente los requerimientos respecto a una elevada tolerancia de fluidos en el uso en dispositivos de enfriamiento de aluminio, soldados con los fluidos mencionados. Por ello, fue objetivo de la presente invención suministrar un concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión, a partir del cual pueda obtenerse una composición refrigerante acuosa que exhiba una elevada tolerancia frente a los residuos de líquidos de fluoroaluminato en enfriadores de aluminio soldado, es decir que ya no presente tendencia o que la tenga claramente baja, a las precipitaciones de geles de hidróxido de aluminio y a la formación de lodo del circuito de refrigeración y con ello haga posible una efectiva protección contra la corrosión.

30 De acuerdo con ello, se encontró un concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión, adecuado para refrigerante y líquidos de transferencia de calor, el cual contiene

(A) como componente principal por lo menos un líquido que disminuye el punto de congelación elegido de entre alcoholes monovalentes, divalentes y trivalentes, polihidroalcoholes, sus éteres y mezclas de ellos;

35 (B) por lo menos un compuesto orgánico que tiene azufre, elegido de entre

por lo menos un 2-tiotiazol de la fórmula general I



40 en el cual la variable R¹ es un radical carboxialquilo de la fórmula -(C_mH_{2m})-COOX, en la que m representa un número de 1 a 4 y es X hidrógeno, un catión de metal alcalino, un catión amonio o un catión amonio sustituido, y las variables R² y R³ definen independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄, en la cual R² y R³ pueden formar conjuntamente también con los dos átomos de carbono del anillo de tiazol al cual están unidos, un anillo saturado o insaturado de cinco o seis miembros y

(B3) ácido carboxílico alifático que tiene azufre, como agente protector contra la corrosión;

45 (C) por lo menos una sal inorgánica de molibdato como otro agente protector contra la corrosión;

(D) por lo menos una sal inorgánica de fosfato como otro agente protector contra la corrosión;

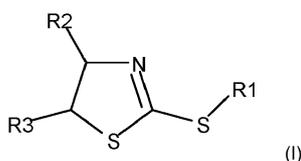
(E1) por lo menos un ácido monocarboxílico lineal o ramificado, alifático o cicloalifático en forma de sus sales de metal alcalino, de amonio o de amonio sustituido, con 3 a 16 átomos de carbono en la parte ácida.

El componente (A) anticongelante, que representa la parte principal del concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención y con ello por regla general totaliza más de 50 % en peso del concentrado, cuida en el inicio de operación del motor de combustión con composición refrigerante generada a partir de ella, en un ambiente claramente inferior a 0 °C, de un inicio del motor sin problemas, y de acuerdo con ello en la operación del motor cuida de un buen comportamiento de fluidez y una buena disipación de calor. Como alcoholes mono-, di- o trivalentes, polihidroxicoholes y sus éteres, son adecuados para el componente (A) por ejemplo metanol, etanol, n- e isopropanol, n-, iso- y sec. butanol, furfuro, tetrahidrofurfurilalcohol, furfurilalcohol etoxilado, alcoxicanolos como metoxietanol, monoetilenglicol, monopropilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, tetraetilenglicol, tetrapropilenglicol, pentaetilenglicol, pentapropilenglicol, hexaetilenglicol, hexapropilenglicol, glicerina, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltol, 1,2,6-hexanotriol, trimetilopropano, trimetiloetano, pentaeritritol, así como monoéteres de glicoles como metil-, etil-, propil- y butiléteres, entre estos últimos preferiblemente n-butiléter de monoetilenglicol, monopropilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol. Evidentemente son aplicables también mezclas de los mencionados alcoholes, polihidroxicoholes y éteres. En el marco de la presente invención, bajo el concepto de propilenglicol deberían entenderse tanto 1,2-propanodiol como también 1,3-propanodiol.

En una forma preferida de realización, el concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con la invención contiene como líquido (A) que disminuye el punto de congelación, monoetilenglicol, monopropilenglicol o mezclas de monoetilenglicol o monopropilenglicol con hasta 35 % en peso de glicerina, referido en cada caso a la cantidad total de líquido que disminuye el punto de congelación. De modo muy particular se prefiere el uso de monoetilenglicol sin mezclar otros alcoholes o éteres.

El concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con la invención contiene como agente protector contra la corrosión por lo menos un 2-tiotiazol de la fórmula general I

25



en el cual la variable R^1 es un radical carboxialquilo de la fórmula $-(C_mH_{2m})-COOX$, en la que m representa un número de 1 a 4 y es X hidrógeno, un catión de metal alcalino, un catión amonio o un catión amonio sustituido, y las variables R^2 y R^3 definen independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_4 , en la cual R^2 y R^3 pueden formar conjuntamente también con los dos átomos de carbono del anillo de tiazol al cual están unidos, un anillo saturado o insaturado de cinco o seis miembros.

El radical alquileo C_1 a C_4 en la variable R^1 puede ser un grupo ramificado como 1,2-propileno, 1,2-butileno o 2,3-butileno o una agrupación polimetileno lineal. Preferiblemente R^1 denomina un radical de la fórmula $-(CH_2)_m-COOX$, en la cual m representa el número 1, 2, 3 o 4, preferiblemente representa el número 2 o 3.

Si una o ambas variables R^2 y R^3 denominan grupos alquilo C_1 a C_4 , tales grupos alquilo son elegidos usualmente de entre metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo. En particular ambos R^2 y R^3 denominan hidrógeno o una de estas variables denomina hidrógeno y la otra denomina metilo o etilo o las dos variables R^2 y R^3 forman con los dos átomos de carbono de anillo del anillo de tiazol, al cual están unidos, un anillo de benceno (forman un nuevo anillo sobre benceno).

Si la variable X es un catión de metal alcalino, este es por ejemplo litio o preferiblemente sodio o potasio. Si la variable X significa un catión amonio no sustituido, este se deriva de amoniaco (NH_3). Si la variable X significa un catión amonio sustituido, este se deriva por ejemplo de mono-, di- o trialquilaminas como mono-, di- o trietilamina o de trialcanolaminas como trietanolamina o trisopropanolamina.

Los agentes protectores contra la corrosión individuales particularmente preferidos son ácido (2-benzotiaziltio)-acético, ácido 3-(2-benzotiaziltio)-propiónico o una sal de ellos de metal alcalino, de amonio o de amonio sustituido. Los dos agentes protectores contra la corrosión mencionados son obtenibles en el mercado bajo la denominación Sanbit® ABT y Danbit® PBT (fabricante: Sanshin Chemical Industry).

En la forma de realización (B3) para el agente (B) protector contra la corrosión, el por lo menos un compuesto orgánico que tiene azufre contiene un ácido carboxílico alifático que tiene azufre. Los compuestos (B3) pueden

contener una o varias, en particular 1, 2 o 3 funciones carboxilo. El azufre allí presente puede estar como función sulfuro, sulfóxido o sulfona. Los compuestos (B3) pueden contener en la molécula aún radicales hidrocarbilo de naturaleza alifática, cicloalifática y/o aralifática así como dado el caso aún otros heteroátomos y/o grupos funcionales.

5 En una forma preferida de realización, el concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con la invención contiene como agente (B3) protector contra la corrosión por lo menos un ácido carboxílico alifático que tiene azufre, elegido de entre ácido 2,2-mercaptodiacético, ácido (tiobenzoiltio)-acético, 2-hidroxi-*alquil*carboxilalquilsulfuros, 2-hidroxi-*alquil*carboxilalquilsulfóxidos y sus sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido. El ácido 2,2-mercaptodiacético (también denominado como ácido tioglicólico: HOOC-CH₂-S-CH₂-COOH) y ácido (tiobenzoiltio)-acético (Ph-CS-S-CH₂-COOH) son obtenibles en el comercio. Los 2-hidroxi-*alquil*carboxilalquilsulfuros y 2-hidroxi-*alquil*carboxilalquilsulfóxidos de la fórmula *alquil*-CH(OH)-CH₂-S(=O)_n-*alquilen*-COOH son descritos en el documento EP 0 025 125 A1 como inhibidores de corrosión para el tratamiento de instalaciones que conducen agua como instalaciones de generación de vapor, sistemas de calentamiento, circuitos de agua de refrigeración y sistemas de conducción de agua.

15 Los agentes (C) protectores contra la corrosión usados usualmente son las sales de metales alcalinos, de amonio o de amonio sustituido del ácido molibídico H₂MoO₄ o el ácido de sí mismo, en los que las sales de metales alcalinos, de amonio o de amonio sustituido tienen el significado mencionado anteriormente. En el concentrado de acuerdo con la invención, que normalmente exhibe un valor de pH de 4 a 11, el componente (C) está presente entonces sin embargo por regla general de modo total o parcial en forma de sal. Pueden usarse también mezclas de ellos. Los representantes típicos de tales molibdatos (C) son molibdato de sodio y molibdato de potasio.

Los agentes protectores contra la corrosión (D) usados usualmente son las sales de metales alcalinos, de amonio o de amonio sustituido del ácido orto-fosfórico H₃PO₄ o el ácido en sí mismo, en los que las sales de metales alcalinos, de amonio o de amonio sustituido tienen el significado mencionado anteriormente. En el concentrado de acuerdo con la invención, que normalmente exhibe un valor de pH de 4 a 11, en particular de 7 a 11, el componente (D) está sin embargo presente entonces por regla general total o parcialmente en forma de sal. Cuando se usa ácido ortofosfórico libre, usualmente éste es transformado con hidróxido de sodio o de potasio, amoníaco o las correspondientes aminas en las sales deseadas. Además, como componente (D) son adecuadas también las sales de metales alcalinos, de amonio o de amonio sustituido del ácido difosfórico, de los ácidos metafosfóricos, de los ácidos pirofosfóricos y/o de los ácidos polifosfóricos o de los ácidos en sí mismos, en los que las sales de metales alcalinos, de amonio o de amonio sustituido tienen el significado mencionado anteriormente. Pueden usarse también mezclas de las mencionadas sales y/o ácidos. Son representantes típicos de tales fosfatos (D) dihidrogenofosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, fosfato de trisodio, difosfato de sodio, pirofosfato de tetrasodio, tripilfosfato de sodio, hexametáfosfato de sodio así como las sales de potasio análogas de ellos.

35 Como agentes protectores contra la corrosión entran en consideración, adicionalmente a los grupos (E1) de acuerdo con la invención, representantes individuales o mezclas de tales representantes de los siguientes grupos (E2) de ácidos carboxílicos:

(E1) ácidos monocarboxílicos alifático, cicloalifático o aromáticos con en cada caso 3 a 16 átomos de carbono en forma de sus sales de metales alcalinos, de amonio o de amonio sustituido;

40 (E2) ácidos di- o tricarboxílicos alifáticos o aromáticos con en cada caso 3 a 21 átomos de carbono en forma de sus sales de metales alcalinos, de amonio o de amonio sustituido.

Como ácidos monocarboxílicos lineales o de cadena ramificada, alifáticos o cicloalifáticos del grupo (E1) entran en consideración por ejemplo ácido propiónico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido ciclohexilacético, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico o ácido dodecanoico. Como ácidos monocarboxílicos aromáticos del grupo (E1) son adecuados en particular ácido benzoico, además entran en consideración también por ejemplo ácidos *alquil* C₁ a C₈ benzoicos como ácido o-, m- o p-metilbenzoico o ácido p-tert.-butilbenzoico, ácidos monocarboxílicos aromáticos que tienen grupos hidroxilo como ácido o-, m- o p-hidroxibenzoico o ácido p-(hidroximetil)-benzoico o ácidos halogenobenzoicos como ácido o-, m- o p-fluorobenzoico.

50 Son ejemplos típicos de ácidos di- o tricarboxílicos del grupo (E2) ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido dicitropentadienodicarboxílico, ácido tereftálico, ácido ftálico y ácidos triazintriminocarboxílicos como ácido 6,6',6''-(1,3,5-triazin-2,4,6-triiltriimino)-trihexanoico.

55 Los ácidos carboxílicos (E1) y (E2) mencionados están presentes usualmente de modo total o predominantemente como sales de metales alcalinos, de amonio o de amonio sustituido - como se definieron anteriormente, aunque

debieran haber sido añadidos como ácidos libres en la preparación del concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención, puesto que el concentrado exhibe normalmente un valor de pH de 4 a 11, en particular de 7 a 11. Los componentes (E1) y (E2) usados como ácidos carboxílicos libres son transformados usualmente con hidróxido de sodio, de potasio, amoníaco o las correspondientes aminas, en las sales deseadas.

5 Para la conseguir el objetivo fijado inicialmente es esencial la interacción de los agentes protectores (B) a (E1) contra la corrosión en el líquido (A) que reduce el punto de congelación. Además, el concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con la invención puede contener aun otro agente protector contra la corrosión y/u otros componentes aditivos, en cada caso individualmente o en mezclas y en las cantidades usuales para ello.

10 Como otros agentes protectores contra la corrosión (F) a (K) entran en consideración:

(F) como sales inorgánicas, boratos de metales alcalinos, silicatos de metales alcalinos, nitritos de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinos o alcalinotérreos y/o fluoruros de metales alcalinos o alcalinotérreos;

(G) aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas con 2 a 15 átomos de carbono, que pueden contener adicionalmente átomos de oxígeno de éter o grupos hidroxilo;

15 (H) heterociclos mono- o dinucleares insaturados o parcialmente insaturados con 4 a 10 átomos de carbono, que forman un nuevo anillo sobre un anillo de benceno y/o pueden portar grupos funcionales adicionales;

(J) tetra-(alcoxi C₁-C₈)-silanos (tetra alquil-C₁-C₈ ésteres de ácido ortosilícico);

(K) amidas de ácido carboxílico o -sulfónico.

20 Adicionalmente a los mencionados agentes (B) a (K) protectores contra la corrosión, como otros inhibidores pueden usarse por ejemplo también sales solubles de magnesio de ácidos orgánicos, como bencenosulfonato de magnesio, metanosulfonato de magnesio, acetato de magnesio o propionato de magnesio, hidrocabazoles o imidazoles cuaternizados, como se describen en el documento DE-A 196 05 509, en cantidades usuales.

25 Son ejemplos típicos de sales (F) inorgánicas el tetraborato de sodio (bórax), metasilicato de sodio, nitrito de sodio, nitrato de sodio, nitrato de magnesio, fluoruro de sodio, fluoruro de potasio y fluoruro de magnesio. En el uso de silicatos de metales alcalinos y metasilicatos de metales alcalinos, estos son estabilizados de manera conveniente mediante organosilicofosfonatos u organosilicosulfonatos en cantidades usuales.

30 Las aminas (G) exhiben preferiblemente 2 a 9, en particular 4 a 8 átomos de carbono. Las aminas (G) son preferiblemente aminas terciarias. Las aminas (G) contienen preferiblemente 0 a 3 átomos de oxígeno de éter o 0 a 3 grupos hidroxilo. Son ejemplos típicos para las aminas (G) etilamina, propilamina, iso-propilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina, tert.-butilamina, n-pentilamina, n-hexilamina, n-heptilamina, n-octilamina, 2-etilhexilamina, n-nonilamina, iso-nonilamina, di-n-propilamina, diiso-propilamina, di-n-butilamina, mono-, di- y trietanolamina, mono-, di- y triisopropanolamina, piperidina, morfolina, ciclohexilamina, anilina y bencilamina. Por regla general, las aminas (G) alifáticas y cicloalifáticas son saturadas.

35 Los heterociclos (H) son en particular sistemas mononucleares con cinco o seis miembros con 1, 2 o 3 átomos de nitrógeno, que pueden formar otro anillo sobre un anillo de benceno. Pueden usarse también sistemas dinucleares con anillos parciales heterocíclicos con cinco y/o seis miembros con normalmente en total 2, 3 o 4 átomos de nitrógeno. Los heterociclos (H) pueden portar adicionalmente grupos funcionales como alcoxi C₁ a C₄, amino dado el caso sustituido o mercapto. El armazón base heterocíclico puede portar evidentemente también grupos alquilo, en particular grupos alquilo C₁ a C₄. Los ejemplos típicos de heterociclos (H) son benzotriazol, tolutriazol (toluilutriazol), 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.

40 Para los silanos (J) entran en consideración por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano o tetra-n-butoxisilano.

45 En el documento DE-A 100 36 031 se citan ejemplos típicos de las amidas de ácido carboxílico aromáticas, heteroaromáticas, alifáticas y cicloalifáticas (con el grupo amido como componente del anillo) que pueden usarse en este caso, así como de las amidas de ácido sulfónico (K) alifáticas y aromáticas que pueden usarse en este caso. Como ejemplos de representantes de todas las amidas allí mencionadas, se mencionan en esta memoria sólo las siguientes: adipamida, benzamida, antranilamida, 3- y 4-aminobenzamida, N-metil-2-pirrolidona, picolamida, nicotinamida, bencenosulfonamida, o- y p-toluenosulfonamida y 2-aminobencenosulfonamida.

50 Como otros componentes (L) a (O) aditivos entran en consideración:

(L) estabilizantes del agua dura a base de ácido poliacrílico, ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico-ácido maleico, polivinilpirrolidona, polivinilimidazol, copolímeros de vinilpirrolidona-vinilimidazol y/o copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados y olefinas; un estabilizante del agua dura obtenible en el comercio es respecto a esto Sokalan® CP 42;

5 (M) antiespumantes;

(N) colorantes;

(O) sustancias amargas por razones de higiene y seguridad en el caso de una deglución, por ejemplo sustancias amargas del tipo de benzoato de denatonio.

10 La cantidad de líquido (A) que disminuye el punto de congelación en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente por lo menos 75 % en peso, preferiblemente por lo menos 80 % en peso, en particular por lo menos 85 % en peso, sobre todo por lo menos 90 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

15 La cantidad total de agentes (B) a (K) protectores contra la corrosión en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 1 a 70 % en peso, preferiblemente 2 a 35 % en peso, en particular 2,5 a 15 % en peso, sobre todo 3 a 10 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

La cantidad de compuesto orgánico que tiene azufre en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente 0,03 a 3 % en peso, sobre todo 0,07 a 1 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

20 La cantidad de sal (C) de molibdato inorgánico en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0,001 a 2 % en peso, en particular 0,003 a 1 % en peso, sobre todo 0,007 a 0,5 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

La cantidad de sal (D) de fosfato inorgánico en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0,1 a 8 % en peso, en particular 0,1 a 5 % en peso, sobre todo 0,1 a 3 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

25 La cantidad de ácido monocarboxílico (E1) lineal o de cadena ramificada, alifático o cicloalifático en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0,1 a 10 % en peso, en particular 0,5 a 8 % en peso, sobre todo 1 a 5 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

30 La cantidad de sal (F) borato-, silicato-, nitrito-, nitrato- y/o fluoruro inorgánico en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0 a 2 % en peso, en particular 0,01 a 2 % en peso, sobre todo 0,1 a 1 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

La cantidad de amina (G) alifática, cicloalifática y/o aromática en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0 a 5 % en peso, en particular 0,01 a 5 % en peso, sobre todo 0,1 a 3 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

35 La cantidad de heterociclos (H) mono- o dinucleares en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0 a 5 % en peso, en particular 0,01 a 5 % en peso, sobre todo 0,05 a 2 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

La cantidad de tetra-(alcoxi C₁-C₈)-silanos (J) en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0 a 5 % en peso, en particular 0,01 a 5 % en peso, sobre todo 0,1 a 2 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

40 La cantidad de amida (K) de ácido carboxílico y/o -sulfónico en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0 a 10 % en peso, en particular 0,01 a 10 % en peso, sobre todo 0,1 a 5 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

45 La cantidad de estabilizantes (L) de agua dura en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0 a 1 % en peso, en particular 0,01 a 1 % en peso, sobre todo 0,05 a 0,5 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

La cantidad de antiespumante (M) en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0 a 0,5 % en peso, en particular 0,001 a 0,05 % en peso, sobre todo 0,002 a 0,02 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

La cantidad de colorante (N) en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0 a

0,05 % en peso, en particular 0,001 a 0,05 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado.

5 La cantidad de sustancia amarga (O) en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención es usualmente 0 a 0,05 % en peso, en particular 0,001 a 0,05 % en peso, referido en cada caso a la cantidad total de concentrado.

Además, el concentrado de acuerdo con la invención de anticongelante puede contener aun pequeñas cantidades de agua, usualmente 0 a 10 % en peso, en particular 0 a 5 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del concentrado. La totalidad de la cantidad de todos los componentes (incluyendo el agua) presentes en el concentrado de anticongelante de acuerdo con la invención, es en todos los casos 100,0 % en peso.

10 En una forma preferida de realización, el concentrado de acuerdo con la invención de anticongelante contiene de 75 a 99,5 % en peso del líquido (A) que disminuye el punto de congelación, en suma 0,5 a 25 % en peso de los agentes (B) a (E1) protectores contra la corrosión, 0 a 10 % en peso de otros agentes protectores contra la corrosión diferentes de (B) a (E1), elegidos normalmente de entre los mencionados grupos (F) a (K), así como 0 a 10 % en peso de agua.

15 El concentrado de acuerdo con la invención de anticongelante puede ser fabricado mediante mezcla simple de los componentes individuales. Sin embargo, el concentrado de acuerdo con la invención de anticongelante puede ser fabricado también mediante dilución de un superconcentrado correspondiente, en el cual los componentes (B) a (O) activos están presentes en concentración más alta, con el líquido (A) que reduce el punto de congelación que actúa como componente anticongelante y, dado el caso, algo de agua. La fracción del superconcentrado en el
20 concentrado es por regla general de 3 a 60 % en peso. Los superconcentrados son generados - usualmente para propósitos de transporte - a partir de concentrados de concentración normal, mediante retiro de una cantidad tal de componente anticongelante, que los otros componentes escasamente están presentes en forma disuelta.

25 Es objetivo de la presente invención también una composición refrigerante acuosa, que contiene 10 a 90 % en peso, en particular 20 a 60 % en peso, del concentrado de acuerdo con la invención de anticongelantes. La composición acuosa de acuerdo con la invención refrigerante es fabricada usualmente a partir del concentrado de acuerdo con la invención de anticongelante, mediante dilución de una cantidad correspondiente de agua.

30 Otro objetivo de la presente invención es el uso de la composición acuosa de acuerdo con la invención refrigerante mencionada, para el enfriamiento de un motor de combustión, cuyo dispositivo de enfriamiento ha sido fabricado predominantemente o solamente de aluminio, usando un procedimiento de soldadura con un fluido de fluoroaluminato. Mediante ello se resuelve de manera sobresaliente el problema ilustrado inicialmente para tales dispositivos de refrigeración, de las precipitaciones de geles de hidróxido de aluminio, y la formación de lodo del circuito de refrigeración. Con ello, la composición acuosa de acuerdo con la invención refrigerante exhibe una tolerancia claramente superior frente a los residuos de fluidos de fluoroaluminato y mediante ello causa una protección más efectiva contra la corrosión.

35 Una serie de los compuestos (B) orgánicos que tienen azufre mencionados, es adecuada además en general como agente protector contra la corrosión excepcionalmente bien eficaz en concentrados de anticongelante -también en dispositivos de refrigeración y circuitos de transferencia de calor, que no tienen refrigerador de aluminio soldado por uso de fluidos de fluoroaluminato. Por ello, es objetivo de la presente invención también el uso de ácido (2-benzotiaziltio)-acético, ácido 3-(2-benzotiaziltio)-propiónico, ácido 2,2-mercaptodiacético, ácido (tiobenzotiltio)-acético, 2-hidroxialquilcarboxilalquil-sulfuros, 2-hidroxialquilcarboxilalquilsulfóxidos y sus sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido, como agente protector contra la corrosión en concentrados de anticongelante a base de líquidos que disminuyen el punto de congelación como componente principal, que son elegidos de entre alcoholes monovalentes, divalentes y trivalentes, polihidroxialcoholes, sus éteres y mezclas de ellos, y en composiciones refrigerantes acuosas fabricadas a partir de ellos .

45 Los siguientes ejemplos deberían ilustrar la presente invención, sin limitarla.

Ejemplos

50 Los siguientes ensayos de corrosión fueron ejecutados de acuerdo con ASTM D 4340. Esta prueba estándar sirve para la determinación de la susceptibilidad a la corrosión de aluminio o aleaciones de aluminio en dispositivos de refrigeración para motores de combustión. El equipo estándar usado para ello simula la superficie interior caliente que tiene aluminio, de un circuito de refrigeración de un motor de combustión. Se calienta desde abajo una placa de aluminio de prueba, mientras sobre su lado superior está en contacto con el líquido que va a ser probado. La temperatura de prueba es de 135 °C. Una vez terminada la prueba después de la duración establecida de 168 horas, se evalúa visualmente la corrosión de la placa y pesando se determina el cambio de peso (antes o después del decapado).

ES 2 768 262 T3

Composiciones refrigerantes KM1 a KM6 usadas [Componentes en % en peso]:

Componente	KM1	KM2	KM3	
Monoetilenglicol	91,77	90,95	90,96	
Ácido (2-benzotiaziltio)-acético	0	0,15	0,15	
Molibdato de sodio	0	0,2	0,2	
Ácido fosfórico (75 % en peso en agua)	0	0,15	0,15	
Ácido azelaico	3,0	3,0	0	
Ácido sebácico	0	0	3,0	
Ácido isononanoico	0,6	0,6	0,6	
Tolutriazol	0,1	0,1	0,15	
Tetraalcoxisilano común en el mercado	0,27	0,27	0,43	
Estabilizante de armadura común en el mercado	0,15	0,15	0,15	
Benzoato de denatonio	0,01	0,01	0,01	
Antiespumante común en el mercado	0,01	0,01	0,01	
Hidróxido de potasio (48 % en peso en agua)	4,09	4,41	4,19	
Componente	KM4	KM5	KM6	KM7
Monoetilenglicol	90,55	92,55	92,55	92,55
Ácido (2-benzotiaziltio)-acético	0	0	0	0,1
2-mercaptobenzotiazol	0	0	0,1	0
Ácido 2,2-mercaptodiacético	0	0,1	0	0
Molibdato de sodio	0,01	0,01	0,01	0,01
Ácido fosfórico (75 % en peso en agua)	1,33	1,33	1,33	1,33
Ácido 2-etilhexanoico	3,0	3,0	3,0	3,0
Tolutriazol	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraalcoxisilano común en el mercado	0,43	0,43	0,43	0,43
Estabilizante de agua dura común en el mercado	0,15	0,15	0,15	0,15
Benzoato de denatonio	0,01	0,01	0,01	0,01

ES 2 768 262 T3

Componente	KM1	KM2	KM3	
Hidróxido de potasio (48 % en peso en agua)	4,42	2,32	2,32	2,32

Las composiciones KM1 a KM7 refrigerantes fueron diluidas en cada caso para la ejecución de la prueba en la relación de volumen de 50:50 con agua desionizada.

Prueba de corrosión con KM1 y KM2 con KAIF_4 de acuerdo con ASTM D 4340 (después del decapado):

- 5 Para la simulación de la carga con fluido, a KM1 (para la comparación), KM2 (de acuerdo con la invención) y KM3 (de acuerdo con la invención) se añadieron en cada caso antes de la prueba 600 mg de tetrafluoroaluminato de potasio por litro de la composición refrigerante. Para KM1 después del ensayo la placa de prueba de aluminio estaba manchada de negro y exhibía una fuerte corrosión; el cambio de peso fue de +2,90 mg/cm². Para KM2 y KM3 las placas de prueba de aluminio estuvieron inalteradas y sin cobertura y no tenían aspecto de corrosión; el cambio de peso fue sólo mínimo y fue en cada caso de -0,19 mg/cm².

Prueba de corrosión con KM4 a KM7 con KAIF_4 de acuerdo con ASTM D 4340 (sin decapado):

- 15 Para la simulación de la carga con fluido, a KM4 (para la comparación), KM5 (para la comparación), KM6 (para la comparación) y KM7 (de acuerdo con la invención) se añadieron en cada caso antes de la prueba 300 mg de tetrafluoroaluminato de potasio por litro de la composición refrigerante; en un segundo paso de prueba (KM7a, de acuerdo con la invención), a KM7 se añadió previamente el doble de cantidad de KAIF_4 (600 mg por litro). Para KM4 la placa de ensayo de aluminio exhibía después de la prueba claras trazas de corrosión; el cambio de peso fue de -0,34 mg/cm². Para KM5, KM6, KM7 y KM7a las placas de prueba de aluminio estaban en cada caso ligeramente manchadas y mostraron una cobertura; los cambios de peso fueron mínimos y estuvieron en KM5 -0,12 mg/cm², para KM6 +0,06 mg/cm², para KM7 +0,04 mg/cm² y para KM7a +0,07 mg/cm².

Prueba de corrosión con KM4, KM5 y KM7 sin KAIF_4 de acuerdo con ASTM D 4340 (sin decapado):

- 20 Se sometieron a la prueba de corrosión KM4 (para la comparación), KM5 (para la comparación) y KM7 (de acuerdo con la invención), sin adición previa de KAIF_4 . Para KM4, después de la prueba las placas de prueba de aluminio exhibían así mismo claras trazas de corrosión; el cambio de peso fue a su vez de -0,34 mg/cm². Para KM5 y KM7 las placas de prueba de aluminio tenían manchas iridiscentes; los cambios de peso fueron mínimos y fueron de KM5 -0,08 mg/cm² y para KM7 0 mg/cm².

Influencia del decapado y significado de las manchas en las placas de aluminio:

- 30 Para la interpretación de los resultados del ensayo se resalta que en el decapado se elimina completamente o al menos en su mayor parte la cobertura formada, por erosión corrosiva de la placa de prueba y nueva precipitación, del líquido de refrigeración durante el curso de la prueba. Mediante ello se tiene como resultado un cambio de peso sólo débilmente positivo (cuando la eliminación de la cobertura por el decapado, es incompleta) o débilmente negativo (la eliminación de la cobertura por el decapado es completa y con ello la erosión corrosiva de la placa, en peso, es perceptible). La magnitud de la formación de cobertura en la prueba y también de la capa de cobertura aun remanente después del decapado, son una medida de la susceptibilidad a la corrosión. Una cobertura residual de +2,90 mg/cm² para KM1 significa con ello una elevada susceptibilidad a la corrosión, frente a un valor de -0,19 mg/cm² para KM2 o KM3.

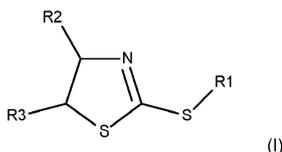
- 40 Una mancha negra de las placas de prueba de aluminio como para KM1, usualmente asociada con daños de corrosión visualmente perceptibles, es una indicación de elevada susceptibilidad a la corrosión. Una mancha iridiscente como para KM5 y KM7 en el curso de la prueba, sin decapado, significa por el contrario por regla general la formación de una capa protectora muy delgada y es un índice de una buena protección contra el efecto de la corrosión.

REIVINDICACIONES

1. Concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión, adecuado para refrigerantes y líquidos de transferencia de calor, que contiene

5 (A) como componente principal por lo menos un líquido que disminuye el punto de congelación, elegido de entre alcoholes monovalentes, divalentes y trivalentes, polihidroxialcoholes, sus éteres y mezclas de ellos;

(B) por lo menos un compuesto orgánico que contiene azufre, elegido de entre por lo menos un 2-tiotiazol de la fórmula general



10 en la cual la variable R^1 es un radical carboxialquilo de la fórmula $-(C_mH_{2m})-COOX$, en la que m representa un número de 1 a 4 y X significa hidrógeno, un catión de metal alcalino, un catión amonio o un catión amonio sustituido, y las variables R^2 y R^3 designan independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_4 , en donde R^2 y R^3 pueden formar también conjuntamente con los dos átomos de carbono de anillo del anillo de tiazol al que están unidos, un anillo saturado o insaturado de cinco o seis miembros, y

15 (B3) ácidos carboxílicos alifáticos que contienen azufre, como agente protector contra la corrosión;

(C) por lo menos una sal inorgánica de molibdato como otro agente protector contra la corrosión;

(D) por lo menos una sal inorgánica de fosfato como otro agente protector contra la corrosión;

20 (E1) por lo menos un ácido monocarboxílico lineal o de cadena ramificada, alifático o cicloalifático en forma de sus sales de metales alcalinos, de amonio o de amonio sustituido con 3 a 16 átomos de carbono en la parte ácida.

2. Concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R^1 significa un radical de la fórmula $-(CH_2)_m-COOX$, en la cual m representa los números 1, 2, 3 o 4.

25 3. Concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene como agente protector contra la corrosión de la fórmula (I) ácido (2-benzotiaziltio)-acético, ácido 3-(2-benzotiaziltio)-propiónico o una sal de ellos de metal alcalino, de amonio o de amonio sustituido.

30 4. Concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene como agente protector contra la corrosión (B3) por lo menos un ácido carboxílico alifático que contiene azufre, elegido de entre ácido 2,2-mercaptodiacético, ácido (tiobenzoiltio)-acético, 2-hidroxialquilcarboxilalquilsulfuros, 2-hidroxialquilcarboxilalquilsulfóxidos y sus sales de metal alcalino, de amonio y amonio sustituido.

35 5. Concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 que contiene como líquido (A) que disminuye el punto de congelación, monoetilenglicol, monopropilenglicol o mezclas de monoetilenglicol o monopropilenglicol con hasta el 35 % en peso de glicerina, referida en cada caso a la cantidad total de líquido que disminuye el punto de congelación.

6. Concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el compuesto (E1) es elegido de entre el grupo consistente en ácido propiónico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido ciclohexilacético, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico y ácido dodecanoico.

40 7. Concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 que contiene del 75 al 99,5 % en peso del líquido (A) que reduce el punto de congelación, en suma del 0,5 al 25 % en peso de los agentes (B) a (E1) protectores contra la corrosión, del 0 al 10 % en peso de otros agentes protectores contra la corrosión diferentes de (B) a (E), así como del 0 al 10 % en peso de agua.

45 8. Concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión de acuerdo con la reivindicación 7, que contiene adicionalmente del 0,01 al 2 % en peso de las sales inorgánicas boratos de metal alcalino, silicatos de

metal alcalino, nitritos de metal alcalino, nitratos de metal alcalino o alcalinotérreo y/o fluoruros de metal alcalino o alcalinotérreos.

9. Composición refrigerante acuosa que contiene del 10 al 90 % en peso de un concentrado de anticongelante con protección contra la corrosión, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8.

5 10. Uso de una composición refrigerante acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9 para la refrigeración de un motor de combustión, cuyo dispositivo de refrigeración ha sido fabricado predominantemente o solo de aluminio, usando un procedimiento de soldadura con un líquido de fluoroaluminato.

10 11. Uso de una composición refrigerante acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9 para la disminución de las precipitaciones de geles de hidróxido de aluminio procedentes de fluidos de fluoroaluminato en circuitos de refrigeración.

12. Procedimiento para la disminución de las precipitaciones de geles de hidróxido de aluminio de fluidos procedentes de fluoroaluminato, en circuitos de refrigeración mediante uso de la composición refrigerante de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9 en circuitos de refrigeración.