



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 303 659**

51 Int. Cl.:

C09K 5/10 (2006.01)

C09K 5/20 (2006.01)

C23F 11/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05016521 .6**

86 Fecha de presentación : **29.07.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1634937**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Líquidos de refrigeración exentos de silicatos, sobre la base de ácidos orgánicos y de carbamatos, con propiedades mejoradas frente a la corrosión.**

30 Prioridad: **12.08.2004 DE 10 2004 039 149**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2008

73 Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Bruningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Hafner, Markus y**
Stankowiak, Achim

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Líquidos de refrigeración exentos de silicatos, sobre la base de ácidos orgánicos y de carbamatos, con propiedades mejoradas frente a la corrosión.

El presente invento se refiere a nuevos líquidos de refrigeración sobre la base de glicoles, poliglicoles o glicerol, los cuales están exentos de silicatos. Ellos, junto a otros aditivos, contienen principalmente ácidos orgánicos y un nuevo agente inhibidor activo para la protección de metales férreos y ligeros o respectivamente de aleaciones de metales ligeros.

El empleo de líquidos de refrigeración es muy problemático, por ejemplo en instalaciones técnicas para el transporte de frío y de calor o en modernos motores de vehículos automóviles. A causa de las altas cargas sobre superficies calientes, que allí predominan, y de las altas velocidades de fluencia en el caso del medio de refrigeración, se plantean al líquido de refrigeración unos elevadísimos requisitos para la protección frente a todos los tipos concebibles de corrosión. Asimismo, para el desarrollo de los líquidos de refrigeración se tiene que tomar en consideración el modo constructivo mixto hoy en día usual, puesto que se emplean metales tales como aluminio, hierro o respectivamente acero, hierro colado (fundición gris), cobre, latón, plomo, estaño, zinc y sus aleaciones (p.ej. un material de aportación para soldadura blanda).

A causa de su mal comportamiento contra la corrosión frente a aluminio y sus aleaciones, se está prescindiendo cada vez más de líquidos portadores de calor que contienen boratos. Con el fin de conseguir la necesaria alcalinidad de reserva de los líquidos de refrigeración, se recurrió a la tecnología de los ácidos orgánicos (los denominados líquidos de OAT, del inglés Organic Acid Technology). Los líquidos de OAT están de una manera enteramente general también exentos de silicatos. Una excepción la constituyen los "OAT's híbridos" que contienen algo de un silicato. Los líquidos de OAT hacen posible en el sector de los automóviles un intervalo de cambio prolongado o respectivamente un denominado relleno para toda la vida. Con la falta de silicatos, sin embargo, la protección remanente de los metales ligeros es, con demasiada frecuencia, insuficiente o en un caso extremo incluso no se presenta.

Unas formulaciones de agentes de refrigeración exentas de silicatos se describen, entre otros, en el documento de solicitud de patente europea EP-A 0.816.467 y en el documento de solicitud de patente alemana DE 199.30.682 A1. Este último divulga una mejora de las propiedades anticorrosivas de los agentes de refrigeración descritos mediando utilización de un ácido triazino-triimino-carboxílico y otros aditivos.

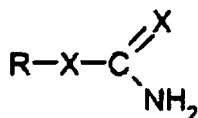
El documento DE 102 35 390 A1 describe un concentrado de agente protector contra la congelación, destinado a la protección de circuitos de refrigeración a base de metales ligeros, en particular de circuitos que contienen magnesio y aluminio. La protección contra la corrosión se consigue en este caso mediante una apropiada combinación de poliglicoles sulfonados o respectivamente sulfatados y/o de correspondientes carbamatos, así como otros aditivos.

Fue misión del presente invento mejorar la protección contra la corrosión de metales ligeros que presentan los existentes líquidos portadores de calor exentos de silicatos.

Sorprendentemente, se encontró, por fin, que precisamente la combinación de carbamatos con ácidos mono-, di- y tricarboxílicos, así como también con ácidos triazino-triimino-carboxílicos, proporciona una sobresaliente protección contra la corrosión para metales ligeros y férreos. En particular, esto es válido en el caso de una alta carga térmica sobre estos metales, tal como se da el caso por ejemplo en motores de automóviles.

Son objeto del invento, por consiguiente, agentes de refrigeración o respectivamente concentrados de agentes protectores contra la congelación, que contienen

- a) de 0,05 a 5% en peso de uno o varios carbamatos de la fórmula



en la que

X significa O ó S,

R significa alquilo de C₁ a C₈ o arilo de C₆ a C₁₈,

o sus sales de amonio,

- b) de 0,05 a 4% en peso de un ácido tricarboxílico y/o de un ácido triazino- triimino-carboxílico,

ES 2 303 659 T3

- c) de 0,05 a 8% en peso de un ácido mono- y/o dicarboxílico con 4 a 16 átomos de C, en forma de sus sales de metales alcalinos o de amonio,
- d) de 0,01 a 2% en peso de un hidrocarburo-triazol o hidrocarburo-tiazol,
- e) de 0,01 a 2% en peso de una sal de metal alcalino y/o alcalino-térreo, soluble en agua,
- f) de 80 a 99% en peso de alquilenglicoles, poliglicoles o glicerol.

Un objeto adicional del invento lo constituyen unas composiciones acuosas de agentes de refrigeración, las cuales junto a 5 hasta 90, de manera preferida 5 a 80% en peso de la composición conforme al invento arriba indicada, contienen entre 10 y 95, de manera preferida de 20 a 95% en peso de agua.

Un objeto adicional del invento es la utilización de la composición conforme al invento, arriba indicada, como agente de refrigeración.

El componente a) está presente de manera preferida en unas proporciones de 0,08 a 2% en peso. Ejemplos de apropiados carbamatos son carbamato de metilo, carbamato de bencilo, carbamato de amonio y dimetil-carbamato de dimetil-amonio. En una forma de realización especialmente preferida del invento, encuentra su empleo el carbamato de metilo.

El componente b) comprende ácidos tricarboxílicos y ácidos triazino-triimino-carboxílicos con una estructura alifática o aromática en una concentración de, preferiblemente, 0,1 a 2% en peso. Compuestos especialmente preferidos de este conjunto son el ácido 6,6',6''-(1,3,5-triazino-2,4,6-triil-triimino)trihexanoico, el ácido 2-hidroxi-1,2,3-propano-tricarboxílico (ácido cítrico) y el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico. Los ácidos del componente b) se pueden presentar en forma de sales de metales alcalinos o de amonio. Los ácidos tricarboxílicos pueden estar contenidos también en mezclas con unas relaciones proporcionales arbitrarias en el agente protector contra la congelación. La composición conforme al invento contiene de manera preferida de 0,1 a 4,5, en particular de 0,5 a 4% en peso del componente b).

Como componente c) entran en cuestión ácidos mono- y dicarboxílicos ramificados y/o sin ramificar, alifáticos y/o aromáticos. Ejemplos de tales ácidos monocarboxílicos son ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico y ácido dodecanoico. Como ácidos monocarboxílicos aromáticos son apropiados preferiblemente ácido benzoico, ácido 4-terc.-butil-benzoico o ácido 4-metoxi-butil-benzoico. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son en particular los que tienen de 4 a 12 átomos de C, tales como por ejemplo ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanoico y ácido dodecanoico, pero también ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. Además, los descritos ácidos carboxílicos pueden contener también otros grupos funcionales. A éstos pertenecen, entre otros, grupos de éter, hidroxilo y carboxilo. Los ácidos carboxílicos se presentan en el agente de refrigeración conforme al invento en cada caso en forma de una de sus sales de metales alcalinos o también como una correspondiente sal de amonio. Los ácidos mono- y dicarboxílicos pueden estar contenidos también en mezclas con unas relaciones proporcionales arbitrarias en el agente protector contra la congelación. La composición conforme al invento contiene de manera preferida de 0,1 a 4,5, en particular de 0,5 a 4% en peso del componente c).

Como componente d) entra en cuestión de manera preferida un hidrocarburo- triazol, tal como tolil-triazol, benzo-triazol, pero también apropiados imidazoles, tiazoles o apropiadas pirimidinas. De manera preferida, la composición conforme al invento contiene de 0,05 a 1% en peso de hidrocarburo-triazoles o hidrocarburo-tiazoles.

El componente e) sirve como agente inhibidor concomitante (co-inhibidor) y comprende de manera preferida sales de magnesio o de potasio solubles en agua, que pasan a emplearse por ejemplo en forma de nitratos. Usualmente, el componente e) se utiliza en unas concentraciones de 0,05 a 1% en peso, de manera especialmente preferida de 0,1 a 0,5% en peso.

Como componente f) entran en cuestión, junto al mono(etilenglicol) y al 1,2-propilenglicol, también unos apropiados poliglicoles o glicerol, o también mezclas de ellos. Se prefieren el mono(etilenglicol) y el 1,2-propilenglicol.

En otra forma preferida de realización, los componentes a) hasta f) se suman hasta dar 100% en peso.

El agua (componente g)) sirven en un caso individual como agente solubilizante para aditivos específicos, y las composiciones conformes al invento pueden contener eventualmente hasta 6% en peso de agua.

El líquido de refrigeración conforme al invento puede contener eventualmente también hasta 4% en peso de compuestos seleccionados entre nitritos de metales alcalinos, aminas, fosfatos de metales alcalinos, fosfonatos de metales alcalinos, boratos de metales alcalinos y molibdatos de metales alcalinos, como componente h).

El líquido de refrigeración conforme al invento puede contener eventualmente también hasta 1% en peso de apropiados agentes estabilizadores de las aguas duras y/u otros apropiados aditivos.

ES 2 303 659 T3

Es especialmente preferida la utilización de la composición arriba mencionada en circuitos de refrigeración de automóviles o como un agente protector contra la congelación, inhibidor de la corrosión, en circuitos de calefacción y refrigeración industriales, en particular en los que contienen metales ligeros o respectivamente sus aleaciones.

5 El valor del pH de los concentrados de agentes protectores contra la congelación está situado, en una dilución acuosa (1:2), de manera preferida entre 5 y 12, en particular entre 7,5 y 9,5.

10 Los líquidos de refrigeración conformes al invento contienen, en forma de un concentrado, en una parte predominante alquilenglicoles, pero también apropiados poliglicoles o glicerol. Para su utilización en el circuito de refrigeración, los correspondientes agentes de refrigeración se diluyen por regla general con agua. La dilución con agua debe procurar en este caso una óptima evacuación del calor. En una forma de realización especial - como un concentrado protector contra la corrosión soluble en agua (un denominado en inglés "chemical" [agente químico]) - se efectúa la dilución con agua en un grado superior al proporcional.

15 Potenciales sectores de aplicaciones para los nuevos fluidos son unas instalaciones técnicas para el transporte de calor y de frío, tales como por ejemplo vitrinas refrigeradas de venta, instalaciones de acondicionamiento del aire (climatización), baños de regulación termostática, instalaciones de calefacción, bombas de calor, instalaciones solares, así como unos concentrados de agentes protectores contra la congelación o respectivamente contra la corrosión para la industria automovilística, pero también como unos agentes de refrigeración acuosos para el tratamiento y la
20 mecanización de metales.

Ejemplos

25 Los valores de desgaste de metal, que se enumeran en la Tabla 1, se obtuvieron por medio de un denominado ensayo de corrosión en caliente en condiciones de traspasamiento de calor o respectivamente por medio de un ensayo de corrosión de acuerdo con la norma ASTM D 1384. Las condiciones, en el caso de la corrosión en caliente, eran: 95°C, sobrepresión 1,5 bares, duración del ensayo 47 h, velocidad de flujo pasante 210 l/h, carga sobre las superficies de calefacción 78 W/cm². Las condiciones normalizadas de acuerdo con la norma ASTM D 1384 son: 88°C, duración del ensayo 336 h, introducción de 6 litros de aire/h.

30 Los agentes de refrigeración exentos de nitritos, aminas y fosfatos (véase la Tabla 1, Ejemplos 1 a 4) se ensayaron todos en cada caso en una concentración inferior (20% en volumen) en un agua desionizada (ensayo de corrosión en caliente) o respectivamente en un agua de ASTM (de acuerdo con la norma ASTM D 1384).

35 En todos los Ejemplos, el valor del pH de las soluciones se ajustó uniformemente a un pH de 8,5 (1:2 en agua desionizada).

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

Tabla 1:

Valores de desgaste de metal en formulaciones de concentrados dadas a modo de ejemplo, determinados mediante corrosión en caliente o según la norma ASTM D 1384

Componentes [% en peso]	Ejemplo 1 (Compar.)	Ejemplo 2 (Compar.)	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (Compar.)
Mono(etilenglicol)	Resto hasta 100	Resto hasta 100	Resto hasta 100	Resto hasta 100
Tolil-triazol	0,05	0,05	0,05	0,05
Nitrato de Na	0,10	0,10	0,10	0,10
Sal de Na de ácido 2-etil-hexanoico	0,92	0,92	0,92	0,92
Sal de Na de ácido sebácico	0,37	0,37	0,37	0,37
Sal de Na de Irgacor® L 190 plus *		0,17	0,17	
Carbamato de metilo			0,15	0,15
Aluminio (AlSi ₁₀ Mg wa)	Tasa de corrosión o respectivamente modificación del peso [mg/placa] según un ensayo de corrosión en caliente			
Modificación del peso después de una limpieza ** de las placas de AlSi10Mg [mg/placa]				
Cobre (puro)	-0,7	-0,7	-0,7	-0,9
Material de aportación para soldadura blanda (WL 30)	-2,6	-3,4	-3,0	-2,8
Latón (MS 63)	-0,7	-0,8	-1,1	-2,6
Aceros (CK 22)	-6,9	±0	-0,9	-0,1
Fundición gris (GG 25)	-72	±0	-0,5	-61
Fundición de aluminio (AlSi6Cu3)	-27	-33	-12	-11

* "Irgacor® L 190 plus", contiene ácido 6,6',6''-(1,3,5-triazino-2,4,6-triil-triimino)trihexanoico

** Procedimiento de limpieza: Decapado con ácido nítrico al 56 % (durante 10 minutos), agua, cepillo

ES 2 303 659 T3

El Ejemplo 1 muestra un agente protector contra las heladas formulado de una manera habitual con sustancias ingredientes usuales en una concentración habitual y con una inhibición promedia de la corrosión. A partir de la comparación del Ejemplo 2 con el Ejemplo 1 se pone de manifiesto que el ácido triazino-triimino-carboxílico utilizado es un sobresaliente agente inhibidor contra la corrosión para metales férreos. La formulación de agente de refrigeración supera de una manera manifiesta a la eficacia del Ejemplo 1 en la corrosión según ASTM para los metales férreos; se mejora asimismo de una manera significativa el desgaste de metal en la corrosión en caliente. Sin embargo, la inhibición de la fundición de aluminio en el ensayo de ASTM no se presenta todavía de un modo suficiente.

Mediante la adición de carbamato de metilo (Ejemplo 3) también se mejora de una manera decisiva el comportamiento de corrosión de la aleación de aluminio en la corrosión según ASTM.

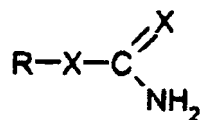
A partir de la comparación del Ejemplo 3 con el Ejemplo 4 se pone de manifiesto que la combinación del carbamato de metilo con un ácido carboxílico provoca un efecto sinérgico, que supera manifiestamente en su eficacia a la de los componentes individuales. Esta repercusión se muestra del modo más manifiesto en la comparación de los resultados de la corrosión en caliente de las formulaciones de ambos Ejemplos.

Unas formulaciones de agentes protectores contra las heladas bien afinadas pueden mejorar significativamente de esta manera la tasa de corrosión de una formulación usual en el ensayo en caliente y en la corrosión según la norma ASTM.

REIVINDICACIONES

1. Concentrados de agentes de refrigeración o respectivamente de agentes protectores contra las heladas, que contienen

a) de 0,05 a 5% en peso de uno o varios carbamatos de la fórmula



en la que

X significa O ó S,

R significa alquilo de C₁ a C₈ o arilo de C₆ a C₁₈,

o sus sales de amonio,

b) de 0,05 a 4% en peso de un ácido tricarbónico y/o de un ácido triazino- triimino-carbónico,

c) de 0,5 a 8% en peso de un ácido mono- y/o dicarbónico con 4 a 16 átomos de C, en forma de sus sales de metales alcalinos o de amonio,

d) de 0,01 a 2% en peso de un hidrocarburo-triazol o hidrocarburo-tiazol,

e) de 0,01 a 2% en peso de una sal soluble en agua de un metal alcalino y/o de un metal alcalino-térreo,

f) de 80 a 99% en peso de alquilenglicoles, poliglicoles o glicerol.

2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, que contienen hasta 4% en peso de compuestos seleccionados entre nitritos de metales alcalinos, aminas, fosfatos de metales alcalinos, fosfonatos de metales alcalinos, boratos de metales alcalinos y molibdatos de metales alcalinos como componente h).

3. Composiciones de acuerdo con las reivindicaciones 1 y/o 2, que contienen adicionalmente hasta 6% en peso de agua.

4. Mezclas de 5 a 90% en peso de una composición de acuerdo con la reivindicación 1 y de 10 a 95% en peso de agua.