

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 967 794**

51 Int. Cl.:

C09K 5/10 (2006.01)
C23F 11/08 (2006.01)
C23F 11/10 (2006.01)
C23F 11/12 (2006.01)
C23F 11/18 (2006.01)
C23F 11/167 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2020** **E 20213979 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2023** **EP 4015596**

54 Título: **Nuevos refrigerantes con estabilidad de almacenamiento mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DIETL, HARALD;
SIEG, ROGER y
LANG, SEBASTIAN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 967 794 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

Nuevos refrigerantes con estabilidad de almacenamiento mejorada

5 La presente solicitud describe refrigerantes con actividad contra la corrosión del aluminio y las aleaciones de aluminio y estabilidad de almacenamiento mejorada, los correspondientes concentrados de refrigerante y el uso de dichos refrigerantes.

En los refrigerantes, los silicatos inorgánicos son ampliamente conocidos como inhibidores contra la corrosión de las superficies de aluminio en los sistemas de refrigeración.

10 Una desventaja de estos silicatos y ortosilicatos inorgánicos es que su actividad anticorrosiva en refrigerantes o concentrados de refrigerantes se deteriora durante el almacenamiento. Sin querer quedar ligado a teoría alguna, se supone que sólo los silicatos monoméricos y oligoméricos inferiores, como los dímeros, son agentes anticorrosivos activos que pierden actividad al formarse silicatos poliméricos, presumiblemente debido a inmovilización y/o precipitación de la solución.

15 El documento US 5643493 divulga concentrados inhibidores de la corrosión que no contienen depresor de la congelación a base de alcohol/glicol que comprenden silicatos y además un estabilizador del silicato contra la gelificación, dicho estabilizador puede ser fosfonato de silicio sin dar una estructura química del mismo.

20 No se desvela información sobre la estabilidad de almacenamiento. Además, las soluciones acuosas según el documento US 5643493 no son refrigerantes o concentrados refrigerantes que sirvan de base para refrigerantes, sino que se utilizan como "aditivos refrigerantes suplementarios" que se añaden a los refrigerantes en uso para neutralizar los productos de degradación que se acumulan en el sistema. Por lo tanto, no surgen problemas con los refrigerantes a base de glicol en tales aditivos refrigerantes suplementarios.

El documento WO 02/101848 divulga refrigerantes que comprenden derivados de azol y ortosilicatos para la refrigeración de propulsores de pilas de combustible. Estos ortosilicatos (ésteres del ácido ortosilícico) actúan como inhibidores de la corrosión de las superficies de aluminio, con la ventaja de que no tienen carga iónica, lo que los hace especialmente adecuados para refrigerantes de baja conductividad eléctrica.

25 El documento US 2006/163528 A1 se refiere a composiciones acuosas anticongelantes a base de sales de ácido dicarboxílico. Son adecuados para su uso como anticongelantes de radiadores en motores de combustión, por ejemplo en vehículos de motor, como líquidos de transferencia de calor, por ejemplo en plantas solares, o como salmueras de refrigeración, por ejemplo en plantas de refrigeración estacionarias. En sus ejemplos se refiere a una mezcla de metasilicato/silicofosfonato.

30 La solicitud de patente europea No. 20192954.4, presentada el 26 de agosto de 2020 y no publicada, divulga refrigerantes que comprenden derivados de azol, ésteres de ácido ortosilícico o alcóxialquilsilanos, ciertas aminas terciarias, ácidos monocarboxílicos y, opcionalmente, al menos un silicofosfonato para sistemas de refrigeración de vehículos con motores eléctricos, pilas de combustible o motores híbridos con una combinación de motores de combustión con motores eléctricos o una combinación de motores de combustión con pilas de combustible.

35 En un ensayo de corrosión, una composición con silicofosfonato mostró menos pérdida de contenido de silicio del tetraetoxisilano durante la corrosión que sin silicofosfonato.

El documento anterior no menciona los silicatos inorgánicos ni la estabilidad de almacenamiento de dichos refrigerantes.

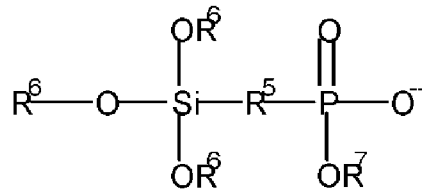
40 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para aumentar la estabilidad de almacenamiento de refrigerantes y concentrados de refrigerantes con una buena actividad anticorrosiva para el aluminio.

El problema se resuelve mediante el procedimiento según la reivindicación 1.

Otro objeto de la presente invención son los refrigerantes, que comprenden

- (A) al menos un glicol
- (B) agua
- 45 (C) al menos un derivado de azol
- (D) opcionalmente, al menos un silicato inorgánico
- (E) opcionalmente, al menos una amina terciaria, preferentemente una amina terciaria con al menos un grupo 2-hidroxiethyl o 2-hidroxi-propilo
- (F) al menos un ácido carboxílico

(G) al menos un silicofosfonato de la estructura general (V)



en la que

5 R^5 es un resto orgánico bivalente, preferentemente un grupo 1, ω -alquileo con 1 a 6, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno o 1,4-butileno, más preferentemente 1,2-etileno o 1,3-propileno, y especialmente 1,2-etileno,

R^6 independientemente de otro es hidrógeno,alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, o hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$, preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo, más preferentemente hidrógeno, metilo, etilo o propilo, y R^7 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

10 (H) opcionalmente, al menos otro aditivo refrigerante.

Dichos refrigerantes presentan tanto una buena actividad anticorrosiva, especialmente contra la corrosión del aluminio, como una mayor estabilidad de almacenamiento al mantener la concentración del silicato inorgánico (D) en el refrigerante durante el almacenamiento a un nivel suficiente para ser eficaz contra la corrosión del aluminio.

Los detalles de los constituyentes son los siguientes:

15 Glicol (A)

Como componente de alquilenglicol o derivado del mismo (A), es posible utilizar, en particular, monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas de los mismos, pero también monopropilenglicol, dipropilenglicol y mezclas de los mismos, 1,3-propanodiol, polialquilenglicoles superiores, éteres de alquilenglicol, por ejemplo éter monometílico de monoetilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monometílico de tetraetilenglicol, éter monometílico de monoetilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monometílico de tetraetilenglicol, éter mono-n-butílico de monoetilenglicol, éter mono-n-butílico de dietilenglicol, éter mono-n-butílico de trietilenglicol y éter mono-n-butílico de tetraetilenglicol, o glicerol, en cada caso solos o como mezclas de los mismos.

Agua (B)

25 El agua utilizada para los refrigerantes según la presente invención debe ser neutra con un valor de pH de aproximadamente 7.

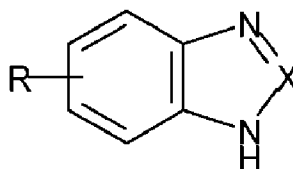
30 En caso de que se utilice agua dura, pueden añadirse estabilizadores de agua dura al refrigerante, por ejemplo a base de ácido poliacrílico, ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, polivinilpirrolidona, polivinilimidazol, copolímeros de vinilpirrolidona y vinilimidazol y/o copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados y olefinas.

Derivados de azol (C)

Los derivados de azol en el contexto de la presente invención significan compuestos heterocíclicos de cinco miembros que tienen 2 o 3 heteroátomos del grupo que consiste en nitrógeno y azufre y no comprenden ningún átomo de azufre o a lo sumo un átomo de azufre y pueden llevar un anillo fusionado aromático o saturado de seis miembros.

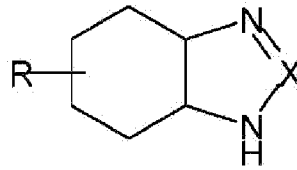
35 Estos compuestos heterocíclicos de cinco miembros (derivados de azol) suelen contener dos átomos de N y ningún átomo de S, 3 átomos de N y ningún átomo de S o un átomo de N y un átomo de S como heteroátomos.

Los grupos preferentes de los derivados de azol especificados son imidazoles y 1,2,3-triazoles anelados de la fórmula general



(I)

40



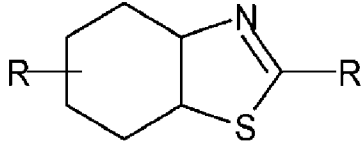
o (II)

en las que

la variable R es hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₁₀, en particular metilo o etilo, y

- 5 la variable X es un átomo de nitrógeno o el grupo C-H. Ejemplos típicos y preferentes de derivados de azol de fórmula general (I) son benzimidazoles (X = C-H, R = H), benzotriazoles (X = N, R = H) y tolutriazoles (toliltriázoles) (X = N, R = CH₃). Un ejemplo típico de derivado de azol de fórmula general (II) es el 1,2,3-tolutriazol hidrogenado (toliltriázo) (X = N, R = CH₃).

Otro grupo preferente de los derivados de azol especificados son los benzotiazoles de fórmula general (III)



10

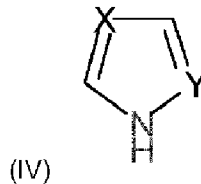
en la que

la variable R es la definida anteriormente y

la variable R' es hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₁₀, en particular metilo o etilo, o en particular un grupo mercapto (-SH). Un ejemplo típico de derivado de azol de fórmula general (III) es el 2-mercaptobenzotiazol.

- 15 En una realización preferente también es posible utilizar ácido (2-benzotiazitio)acético (R' = -S-CH₂-COOH) o ácido (2-benzotiazitio)propiónico (R' = -S-CH₂-CH₂-COOH).

Otros derivados de azol adecuados son los derivados de azol no anelados de la fórmula general (IV)



(IV)

en la que

- 20 las variables X e Y juntas son dos átomos de nitrógeno o un átomo de nitrógeno y un grupo C-H, por ejemplo 1H-1,2,4-triazol (X = Y = N) o preferentemente imidazol (X = N, Y = C-H).

- 25 Para los fines de la presente invención, son muy especialmente preferentes como derivados de azol el benzimidazol, el benzotriazol, el tolutriazol, el tolutriazol hidrogenado, el ácido (2-benzotiazitio)acético o el ácido (2-benzotiazitio)propiónico o sus mezclas, en particular el benzotriazol o el tolutriazol.

Los derivados de azol mencionados están disponibles comercialmente o pueden prepararse por métodos convencionales. Los benzotriazoles hidrogenados, como el tolutriazol hidrogenado, también pueden obtenerse tal como se describe en el documento DE-A 1 948 794 y también están disponibles comercialmente.

Silicato inorgánico (D)

- 30 En el contexto de la presente invención, un silicato inorgánico es un compuesto de silicio que consiste únicamente en elementos seleccionados del grupo que consiste en silicio, oxígeno, hidrógeno y metales de los principales grupos I, II y III (grupos 1, 2 y 13 de la IUPAC) de la tabla periódica de los elementos.

Los metales preferentes del grupo principal I son el litio, el sodio y el potasio, siendo más preferentes el sodio y el potasio.

Los metales preferentes del grupo principal II son el magnesio y el calcio.

Los metales preferentes del grupo principal III son el boro y el aluminio.

Los metales más preferentes son los del grupo principal I y II, más preferentemente los del grupo principal I.

Los metales especialmente preferentes son el sodio y el potasio.

- 5 En una realización preferente, el silicato inorgánico (D) se selecciona del grupo que consiste en ortosilicatos (SiO_4^{4-}), metasilicatos (SiO_3^{2-}), y pirosilicatos ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$), más preferentemente es metasilicato (SiO_3^{2-}), y más preferentemente es metasilicato sódico (Na_2SiO_3) o metasilicato potásico (K_2SiO_3), especialmente metasilicato sódico (Na_2SiO_3).

Los compuestos (D) se utilizan principalmente como inhibidores de la corrosión del aluminio.

Amina terciaria (E)

- 10 El compuesto opcional (E) es una amina terciaria, preferentemente una amina terciaria con al menos un grupo 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo.

En una realización preferente de la presente invención no hay aminas terciarias (E) presentes en el refrigerante.

- 15 Las aminas terciarias preferentes (E) llevan al menos un grupo 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo. Las aminas terciarias potenciales (E) pueden llevar uno, dos o tres grupos 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo, preferentemente dos o tres grupos 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo y más preferentemente grupos 2-hidroxietilo.

Los sustituyentes de la amina terciaria (E) que no sean un grupo 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo pueden ser grupos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con hasta 20 átomos de carbono, preferentemente con hasta 18, más preferentemente con hasta 16, aún más preferentemente con hasta 14, y especialmente con hasta 12 átomos de carbono.

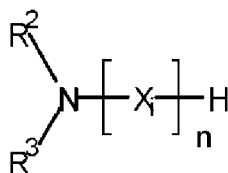
- 20 Estos sustituyentes son preferentemente alifáticos o aromáticos y más preferentemente alifáticos.

Los sustituyentes aromáticos pueden ser, por ejemplo, fenilo, toliolo o naftilo.

Los sustituyentes alifáticos pueden ser lineales o ramificados, se consideran preferentes los sustituyentes alquilo lineales que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 16, más preferentemente de 4 a 14, y especialmente de 6 a 12 átomos de carbono.

- 25 En los compuestos (E), el sustituyente se deriva preferentemente de aminas grasas que se obtienen preferentemente por hidrogenación y aminación de ácidos grasos y ésteres, particular y preferentemente por hidrogenación y aminación de ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico (ácido caprílico), el ácido pelargónico (ácido nonanoico), el ácido 2-propilheptanoico, el ácido decanoico (ácido cáprico), el ácido undecanoico, el ácido dodecanoico (ácido láurico), el ácido tridecanoico, el ácido tetradecanoico (ácido mirístico), el ácido pentadecanoico, el ácido palmítico (ácido hexadecanoico), el ácido palmitoleico [(9Z)-hexadec-9-enoico], ácido margárico (ácido heptadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido oleico [(9Z)-ácido octadec-9-enoico], ácido elaídico [(9E)-ácido octadec-9-enoico], ácido linoleico [(9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico], ácido linolénico [(9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoico], ácido eleosteárico [(9Z,11E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoico], ácido ricinoleico [(R)-12-hidroxi-(Z)-octadec-9-enoico], ácido isoricinoleico [(S)-9-hidroxi-(Z)-octadec-12-enoico], el ácido nonadecanoico, el ácido araquídico (ácido eicosanoico), el ácido behénico (ácido docosanoico) y el ácido erúrico [ácido (13Z)-docos-13-enoico].
- 30
- 35

Ejemplos de aminas terciarias (E) con un grupo 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo y otros dos sustituyentes son las de fórmula general (I)



en la que

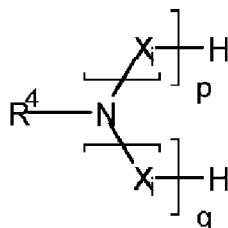
- 40 R^2 y R^3 independientemente de otro son cada uno un sustituyente como se ha descrito anteriormente, preferentemente un sustituyente alquilo lineal o ramificado, preferente un sustituyente alquilo lineal que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 16, más preferentemente de 4 a 14, y especialmente de 6 a 12 átomos de carbono, o juntos pueden formar un anillo de cinco o seis miembros que incluyen el átomo de nitrógeno,

X_1 es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ o $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, preferentemente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, y

n es un número entero positivo comprendido entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 4, más preferentemente entre 1 y 3, aún más preferentemente 1 ó 2, y especialmente 1.

Los individuos preferentes son dimetil etanolamina, dimetil propanolamina, dietil etanolamina, dietil propanolamina, di-n-butil etanolamina, di-n-butil propanolamina, N-hidroxietyl pirrolidina, N-hidroxietyl piperidina y N-hidroxietyl morfolina.

- 5 Ejemplos de aminas terciarias (E) que llevan dos grupos 2-hidroxietyl o 2-hidroxietylpropilo y otro sustituyente son de la fórmula general (II)



en la que

- 10 R^4 es un sustituyente como se ha descrito anteriormente, preferentemente un sustituyente alquilo lineal o ramificado, preferentemente un sustituyente alquilo lineal que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 16, más preferentemente de 4 a 14, y especialmente de 6 a 12 átomos de carbono,

cada X_i para $i = 1$ a p y 1 a q se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ o $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, preferentemente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, y

- 15 p y q independientemente de otro son un número entero positivo de 1 a 5, preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3, aún más preferentemente 1 o 2, y especialmente 1.

Los individuos preferentes son las bis(2-hidroxietyl) aminas o bis(2-hidroxietylpropilo) aminas que llevan como sustituyente R^4 n-hexilamina, 2-metilpentilamina, n-heptilamina, 2-heptilamina isoheptilamina, 1-metilhexilamina, n-octilamina, 2-etilhexilamina, 2-aminooctano, 6-metil-2-heptilamina, n-nonilamina, isononilamina, n-decilamina y 2-propilheptilamina o mezclas de las mismas.

- 20 Se da especial preferencia a la n-hexilamina, n-octilamina, 2-etilhexilamina y n-decilamina bis(2-hidroxietyl)-sustituidas, siendo particularmente preferentes la n-octilamina y la 2-etilhexilamina, en particular la n-octilamina bis(2-hidroxietyl).

Estos compuestos se obtienen preferentemente haciendo reaccionar las aminas $R^4-\text{NH}_2$ correspondientes con óxidos de alquileo hasta el grado estadístico medio de alcoxilación deseado, preferentemente en condiciones básicas. Esto es particularmente preferente cuando la unidad estructural X_i se deriva del óxido de etileno o del óxido de propileno,

- 25 preferentemente del óxido de etileno.

Ejemplos de aminas terciarias € con tres grupos 2-hidroxietyl o 2-hidroxietylpropilo son la trietanolamina y la tripropanolamina, preferentemente la trietanolamina.

- 30 Las aminas (E) preferentes son la dimetil etanolamina, la dimetil propanolamina, la dietil etanolamina, la di-n-butil etanolamina, la N-hidroxietyl morfolina, la bis(2-hidroxietyl) n-hexilamina, la bis(2-hidroxietyl) n-octilamina, la bis(2-hidroxietyl) 2-etilhexilamina, la bis(2-hidroxietyl) n-decilamina y la trietanolamina.

Ácido carboxílico (F)

El ácido carboxílico (F) es preferentemente un ácido monoarboxílico (F1) o un ácido dicarboxílico (F2). Los ácidos carboxílicos superiores también son posibles, pero son menos preferentes. Preferentemente, no hay ningún ácido carboxílico con una funcionalidad superior a dos está presente en el refrigerante según la invención.

- 35 Los ácidos carboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, preferentemente alifáticos o aromáticos, y más preferentemente alifáticos.

En una realización preferente, el refrigerante según la invención comprende al menos un ácido monocarboxílico alifático (F1).

- 40 En otra realización preferente, el refrigerante según la invención comprende al menos un ácido dicarboxílico alifático (F2).

En otra realización preferente, el refrigerante según la invención comprende mezclas de al menos un ácido monocarboxílico alifático (F1) y al menos un ácido dicarboxílico alifático (F2).

Los ácidos monocarboxílicos adecuados (F1) pueden ser ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con hasta 20 átomos de carbono, preferentemente con de 2 a 18, más preferentemente con de 5 a 16, aún más preferentemente con de 5 a 14, más preferentemente con de 6 a 12, y especialmente con de 8 a 10 átomos de carbono.

- 5 Se prefieren los ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena ramificada a los correspondientes ácidos monocarboxílicos lineales.

Los ácidos monocarboxílicos (F1) útiles de cadena lineal o ramificada, alifáticos o cicloalifáticos son, por ejemplo, el ácido propiónico, el ácido pentanoico, el ácido 2,2-dimetilpropanoico, el ácido hexanoico, el ácido 2,2-dimetilbutanoico, el ácido ciclohexilacético, el ácido octanoico, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido nonanoico, el ácido isononanoico, el ácido decanoico, el ácido undecanoico o el ácido dodecanoico.

Un ácido monocarboxílico aromático adecuado (F1) es en particular el ácido benzoico; también son útiles, por ejemplo, los ácidos alquil C₁-C₈.benzoicos, como el ácido o-, m-, p-metilbenzoico o el ácido p-terc-butylbenzoico, y los ácidos monocarboxílicos aromáticos que contienen hidroxilo, como el ácido o-, m- o p-hidroxibenzoico, el ácido o-, m- o p-(hidroximetil)benzoico o los ácidos halobenzoicos, como el ácido o-, m- o p-fluorobenzoico.

- 15 Especialmente preferentes son el ácido 2-etilhexanoico y el ácido isononanoico.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el ácido isononanoico se refiere a uno o más ácidos carboxílicos alifáticos de cadena ramificada con 9 átomos de carbono. Las formas de realización del ácido isononanoico utilizado en la composición refrigerante del motor pueden incluir el ácido 7-metiloctanoico (por ejemplo, CAS Nos. 693-19-6 y 26896-18-4), ácido 6,6-dimetilheptanoico (por ejemplo, CAS No. 15898-92-7), ácido 3,5,5-trimetilhexanoico (por ejemplo, CAS No. 3302-10-1), ácido 3,4,5-trimetilhexanoico, ácido 2,5,5-trimetilhexanoico, ácido 2,2,4,4-tetrametilpentanoico (por ejemplo, CAS No. 3302-12-3) y sus combinaciones. En una realización preferente, el ácido isononanoico tiene como componente principal más del 90% de uno de los siguientes: ácido 7-metiloctanoico, ácido 6,6-dimetilheptanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido 3,4,5-trimetilhexanoico, ácido 2,5,5-trimetilhexanoico y ácido 2,2,4,4-tetrametilpentanoico. El resto del ácido isononanoico puede incluir otros isómeros de ácido carboxílico de nueve carbonos y pequeñas cantidades de uno o más contaminantes. En una realización preferente, el ácido isononanoico tiene como componente principal más del 90% de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y aún más preferentemente, el componente principal es superior al 95% de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico.

Los ácidos dicarboxílicos (F2) preferentes como ácidos carboxílicos (F) son ácidos dicarboxílicos (F2) lineales o ramificados, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales, más preferentemente con 5 a 14 átomos de carbono, más preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono.

Si se utilizan, ejemplos de ácidos dicarboxílicos son el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido undecanedioico, el ácido dodecanedioico, los ácidos succínicos alquilo o alqueno, ácido 2-metilbutanodioico, ácido 2-etilpentanodioico, ácido 2-n-dodecilbutanodioico, ácido 2-n-dodecenilbutanodioico, ácido 2-fenilbutanodioico, ácido 2-(p-metilfenil) butanodioico, ácido 2,2-dimetilbutanodioico, ácido 2,3-dimetilbutanodioico; ácido 2,3,4-trimetilpentanodioico, ácido 2,2,3-trimetilpentanodioico; ácido 2-etil-3-metilbutanodioico maleico, ácido fumárico, ácido pent-2-endioico, ácido hex-2-endioico; ácido hex-3-endioico; ácido 5-metilhex-2-endioico; ácido 2,3-dimetilpent-2-endioico; ácido 2-metilbut-2-endioico, ácido 2-dodecilbut-2-endioico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos ftálicos sustituidos como el ácido 3-metilbenceno-1,2-dicarboxílico; ácido 4-fenilbenceno-1,3-dicarboxílico; ácido 2-(1-propenil) benceno-1,4-dicarboxílico, y ácido 3,4-dimetilbenceno-1,2-dicarboxílico.

Entre los anteriores se consideran preferentes los ácidos dicarboxílicos alifáticos, más preferentes son los ácidos dicarboxílicos con de 6 a 12 átomos de carbono y más preferente es el ácido dicarboxílico (F2) seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido dodecanedioico.

Es posible, aunque no es ventajoso, utilizar ácidos carboxílicos con una funcionalidad superior a 2, por ejemplo ácidos tricarboxílicos, además o en lugar de los ácidos carboxílicos (F1) o (F2).

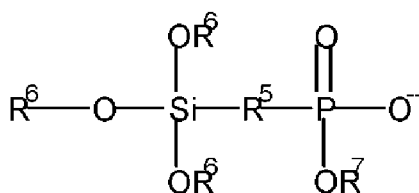
Si se utilizan, los ácidos di- o tricarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, preferentemente alifáticos o aromáticos y más preferentemente alifáticos con hasta 20 átomos de carbono, preferentemente con hasta 18, más preferentemente con hasta 16, aún más preferentemente con hasta 14, y especialmente con hasta 12 átomos de carbono.

50 Si se utilizan, ejemplos de ácidos tricarboxílicos son los ácidos tricarboxílicos bencénicos (todos los isómeros) y los ácidos triazinetriiminocarboxílicos como el ácido 6,6',6''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triiltriimino)trihexanoico.

Silicofosfonato (G)

Según la invención, se utiliza al menos un silicofosfonato (G) en el refrigerante.

Los silicofosfonatos son los de estructura general (V)



en la que

5 R^5 es un resto orgánico bivalente, preferentemente un grupo 1, ω -alquileo con 1 a 6, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno o 1,4-butileno, más preferentemente 1,2-etileno o 1,3-propileno, y especialmente 1,2-etileno,

R^6 independientemente de otro es hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , o hidroxi-alquilo C_2 - C_4 , preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo, 2-hidroxietilo, o 2-hidroxipropilo, más preferentemente hidrógeno, metilo, etilo o propilo,

y R^7 es alquilo C_1 - C_4 .

10 Tales silicofosfonatos pueden existir como ácido fosfonato libre o en forma de sus sales de sodio o de potasio, preferentemente como sal de sodio o de potasio, más preferentemente como sal de sodio.

En una realización preferente, el al menos un silicato (D) y el al menos un silicofosfonato (G) se aplican como una mezcla de componentes (D) y (G) al refrigerante o concentrado de refrigerante, por ejemplo, en una proporción en peso (D) : (G) de 1 : 2 a 10 : 1, preferentemente 1 : 1 a 5 : 1 y más preferentemente 2 : 1 a 4 : 1. Dicha mezcla puede utilizarse como formulación en agua (B) y/o glicol (A) para una mejor aplicación.

15

Otros aditivos del refrigerante (H)

Además, es posible añadir otros aditivos refrigerantes típicos a los refrigerantes de la presente invención.

20 Como otros auxiliares habituales, el refrigerante inventivo también puede comprender, en pequeñas cantidades habituales, antiespumantes (generalmente en cantidades del 0,003 al 0,008% en peso) y, por razones de higiene y seguridad en caso de ingestión, sustancias amargas (por ejemplo del tipo benzoato de denatonio) y colorantes.

Composición

Típicamente, los refrigerantes según la invención se componen como sigue:

(A) al menos un glicol: de 10 a 90 % en peso, preferentemente de 20 a 80 % en peso, más preferentemente de 30 a 70 % en peso

25 (B) agua: de 10 a 90 % en peso, preferentemente de 20 a 80 % en peso, más preferentemente de 30 a 70 % en peso

(C) al menos un derivado de azol: de 0,01 a 1 % en peso, preferentemente de 0,02 a 0,9 % en peso, más preferentemente de 0,03 a 0,8 % en peso, aún más preferentemente de 0,04 a 0,5, especialmente de 0,05 a 0,3 % en peso

30 (D) al menos un silicato inorgánico: de 0,001 a 1 % en peso, preferentemente de 0,005 a 0,75 % en peso, más preferentemente de 0,01 a 0,5 % en peso, aún más preferentemente de 0,02 a 0,25, especialmente de 0,03 a 0,1 % en peso

(E) opcionalmente al menos una amina terciaria: de 0 a 1 % en peso, preferentemente de 0,01 a 0,9 % en peso, más preferentemente de 0,015 a 0,8 % en peso, especialmente 0 % en peso

35 (F) al menos un ácido carboxílico: de 2 a 4,5 % en peso, preferentemente de 2,2 a 4 % en peso, más preferentemente de 2,5 a 3,5 % en peso

(G) al menos un silicofosfonato: de 0,01 a 1 % en peso, preferentemente de 0,02 a 0,8 % en peso, más preferentemente de 0,03 a 0,6 % en peso

40 (H) opcionalmente, al menos un aditivo refrigerante adicional: de 0 a 0,5 % en peso por cada aditivo refrigerante adicional, preferentemente de 0,01 a 0,4 % en peso, más preferentemente de 0,02 a 0,3 % en peso.

con la condición de que la suma de todos los componentes sume siempre 100 % en peso.

En una realización preferente de la presente invención no hay aminas terciarias (E) presentes en el refrigerante.

Otra realización de la presente invención son los concentrados refrigerantes. Los refrigerantes suelen obtenerse a partir de concentrados de refrigerante mediante dilución con agua (B). Por ello, los concentrados de refrigerante suelen contener poca o nada de agua (B).

Típicamente, los concentrados refrigerantes según la invención se componen como sigue:

- 5 (A) al menos un glicol: 50 a 99,9 % en peso, preferentemente 60 a 99,8 % en peso, más preferentemente 75 a 99,7 % en peso
- (B) agua: de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0 a 8 % en peso, más preferentemente de 0 a 5 % en peso
- (C) al menos un derivado de azol: 0,02 a 2 % en peso, preferentemente 0,04 a 1,8 % en peso, más preferentemente 0,06 a 1,6 % en peso, aún más preferentemente 0,08 a 1, especialmente 0,1 a 0,6 % en peso
- 10 (D) al menos un silicato inorgánico: 0,002 a 2 % en peso, preferentemente de 0,01 a 1,5 % en peso, más preferentemente de 0,02 a 1 % en peso, aún más preferentemente de 0,04 a 0,5, especialmente de 0,06 a 0,2 % en peso
- (E) opcionalmente al menos una amina terciaria: de 0 a 2 % en peso, preferentemente de 0,02 a 1,8 % en peso, más preferentemente de 0,03 a 1,6 % en peso, especialmente 0 % en peso
- 15 (F) al menos un ácido carboxílico: de 4 a 9 % en peso, preferentemente de 4,4 a 8 % en peso, más preferentemente de 5 a 7 % en peso
- (G) al menos un silicofosfonato: 0,02 a 2 % en peso, preferentemente 0,04 a 1,6 % en peso, más preferentemente 0,06 a 1,2 % en peso
- 20 (H) opcionalmente, al menos un aditivo refrigerante adicional: de 0 a 1 % en peso por cada aditivo refrigerante adicional, preferentemente de 0,02 a 0,8 % en peso, más preferentemente de 0,04 a 0,6 % en peso.

con la condición de que la suma de todos los componentes sume siempre 100 % en peso.

En una realización preferente de la presente invención no hay aminas terciarias (E) presentes en el concentrado refrigerante.

- 25 Otra realización de la presente invención son los superconcentrados refrigerantes. Los concentrados refrigerantes suelen obtenerse a partir de superconcentrados refrigerantes mediante dilución con el glicol (A), los refrigerantes respectivos pueden obtenerse a partir de superconcentrados refrigerantes mediante dilución con el glicol (A) y el agua (B). Por ello, los concentrados refrigerantes suelen contener poca o nada de agua (B) y poco o ningún glicol (A).

Típicamente, los superconcentrados refrigerantes según la invención se componen como sigue:

- 30 (A) al menos un glicol: de 60 a 95 % en peso, preferentemente de 70 a 90 % en peso, más preferentemente de 75 a 85 % en peso
- (B) agua: de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0 a 8 % en peso, más preferentemente de 0 a 5 % en peso
- (C) al menos un derivado de azol: de 0,04 a 4 % en peso, preferentemente de 0,1 a 3,6 % en peso, más preferentemente de 0,2 a 3 % en peso, aún más preferentemente de 0,3 a 2, especialmente de 0,4 a 1,5 % en peso
- 35 (D) al menos un silicato inorgánico: de 0,005 a 4 % en peso, preferentemente de 0,02 a 3 % en peso, más preferentemente de 0,05 a 2 % en peso, aún más preferentemente de 0,1 a 1, especialmente de 0,15 a 0,8 % en peso
- (E) opcionalmente al menos una amina terciaria: de 0 a 4 % en peso, preferentemente de 0,1 a 3,5 % en peso, más preferentemente de 0,2 a 2,5 % en peso, especialmente 0 % en peso
- 40 (F) al menos un ácido carboxílico: de 8 a 18 % en peso, preferentemente de 9 a 16 % en peso, más preferentemente de 10 a 14 % en peso
- (G) al menos un silicofosfonato: de 0,05 a 4 % en peso, preferentemente de 0,1 a 3 % en peso, más preferentemente de 0,15 a 2,5 % en peso
- 45 (H) opcionalmente, al menos un aditivo refrigerante adicional: de 0 a 1 % en peso por cada aditivo refrigerante adicional, preferentemente de 0,05 a 1,5 % en peso, más preferentemente de 0,08 a 1,2 % en peso.

con la condición de que la suma de todos los componentes sume siempre 100 % en peso.

En una realización preferente de la presente invención no hay aminas terciarias (E) presentes en el superconcentrado refrigerante.

Ejemplos

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos, sin que ello suponga limitación alguna a la misma.

- 5 Las composiciones de concentrado refrigerante se prepararon mezclando los constituyentes indicados en la Tabla 1 (todas las cantidades se expresan en % en peso, a menos que se indique lo contrario) y se determinaron las características y los parámetros físicos indicados en la Tabla 1, como se indica a continuación:

Agua, %	DIN 51777
pH	ASTM D 1287

Se formularon concentrados de refrigerante ejemplares como se indica a continuación y se midió el contenido de silicio mediante ICP-OES tras 25 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente.

10

Tabla 1

Materia prima	Ej 1	Ej 2 (Comp)	Ej 3	Ej 4 (Comp)
Ácido sebácico, % en peso	2,859	2,841	3,180	3,071
Ácido adípico, % en peso	0,852	0,841		
Ácido dodecanodioico, % en peso	0,141	0,123		
Tolutriazol, % en peso	0,204	0,208	0,161	0,153
Ácido iso nonanoico, % en peso			0,575	0,696
Inhibidor de azol, % en peso [1]			0,158	0,156
Silicofosfonato, % en peso [2][3]	0,06		0,0658	
Metasilicato de Na, % en peso [2]	0,14		0,158	
Metasilicato de Na, % en peso		0,14%		0,15
Contenido en agua (Titulación Karl-Fischer), % en peso	2,57	2,78	2,10	2,84
pH [4]	7,17	7,07	7,07	7,08
Monoetilenglicol, % en peso	93,174	93,067	93,6022	92,934
Contenido de Si (calc) ppm en peso [5]	185	185	210	199
Contenido de Si (medido) ppm en peso[6]	140	39	150	44

[1] Inhibidor de azol tal como se describe en el documento WO 2014/124826 A1, Ejemplo KM2, KM3, y KM7

[2] El silicofosfonato y el metasilicato de sodio se aplicaron juntos en una mezcla de metasilicato de sodio pentahidratado y silicofosfonato en una proporción en peso de aprox. 2,4 : 1

[3] Silicofosfonato de sodio según la fórmula (V), R⁶ = H, R⁵ = C₃H₆, R⁷ = metilo, etilo (relación molar 1:1)

[4] El valor de pH indicado se ajustó añadiendo hidróxido de sodio o hidróxido de potasio a la formulación

[5] Contenido de silicio calculado según la formulación indicada en la tabla

Materia prima	Ej 1	Ej 2 (Comp)	Ej 3	Ej 4 (Comp)
[6] Contenido de silicio medido por ICP-OES tras 25 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente				

5 Se puede observar fácilmente que el contenido de silicio de todas las muestras disminuyó durante el almacenamiento de más de 25 semanas. Sin embargo, las muestras de los Ejemplos 1 y 3 que comprenden una mezcla de silicofosfonato y metasilicato de sodio exhibieron un mayor contenido de silicio después del almacenamiento que las formulaciones comparativas de los Ejemplos 2 y 4 que comprenden metasilicato de sodio sin la presencia de silicofosfonato.

Las composiciones refrigerantes de los Ejemplos 1 a 4 se compararon en ensayos de corrosión según la norma ASTM D 1384 a 88 °C y los resultados (cambio de peso, mg/cm²) se indican en la Tabla 2.

10

Tabla 2

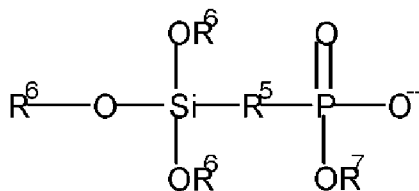
Ejemplo	Cobre	Suelda	Latón	Acero	Hierro fundido	Aluminio fundido G-ALSi ₆ Cu ₄
1	-0,09	0,00	-0,05	-0,01	-0,02	0,00
2 (Comparativo)	-0,06	-0,03	-0,06	-0,02	-0,07	0,14
3	-0,11	0,03	-0,08	-0,01	0,01	0,06
4 (Comparativo)	-0,07	0,08	-0,07	-0,01	-0,02	-0,06

15 Puede observarse que los ensayos de corrosión sobre aluminio de los Ejemplos comparativos 2 y 4 muestran un ligero aumento de peso o incluso eliminación de material, mientras que los Ejemplos 1 y 3 presentan un peso constante de la probeta o un ligero aumento del peso, lo que apoya la mayor eficacia del silicato como inhibidor de la corrosión en presencia de silicofosfonato.

Los ensayos de corrosión en los otros metales y aleaciones muestran la buena actividad anticorrosiva de las formulaciones según los Ejemplos 1 a 4.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para mejorar la estabilidad de almacenamiento de silicatos inorgánicos (D) en refrigerantes o concentrados de refrigerante, **caracterizado porque** el refrigerante o concentrado de refrigerante además del silicato inorgánico (D) comprende al menos un silicofosfonato (G) de estructura general (V)



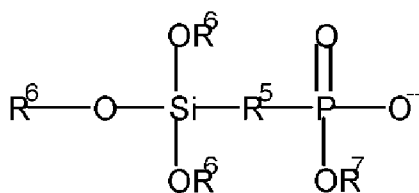
5 en la que

R⁵ es un resto orgánico bivalente, preferentemente un grupo 1,ω-alkileno con 1 a 6, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno o 1,4-butileno, más preferentemente 1,2-etileno o 1,3-propileno, y especialmente 1,2-etileno,

10 R⁶ independientemente de otro es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, o hidroxialquilo C₂-C₄, preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo, 2-hidroxietilo, o 2-hidroxipropilo, más preferentemente hidrógeno, metilo, etilo o propilo, y R⁷ es alquilo C₁-C₄.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el silicato inorgánico (D) se selecciona del grupo que consiste en ortosilicatos (SiO₄⁴⁻), metasilicatos (SiO₃²⁻), y piroxilicatos (Si₂O₇⁶⁻), más preferentemente es metasilicato (SiO₃²⁻), y más preferentemente es metasilicato sódico (Na₂SiO₃) o metasilicato potásico (K₂SiO₃), especialmente metasilicato sódico (Na₂SiO₃).

3. Uso de al menos un silicofosfonato (G) de estructura general (V)



20 en la que

R⁵ es un resto orgánico bivalente, preferentemente un grupo 1,ω-alkileno con 1 a 6, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno o 1,4-butileno, más preferentemente 1,2-etileno o 1,3-propileno, y especialmente 1,2-etileno,

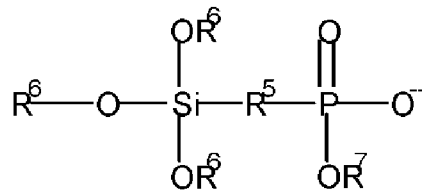
25 R⁶ independientemente de otro es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, o hidroxialquilo C₂-C₄, preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo, 2-hidroxietilo, o 2-hidroxipropilo, más preferentemente hidrógeno, metilo, etilo o propilo, y R⁷ es alquilo C₁-C₄.

para aumentar la estabilidad de almacenamiento de refrigerantes o concentrados de refrigerantes que contengan al menos un silicato inorgánico (D).

30 4. Refrigerante, que comprende

- (A) al menos un glicol
- (B) agua
- (C) al menos un derivado de azol
- (D) al menos un silicato inorgánico
- (E) opcionalmente al menos una amina terciaria, preferentemente una amina terciaria que lleve al menos un grupo 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo
- (F) al menos un ácido carboxílico
- (G) al menos un silicofosfonato de la estructura general (V)

35



en la que

5 R⁵ es un resto orgánico bivalente, preferentemente un grupo 1,ω-alkileno con 1 a 6, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno o 1,4-butileno, más preferentemente 1,2-etileno o 1,3-propileno, y especialmente 1,2-etileno, R⁶ independientemente de otro es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, o hidroxi-alquilo C₂-C₄, preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo, 2-hidroxi-etilo, o 2-hidroxi-propilo, más preferentemente hidrógeno, metilo, etilo o propilo, y R⁷ es alquilo C₁-C₄.

10 (H) opcionalmente, al menos otro aditivo refrigerante.

5. Refrigerante según la reivindicación 4, en el que el glicol (A) se selecciona del grupo que consiste en monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, monopropilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, polialquilenglicoles superiores, éteres de alquilenglicol y glicerol.

15 6. Refrigerante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el derivado de azol (C) se selecciona del grupo que consiste en bencimidazol, benzotriazol, tolutriazol, tolutriazol hidrogenado, ácido (2-benzotiaziltio)acético y ácido (2-benzotiaziltio)propiónico.

20 7. Refrigerante según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el silicato inorgánico (D) se selecciona del grupo que consiste en ortosilicatos (SiO₄⁴⁻), metasilicatos (SiO₃²⁻), y piroxilicatos (Si₂O₇⁶⁻), más preferentemente es metasilicato (SiO₃²⁻), y más preferentemente es metasilicato sódico (Na₂SiO₃) o metasilicato potásico (K₂SiO₃), especialmente metasilicato sódico (Na₂SiO₃).

8. Refrigerante según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que el ácido carboxílico (F) es un ácido mono- o dicarboxílico o mezclas de los mismos, preferentemente un ácido alifático mono- o dicarboxílico alifático o mezclas de los mismos.

25 9. Refrigerante según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que el ácido carboxílico (F) es un ácido monocarboxílico (F1) lineal o ramificado, preferentemente ácido monocarboxílico alifático ramificado, más preferentemente con 5 a 14 átomos de carbono, lo más preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono.

10. Refrigerante según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que el ácido monocarboxílico (F1) se selecciona del grupo que consiste en ácido 2-etilhexanoico y ácido isononanoico.

30 11. Refrigerante según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que el ácido carboxílico (F) es un ácido dicarboxílico (F2) lineal o ramificado, preferentemente ácido dicarboxílico alifático lineal, más preferentemente con 5 a 14 átomos de carbono, más preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono.

12. Refrigerante según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en el que el ácido dicarboxílico (F2) es uno seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido dodecanedioico.