

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 936 411**

51 Int. Cl.:

C09K 5/20 (2006.01)

H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2017** **PCT/EP2017/079162**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2018** **WO18095759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2017** **E 17797647 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2023** **EP 3545047**

54 Título: **Refrigerantes para sistemas de refrigeración de vehículos eléctricos con pilas de combustible y/o baterías que contienen derivados azólicos e inhibidores de corrosión adicionales**

30 Prioridad:

23.11.2016 EP 16200197

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

16.03.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DIETL, HARALD y
SIEG, ROGER

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 936 411 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

Refrigerantes para sistemas de refrigeración de vehículos eléctricos con pilas de combustible y/o baterías que contienen derivados azólicos e inhibidores de corrosión adicionales

- 5 La presente invención se refiere a refrigerantes para sistemas de refrigeración en vehículos eléctricos con pilas de combustible y/o baterías, preferentemente en vehículos de motor, en particular preferentemente en vehículos de pasajeros y comerciales (los denominados vehículos ligeros y pesados), a base de glicoles de alquileno o derivados de los mismos que, además de derivados azólicos especiales, contienen inhibidores de corrosión adicionales para mejorar la protección contra la corrosión.
- 10 Las pilas de combustible y/o baterías para uso móvil, especialmente en vehículos de motor, también deben poder funcionar a bajas temperaturas exteriores de hasta -40°C aproximadamente. Por lo tanto, es esencial disponer de un circuito de refrigerante protegido contra las heladas.
- 15 El uso de agentes protectores del radiador convencionales utilizados en motores de combustión interna no sería posible en pilas de combustible y/o baterías sin un aislamiento eléctrico completo de los canales de refrigeración, ya que estos agentes tienen una conductividad eléctrica demasiado alta debido a las sales y compuestos ionizables que contienen como inhibidores de la corrosión, lo que afectaría negativamente al funcionamiento de la pila de combustible o batería.
- El documento DE-A 198 02 490 (1) describe pilas de combustible con un circuito de refrigeración protegido contra las heladas en el que se utiliza como refrigerante una mezcla de isómeros parafinicos con un punto de fluidez inferior a -40°C. Sin embargo, la inflamabilidad de dicho refrigerante es una desventaja.
- 20 A partir del documento EP-A 1 009 050 (2) se conoce un sistema de pilas de combustible para automóviles en el que se utiliza aire como medio refrigerante. El inconveniente es que el aire es peor conductor del calor que un líquido refrigerante.
- 25 El documento WO 00/17951 (3) describe un sistema de refrigeración para pilas de combustible en el que se utiliza como refrigerante una mezcla pura de monoetilenglicol y agua en una proporción de 1:1 sin aditivos. Como no habría protección contra la corrosión de los materiales presentes en el sistema de refrigeración debido a la falta de inhibidores de la corrosión, el circuito de refrigeración contiene una unidad de intercambio iónico para mantener la pureza del refrigerante y garantizar una baja conductividad específica durante más tiempo, evitando así cortocircuitos y corrosión. Los intercambiadores de iones adecuados incluyen resinas aniónicas, como las del tipo hidroxilo fuertemente alcalino, y resinas catiónicas, como las basadas en grupos de ácido sulfónico, así como otras unidades de filtración, como los
- 30 filtros de carbón activado.
- La construcción y el modo de funcionamiento de una pila de combustible para automóviles, en particular una pila de combustible con una membrana electrolítica conductora de electrones ("pila de combustible PEM", "pila de combustible de membrana electrolítica polimérica") se describe en (3) a modo de ejemplo, en el que se prefiere el aluminio como componente metálico del circuito de refrigeración (refrigerador).
- 35 El documento WO 02/101848 A2 describe los anticongelantes para sistemas de refrigeración en accionamientos de pilas de combustible y sus concentrados que contienen determinados derivados azólicos.
- Los agentes anticongelantes ya muestran una buena protección contra la corrosión en muestras de aluminio, pero ya no cumplen los requisitos modernos con respecto a la corrosión del hierro y los metales no ferrosos.
- 40 El documento DE-A 100 63 951 (4) describe refrigerantes para sistemas de refrigeración en accionamientos de pilas de combustible que contienen ésteres de ácido ortosilícico como inhibidores de la corrosión.
- A partir del documento US 2012/0064426 A1 se conocen refrigerantes para pilas de combustible que contienen un intercambiador de iones que, además de etilenglicol o propilenglicol como componente anticongelante e inhibidores, como azoles, entre otros, contra la corrosión del aluminio, también contienen polioxietileno alquil éter o polioxietileno ésteres de ácidos grasos como agentes tensioactivos.
- 45 Aparte de la corrosión del aluminio, no se considera ninguna otra corrosión y los polioxietileno alquil éteres o polioxietileno ésteres de ácidos grasos utilizados se emplean exclusivamente como agentes tensioactivos.
- En comparación con los refrigerantes convencionales, uno de los principales problemas de los sistemas de refrigeración en los accionamientos de pilas de combustible es mantener una baja conductividad eléctrica del refrigerante para garantizar un funcionamiento seguro y sin problemas de la pila de combustible y las baterías
- 50 asociadas y evitar permanentemente los cortocircuitos y la corrosión.
- A partir del documento US 3931029 se conocen composiciones anticongelantes que, además de etilenglicol o dietilenglicol como componentes anticongelantes y ácidos grasos superiores alcoxlados o aminas grasas como antiespumantes, también contienen compuestos inorgánicos como inhibidores adicionales.

Estos compuestos inorgánicos en estas composiciones se utilizan preferentemente como sales alcalinas o de amonio, de modo que las composiciones contienen una proporción significativa de constituyentes iónicos, lo que las hace inadecuadas para su uso en pilas de combustible debido a su conductividad inherente.

5 A partir del documento WO 2014 029654 A1 se conocen formulaciones inhibidoras de la corrosión que, además de glicoles y polialquilenglicoles como componentes anticongelantes y etoxilatos de alquilamina como componentes tensioactivos, pueden contener otros aditivos. Al seleccionar estos aditivos, no se presta atención a la conductividad, por lo que también se divulgan tensioactivos aniónicos y catiónicos, bórax para ajustar el pH y ácidos carboxílicos en forma de sus sales.

10 Por lo tanto, estas composiciones también contienen una cantidad significativa de componentes iónicos y no son adecuadas para su uso en pilas de combustible debido a su conductividad inherente.

15 Lo mismo se aplica al documento US 4704220 en el que se describen composiciones que contienen al menos un emulsionante y al menos un agente hidrófobo orgánico, que pueden utilizarse como concentrados como refrigerantes tras diluirlos en agua. El agente hidrófobo orgánico lleva grupos formadores de sal y el emulsionante también puede ser un compuesto aniónico o catiónico. Los compuestos inorgánicos se añaden específicamente al agua con la que se mezclan las composiciones de los ejemplos.

Por lo tanto, estas composiciones también contienen una cantidad significativa de componentes iónicos y no son adecuadas para su uso en pilas de combustible debido a su conductividad inherente.

El documento EP 2549575 A1 describe refrigerantes puramente acuosos que pueden contener opcionalmente un 0,1 % de tensioactivo. El tensioactivo descrito es un decanol etoxilado/propoxilado.

20 No se describe la presencia de alquilenglicoles o sus derivados ni de derivados azólicos.

El documento US 2003/0052302 describe los refrigerantes a base de 1,3-propanediol, que pueden contener además determinados derivados del tiazol. No se describe la presencia de inhibidores orgánicos de la corrosión de metales no ferrosos.

25 El objeto de la presente invención era diseñar el anticongelante conocido por el documento WO 02/101848 A2 para que fuera más resistente a la corrosión para metales distintos del aluminio.

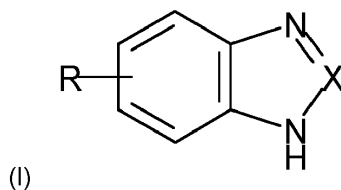
30 Ahora se ha descubierto que el tiempo necesario para una baja conductividad eléctrica en un sistema de refrigeración a base de alquilenglicol/agua, incluso y especialmente si contiene un intercambiador de iones integrado según (3), puede prolongarse significativamente mediante la adición de pequeñas cantidades de derivados azólicos. El certificado expedido de conformidad con el documento WO 02/101848 A2 también se proporciona una buena protección del aluminio y de las aleaciones que contienen aluminio contra la corrosión mediante el uso de los compuestos (V), (VI) y/o (VII) según la invención para otros metales, especialmente materiales ferrosos, aleaciones ferrosas y metales no ferrosos, entre estos especialmente cobre y latón. En la práctica, esto ofrece la ventaja de que los intervalos de tiempo entre dos cambios de refrigerante en las pilas de combustible pueden ampliarse aún más, lo que resulta de especial interés en el sector de la automoción.

35 La presente invención se refiere a composiciones refrigerantes que tienen una conductividad de como máximo 50 $\mu\text{S/cm}$ para sistemas de refrigeración en pilas de combustible y/o baterías, que comprenden

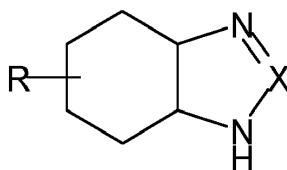
(a) de 10 a 90 % en peso de al menos un alquilenglicol o derivados del mismo,

(b) de 90 a 10 % en peso de agua libre de iones, preferentemente destilada, bidestilada o desionizada,

40 (c) de 0,005 a 5 % en peso, en particular de 0,0075 a 2,5 % en peso, especialmente de 0,01 a 1 % en peso de uno o más compuestos heterocíclicos de cinco miembros (derivados azólicos) que tengan 2 o 3 heteroátomos del grupo formado por nitrógeno y azufre, que no contengan ningún átomo de azufre o como máximo un átomo de azufre y que puedan llevar un anillo fusionado aromático o saturado de seis miembros, seleccionados del grupo formado por imidazoles y 1,2,3-triazoles fusionados de fórmula general



o



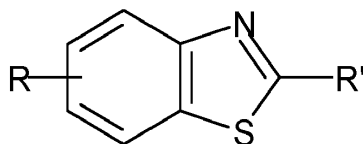
(II)

en las que la variable

5 R indica hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo o etilo, y la variable X indica un átomo de nitrógeno o el grupo C-H,

y

Benzotiazoles de fórmula general (III)



10

en la que

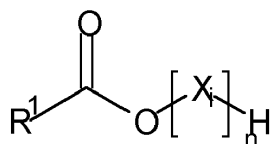
la variable R tiene el significado antes mencionado y

la variable R' es hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo o etilo, o en particular un grupo mercapto (-SH),

15

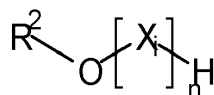
(d) opcionalmente, al menos un éster de ácido ortosilícico, caracterizado porque contiene además

(e) de 0,05 a 5% en peso, en particular de 0,1 a 1% en peso, especialmente de 0,2 a 0,5% en peso de al menos uno de los compuestos de la fórmula general (V)



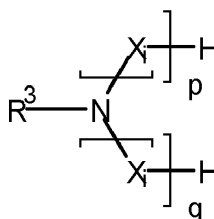
20

, de la fórmula general (VI)



25

y de la fórmula general (VII)



en las que

R¹ es un radical orgánico que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, preferentemente de 9 a 19, particularmente

preferentemente de 11 a 19, más preferentemente de 13 a 19, especialmente de 15 a 19 y especialmente de 17 átomos de carbono,

R^2 es un radical orgánico que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 20, particularmente preferentemente de 12 a 20, más preferentemente de 14 a 20, especialmente de 16 a 20 y especialmente de 18 átomos de carbono,

R^3 es un radical orgánico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 9 y particularmente preferentemente 8 átomos de carbono,

n es un número entero positivo comprendido entre 10 y 60, preferentemente entre 12 y 50, particularmente preferentemente entre 15 y 40, más preferentemente entre 18 y 30 y especialmente entre 20 y 25,

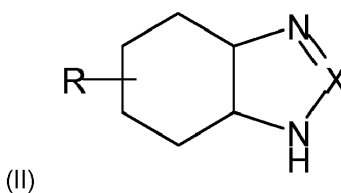
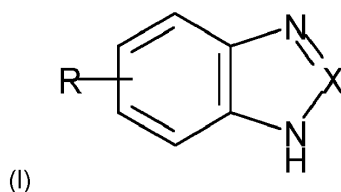
p y q , independientemente entre sí, son un número entero positivo comprendido entre 1 y 40, preferentemente entre 1 y 30, particularmente preferentemente entre 2 y 25, muy particularmente preferentemente entre 3 y 20 y especialmente entre 5 y 15, y

cada X_i para $i = 1$ a n , 1 a p y 1 a q se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ y $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, preferentemente seleccionados del grupo formado por $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, prefiriéndose especialmente $-CH_2-CH_2-O-$, donde la suma de todos los componentes aquí es 100% en peso.

Otro artículo son los concentrados anticongelantes anhidros o que contienen hasta un 10% en peso de agua para sistemas de refrigeración en pilas de combustible y/o baterías, a partir de los cuales se obtienen composiciones refrigerantes acuosas listas para usar con una conductividad de $50 \mu S/cm$ como máximo, a base de alquilenglicoles o derivados de los mismos, que contengan uno o más compuestos heterocíclicos de cinco miembros (derivados azólicos) con 2 o 3 heteroátomos del grupo formado por el nitrógeno y el azufre, que no contengan ningún átomo de azufre o como máximo un átomo de azufre y que puedan llevar un anillo fusionado aromático o saturado de seis miembros, y además al menos uno de los compuestos (V), (VI) y/o (VII). Se prefieren los concentrados anticongelantes que contienen un total de 0,05 a 5% en peso, en particular de 0,075 a 2,5% en peso, especialmente de 0,1 a 1% en peso de los derivados azólicos mencionados. Los agentes anticongelantes preferentes son los que contienen un total de 0,05 a 5% en peso, en particular de 0,1 a 1% en peso, especialmente de 0,2 a 0,5% en peso de al menos uno de los compuestos (V), (VI) y/o (VII).

Estos compuestos heterocíclicos de cinco miembros (derivados azólicos) suelen contener como heteroátomos 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.

Los grupos preferentes de los derivados azólicos mencionados son imidazoles fusionados y 1,2,3-triazoles fusionados de la fórmula general

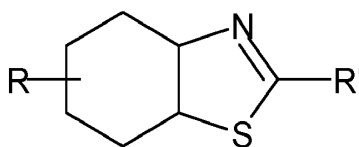


en la que la variable

R indica hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo o etilo, y la variable X indica un átomo de nitrógeno o la agrupación C-H.

Ejemplos típicos y preferentes de derivados azólicos de fórmula general (I) son benzimidazol ($X = C-H$, $R = H$), benzotriazol ($X = N$, $R = H$) y tolutriazol (tolilutriazol) ($X = N$, $R = CH_3$). Un ejemplo típico de derivado azólico de fórmula general (II) es el 1,2,3-tolutriazol hidrogenado (tolilutriazol) ($X = N$, $R = CH_3$).

Otro grupo preferente de los derivados azólicos mencionados son los benzotiazoles de la fórmula general (III)



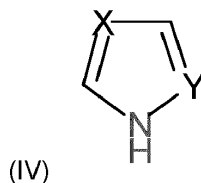
10 en la que

la variable R tiene el significado antes mencionado y

la variable R' indica hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo o etilo, o en particular un grupo mercapto (-SH). Un ejemplo típico de derivado azólico de fórmula general (III) es el 2-mercaptobenzotriazol.

Además, derivados azólicos no recocidos de la fórmula general (IV)

15



en la que las variables

X e Y juntos dos átomos de nitrógeno o

20 indican un átomo de nitrógeno y una agrupación C-H,

por ejemplo 1H-1,2,4-triazol ($X = Y = N$) o preferentemente imidazol ($X = N$, $Y = C-H$).

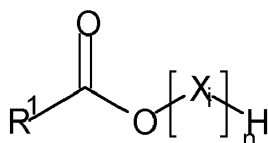
Los derivados azólicos muy particularmente preferentes para la presente invención son benzimidazol, benzotriazol, tolutriazol, tolutriazol hidrogenado con 2-mercaptobenzotriazol o mezclas de los mismos, especialmente benzotriazol o tolutriazol.

25 Los derivados azólicos mencionados están disponibles comercialmente o pueden producirse por procedimientos comunes. Los benzotriazoles hidrogenados, como el tolutriazol hidrogenado, también están disponibles según DE-A 1 948 794 (5) y también están disponibles comercialmente.

Además de los derivados azólicos mencionados, los concentrados anticongelantes según la invención contienen preferentemente ésteres orto-silícicos de ácido como se describe en (4). Los ejemplos típicos de tales ésteres de ácido ortosilícico son los tetraalcoxisilanos, tal como preferentemente tetrametoxisilano y tetraetoxisilano, y los alcoxialquilsilanos, tal como preferentemente trietoximetilsilano, dietoxidimetilsilano, etoxitrimetilsilano, trimetoximetilsilano, dimetoxidimetilsilano y metoxitrimetilsilano. Se prefieren los tetraalcoxisilanos, siendo particularmente preferentes el tetrametoxisilano y el tetraetoxisilano, siendo muy especialmente preferente el tetraetoxisilano. Se prefieren aquí los concentrados anticongelantes, en particular los que contienen un total de 0,05 a 5% en peso de los derivados azólicos mencionados, a partir de los cuales resultan composiciones acuosas refrigerantes listas para el uso con un contenido de silicio de 2 a 2000 ppm en peso de silicio, en particular de 25 a 500 ppm en peso de silicio.

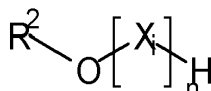
Según la invención, los agentes anticongelantes y concentrados anticongelantes de la presente invención contienen al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula (V), compuestos de fórmula (VI), compuestos de fórmula (VII) y mezclas de los mismos.

Se trata de compuestos de la fórmula general (V)

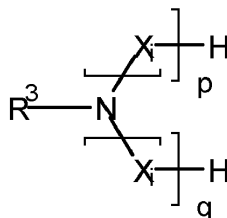


, de la fórmula general (VI)

5



y de la fórmula general (VII)



10

en las que

R^1 es un radical orgánico que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, preferentemente de 9 a 19, particularmente preferentemente de 11 a 19, más preferentemente de 13 a 19, especialmente de 15 a 19 y especialmente de 17 átomos de carbono,

15

R^2 es un radical orgánico que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 20, particularmente preferentemente de 12 a 20, más preferentemente de 14 a 20, especialmente de 16 a 20 y especialmente de 18 átomos de carbono,

R^3 es un radical orgánico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 9 y particularmente preferentemente 8 átomos de carbono,

20

n es un número entero positivo comprendido entre 10 y 60, preferentemente entre 12 y 50, particularmente preferentemente entre 15 y 40, más preferentemente entre 18 y 30 y especialmente entre 20 y 25,

p y q , independientemente entre sí, son un número entero positivo comprendido entre 1 y 40, preferentemente entre 1 y 30, particularmente preferentemente entre 2 y 25, muy particularmente preferentemente entre 3 y 20 y especialmente entre 5 y 15, y

25

cada X_i para $i = 1$ a n , 1 a p y 1 a q se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ y $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, preferentemente seleccionados del grupo formado por $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, es particularmente preferible $-CH_2-CH_2-O-$.

30

Cabe señalar que los compuestos de las fórmulas (V), (VI) y (VII) son en su mayoría mezclas de reacción con una distribución de la composición del producto que depende de las condiciones de reacción. Así pues, la longitud de la cadena $-[X]_n-$ está sujeta a una distribución en torno a una media estadística, de modo que los valores de n , p y q pueden distribuirse en torno a una media estadística. Así, el valor para n , p y q para cada compuesto individual de fórmula (V), (VI) o (VII) asume enteros positivos, también puede asumir valores no enteros para la mezcla de reacción en promedio estadístico.

35

Entre estos, se prefieren los compuestos de fórmula (V) y (VII), siendo particularmente preferentes los compuestos de fórmula (VII).

En una realización preferente de la presente invención, el elemento estructural R^1-COO- en la fórmula (V) se deriva de ácidos grasos o mezclas de los mismos, preferentemente ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico (ácido caprílico), ácido pelargónico (ácido nonanoico), ácido 2-propilheptanoico, ácido decanoico (ácido cáprico), ácido undecanoico,

40

ácido dodecanoico (ácido láurico), ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico (ácido mirístico), ácido pentadecanoico, ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido palmitoleico [ácido (9Z)-hexadec-9-enoico], ácido margárico (ácido heptadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido oleico [ácido (9Z)-octadec-9-enoico], ácido elaidico [ácido (9E)-octadec-9-enoico], ácido linoleico [ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico], ácido linolénico [ácido (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoico], ácido elaeosteárico [ácido (9Z,11E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoico], ácido ricinoleico (ácido (R)-12-hidroxi-(Z)-octadec-9-enoico), ácido isoricinoleico [ácido (S)-9-hidroxi-(Z)-octadec-12-enoico], ácido nonadecanoico, ácido araquídico (ácido eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico) y ácido erúcico [ácido (13Z)-docos-13-enoico].

Entre ellos, el elemento estructural $R^1\text{-COO-}$ en la fórmula (V) se deriva preferentemente del ácido decanoico (ácido cáprico), ácido dodecanoico (ácido láurico), ácido tetradecanoico (ácido mirístico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido palmitoleico [ácido (9Z)-hexadec-9-enoico], ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido oleico [ácido (9Z)-octadec-9-enoico] o ácido araquídico (ácido eicosanoico), particularmente preferente de ácido tetradecanoico (ácido mirístico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido palmitoleico [ácido (9Z)-hexadec-9-enoico], ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido oleico [ácido (9Z)-octadec-9-enoico], ácido ricinoleico (ácido (R)-12-hidroxi-(Z)-octadec-9-enoico), ácido isoricinoleico [ácido (S)-9-hidroxi-(Z)-octadec-12-enoico] o ácido araquídico (ácido eicosanoico), muy preferentemente ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido palmitoleico [ácido (9Z)-hexadec-9-enoico], ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido oleico [ácido (9Z)-octadec-9-enoico] o ácido araquídico (ácido eicosanoico) y, en particular, ácido esteárico (ácido octadecanoico).

Mención especial merecen sus alcoxilatos veinte, cuarenta y sesenta veces etoxilados.

En otra realización preferente, las mezclas de ácidos grasos pueden obtenerse técnicamente a partir del procesamiento de grasas y aceites naturales, vegetales o animales, en particular preferentemente a partir de aceite de linaza, grasa de coco, aceite de palmiste, aceite de palma, Aceite de soja, aceite de cacahuete, manteca de cacao, manteca de karité, aceite de algodón, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de colza o aceite de ricino, muy preferentemente a partir de aceite de linaza, aceite de palma, aceite de soja, aceite de cacahuete, manteca de cacao, manteca de karité, aceite de algodón, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de colza o aceite de ricino.

También pueden ser mezclas de ácidos grasos saturados e insaturados. Los compuestos (V) se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar los ácidos o ésteres en cuestión, preferentemente los ésteres de alquilo $C_1\text{-}C_4$ o los glicéridos, que tengan el elemento estructural $R^1\text{-COO-}$ en la fórmula (V) con el respectivo alcohol $\text{HO-[X]}_n\text{-H}$ en una esterificación o una transesterificación en condiciones conocidas per se.

Preferentemente, sin embargo, los ácidos $R^1\text{-COOH}$ en cuestión o sus sales se hacen reaccionar con óxidos de alquileo hasta el grado estadístico medio de alcoxilación deseado, preferentemente en condiciones básicas. Esto es particularmente preferente si la unidad estructural X_i se deriva del óxido de etileno o del óxido de propileno, preferentemente del óxido de etileno.

Los compuestos (V) reducen la corrosión según la invención, especialmente la corrosión de metales no ferrosos, pero también pueden cumplir otros efectos en las composiciones refrigerantes según la invención, por ejemplo para reducir la formación de espuma (antiespumantes, antiespumantes, antiespumantes). Entre los compuestos (V) se prefieren aquellos que reducen tanto la formación de espuma como la corrosión, especialmente la corrosión de metales no ferrosos, y se prefieren especialmente aquellos que no afectan significativamente a la formación de espuma pero reducen la corrosión, especialmente la corrosión de metales no ferrosos.

En los compuestos de fórmula (VI), el elemento estructural $R^2\text{-O-}$ se deriva preferentemente de alcoholes grasos, que se obtienen preferentemente por hidrogenación de ácidos grasos y ésteres, en particular preferentemente por hidrogenación de los ácidos grasos mencionados. Así, en una realización particular, el radical R^2 es un radical $R^1\text{-CH}_2\text{-}$. Por tanto, las explicaciones sobre los ácidos grasos se aplican de forma análoga a los alcoholes grasos.

En una realización preferente, los alcoholes grasos son alcohol octílico (alcohol caprílico), alcohol nonílico (alcohol pelargonílico), alcohol decílico (alcohol caprílico), alcohol undecílico, alcohol dodecílico (alcohol laurílico), alcohol tridecílico, alcohol tetradecílico (alcohol mirístico), Alcohol pentadecílico, alcohol hexadecílico (alcohol cetílico, alcohol palmítico), alcohol heptadecílico, alcohol octadecílico (alcohol estearílico), alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol linoleílico, alcohol linolenílico, alcohol nonadecílico, alcohol eicosílico (alcohol araquílico) o sus mezclas.

En una realización preferente, los compuestos de fórmula (VI) son aceites de ricino alcoxilados, particularmente preferentes aceites de ricino alcoxilados hidrogenados, muy preferentes aceites de ricino etoxilados, propoxilados y/o butoxilados, especialmente aceites de ricino etoxilados.

Otros ejemplos de alcoholes con el elemento estructural $R^2\text{-O-}$ son el n-octanol, el 2-etilhexanol, el 2-propilheptanol, las mezclas de isómeros de tridecanol y las mezclas de isómeros de heptadecanol.

Mención especial merecen sus alcoxilatos veinte y cuarenta veces etoxilados.

Una mezcla de isómeros de tridecanol como el alcohol subyacente $R^2\text{-OH}$ es una mezcla de alcoholes que tienen 13 átomos de carbono, particularmente preferente una obtenible por hidroformilación a partir de una mezcla de olefinas C_{12} , que a su vez es obtenible por oligomerización de una mezcla de olefinas que contiene predominantemente hidrocarburos que tienen cuatro átomos de carbono.

- 5 En promedio estadístico, esta mezcla de olefinas tiene de 11 a 13 átomos de carbono, preferentemente de 11,1 a 12,9, más preferentemente de 11,2 a 12,8, más preferentemente de 11,5 a 12,5 y especialmente de 11,8 a 12,2.

En una realización muy particularmente preferente, este alcohol $R^1\text{-OH}$ tiene un grado medio de ramificación, medido como índice ISO, de 2,8 a 3,7.

- 10 En particular, este alcohol $R^2\text{-OH}$ se obtiene por un procedimiento como el descrito en el documento WO 00/02978 o WO 00/50543.

Una mezcla de isómeros de heptadecanol como alcohol subyacente $R^2\text{-OH}$ es una mezcla de alcoholes que tienen 17 átomos de carbono, particularmente preferente una obtenible por hidroformilación a partir de una mezcla de olefinas C_{16} , que a su vez se obtiene por oligomerización de una mezcla de olefinas que contiene predominantemente hidrocarburos que tienen cuatro átomos de carbono.

- 15 En promedio estadístico, esta mezcla de olefinas tiene de 15 a 17 átomos de carbono, preferentemente de 15,1 a 16,9, más preferentemente de 15,2 a 16,8, más preferentemente de 15,5 a 16,5 y especialmente de 15,8 a 16,2.

En una realización muy particularmente preferente, este alcohol $R^1\text{-OH}$ tiene un grado medio de ramificación, medido como índice ISO, de 2,8 a 3,7.

- 20 En particular, dicho alcohol $R^1\text{-OH}$ se obtiene por un procedimiento como el descrito en el documento WO 2009/124979 A1 en particular, de la página 5, línea 4, a la página 16, línea 29, así como los ejemplos de la página 19, línea 19, a la página 21, línea 25, que forman parte de la presente divulgación por referencia.

- 25 Según este procedimiento preferente, se puede producir una mezcla de alcohol C_{17} con propiedades de aplicación particularmente ventajosas como producto de la oligomerización catalizada por metales de transición de olefinas con 2 a 6 átomos de carbono. En este procedimiento, primero se aísla una mezcla de olefinas C_{16} del producto de oligomerización de olefinas mediante destilación y sólo entonces se somete esta mezcla de olefinas C_{16} a hidroformilación. Esto permite obtener una mezcla de alcoholes C_{17} muy ramificados con propiedades de aplicación especialmente ventajosas.

- 30 Los compuestos (VI) se obtienen preferentemente haciendo reaccionar los alcoholes $R^2\text{-OH}$ correspondientes con óxidos de alquileo hasta el grado estadístico medio de alcoxilación deseado, preferentemente en condiciones básicas. Esto es particularmente preferente si la unidad estructural_{*x*} se deriva del óxido de etileno o del óxido de propileno, preferentemente del óxido de etileno.

- 35 Los compuestos (VI) reducen la corrosión según la invención, especialmente la corrosión de metales no ferrosos, pero también pueden cumplir otros efectos en las composiciones refrigerantes según la invención, por ejemplo para reducir la formación de espuma (antiespumantes, antiespumantes, antiespumantes). Entre los compuestos (V) se prefieren aquellos que reducen tanto la formación de espuma como la corrosión, especialmente la corrosión de metales no ferrosos, y se prefieren especialmente aquellos que no afectan significativamente a la formación de espuma pero reducen la corrosión, especialmente la corrosión de metales no ferrosos.

- 40 En los compuestos de fórmula (VII), el elemento estructural $R^3\text{-N}<$ se deriva preferentemente de aminas grasas, que se obtienen preferentemente por hidrogenación y aminación de ácidos grasos y ésteres, particularmente preferentemente por hidrogenación y aminación de los ácidos grasos mencionados o aminación de los alcoholes grasos mencionados. Por tanto, los comentarios sobre los alcoholes grasos se aplican de forma análoga a las aminas grasas.

Como radicales R^3 , se prefieren los radicales alquilo a los radicales alquileo.

- 45 En una realización preferente, las aminas grasas son n-hexilamina, 2-metilpentilamina, n-heptilamina, 2-heptilamina, iso-heptilamina, 1-metilhexilamina, n-octilamina, 2-etilhexilamina, 2-aminooctano, 6-metil-2-heptilamina, n-nonilamina, iso-nonilamina, n-decilamina y 2-propilheptilamina o mezclas de las mismas.

Particularmente preferentes son n-hexilamina, n-octilamina, 2-etilhexilamina y n-decilamina, muy particularmente preferentes son n-octilamina y 2-etilhexilamina y especialmente n-octilamina.

- 50 Debe hacerse una mención particular a la n-octilamina etoxilada dos, ocho, veinte y cuarenta veces y la n-hexilamina etoxilada ocho, veinte y cuarenta veces.

Para las aminas alcoxiladas de la fórmula general (VII), el grado de alcoxilación se refiere a la suma ($p + q$), es decir, al número total medio de unidades de alcoxilación por molécula de amina.

Los compuestos (VII) se obtienen preferentemente haciendo reaccionar las aminas correspondientes^{R3-NH2} con óxidos de alquileo hasta el grado estadístico medio de alcoxilación deseado, preferentemente en condiciones básicas. Esto es particularmente preferente si la unidad estructural_{Xi} se deriva del óxido de etileno o del óxido de propileno, preferentemente del óxido de etileno.

- 5 Las composiciones refrigerantes según la invención que comprenden al menos uno de los compuestos de las fórmulas (V) a (VII), preferentemente los compuestos de las fórmulas (V) y (VII), particularmente preferentemente los compuestos de la fórmula (VII) son particularmente adecuados para reducir la corrosión de metales no ferrosos cuando las composiciones refrigerantes se utilizan en pilas de combustible y se añaden en consecuencia a las composiciones refrigerantes en un procedimiento según la invención.
- 10 A partir de los concentrados anticongelantes según la invención, composiciones acuosas refrigerantes listas para el uso con una conductividad de como máximo 50 $\mu\text{S/cm}$, preferentemente hasta 40 $\mu\text{S/cm}$, particularmente preferentemente hasta 30 y en particular hasta 20 $\mu\text{S/cm}$, que consisten esencialmente en
- (a) de 10 a 90 % en peso de alquilenglicoles o sus derivados,
 - (b) de 90 a 10 % en peso de agua,
 - 15 (c) de 0,005 a 5% en peso, en particular de 0,0075 a 2,5% en peso, especialmente de 0,01 a 1% en peso, de los derivados azólicos mencionados, y
 - (d) opcionalmente, al menos un éster de ácido ortosilícico, y
 - (e) de 0,05 a 5% en peso, en particular de 0,1 a 1% en peso, especialmente de 0,2 a 0,5% en peso de al menos uno de los compuestos (V), (VI) y/o (VII)
- 20 consistir, producir. La suma de todos los componentes es del 100 % en peso.

Así, la presente invención también se refiere a composiciones acuosas refrigerantes listas para usar para sistemas de refrigeración en pilas de combustible y/o baterías, que consisten esencialmente en

- (a) de 10 a 90 % en peso de alquilenglicoles o sus derivados,
 - (b) de 90 a 10 % en peso de agua,
 - 25 (c) de 0,005 a 5% en peso, en particular de 0,0075 a 2,5% en peso, especialmente de 0,01 a 1% en peso, de los derivados azólicos mencionados, y
 - (d) opcionalmente, al menos un éster de ácido ortosilícico, y
 - (e) de 0,05 a 5% en peso, en particular de 0,1 a 1% en peso, especialmente de 0,2 a 0,5% en peso de al menos uno de los compuestos (V), (VI) y/o (VII)
- 30 y que se obtienen diluyendo dichos concentrados anticongelantes con agua libre de iones. La suma de todos los componentes es del 100 % en peso.

Las composiciones acuosas refrigerantes listas para el uso según la invención tienen una conductividad eléctrica inicial de como máximo 50 $\mu\text{S/cm}$, en particular 25 $\mu\text{S/cm}$, preferentemente 10 $\mu\text{S/cm}$, más preferentemente 5 $\mu\text{S/cm}$. La conductividad se mantiene a este bajo nivel durante un largo periodo de tiempo durante el funcionamiento continuo de la pila de combustible, especialmente si se utiliza un sistema de refrigeración con intercambiador de iones integrado en la pila de combustible.

- El valor de pH de las composiciones acuosas refrigerantes listas para usar según la invención desciende significativamente más despacio durante el tiempo de funcionamiento que en el caso de los refrigerantes no aditivados con los derivados azólicos mencionados. El valor de pH suele estar en el intervalo de 4,5 a 7 para las composiciones de refrigerante fresco según la invención y suele descender a 3,5 durante el funcionamiento continuo. El agua libre de iones utilizada para la dilución puede ser agua pura destilada o bidestilada o, por ejemplo, agua desionizada por intercambio iónico.

- La proporción de mezcla en peso preferente de alquilenglicol o derivados del mismo con respecto al agua en las composiciones acuosas refrigerantes listas para usar es de 20:80 a 80:20, especialmente de 25:75 a 75:25, preferentemente de 65:35 a 35:65, más preferentemente de 60:40 a 40:60. El componente de alquilenglicol o En particular, monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y sus mezclas, pero también monopropilenglicol, dipropilenglicol y sus mezclas, poliglicoles, éteres de glicol, por ejemplo éter monometílico de monoetilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monometílico de tetraetilenglicol, Éter monoetilénico de monoetilenglicol, éter monoetilénico de dietilenglicol, éter monoetilénico de trietilenglicol, éter monoetilénico 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. Son particularmente preferentes el monoetilenglicol solo o las mezclas de monoetilenglicol como componente principal, es decir, con un contenido en la mezcla superior al 50% en peso, en particular superior al 80% en peso, especialmente superior al 95% en peso, con otros alquilenglicoles o derivados de alquilenglicoles.

- 5 Los concentrados anticongelantes propiamente dichos según la invención, de los que resultan las composiciones refrigerantes acuosas listas para el uso descritas, pueden prepararse disolviendo los derivados azólicos mencionados en alquilenglicoles o derivados de los mismos, que pueden utilizarse anhidros o con un bajo contenido de agua (aproximadamente hasta el 10% en peso, en particular hasta el 5% en peso).

- 10 También es un objeto de la presente invención utilizar al menos uno de los compuestos (V), (VI) y/o (VII), para la preparación de concentrados anticongelantes para sistemas de refrigeración en pilas de combustible y/o baterías, en particular en vehículos de motor, especialmente preferentemente en vehículos de pasajeros y comerciales, a base de alquilenglicoles o derivados de los mismos.

- 15 Es además un objeto de la presente invención utilizar estos concentrados anticongelantes para la preparación de composiciones acuosas refrigerantes listas para usar que tengan una conductividad de como máximo 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para sistemas de refrigeración en pilas de combustible y/o baterías, en particular en vehículos de motor, especialmente preferentemente en vehículos de pasajeros y comerciales.

Las composiciones refrigerantes según la invención también pueden utilizarse en un conjunto de pila de combustible según el documento DE-A 101 04 771 (6), en el que el medio refrigerante se desioniza electroquímicamente para evitar la corrosión.

20 Ejemplos

La invención se explica en los ejemplos siguientes, pero sin limitarse a ellos.

- 25 Las soluciones de prueba se ensayaron según ASTM D1384 con la modificación de que la dilución acuosa habitual con agua ASTM según ASTM D1384 se omite al 33% en volumen. En su lugar, se utilizó el fluido de ensayo (aprox. 50 % en volumen de solución con agua destilada). Agua) sin más dilución, ya que un refrigerante de baterías debe tener una baja conductividad eléctrica de aprox. 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pero el agua ASTM D1384 tiene una alta conductividad eléctrica (provocada por los aceleradores de la corrosión en forma de diversos cationes y aniones).

Composición de los fluidos de ensayo

Insumos	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 3	Fluido 4	Fluido 5	Fluido 6
Monoetilenglicol	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Agua	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido						
Etoxilato de aceite de ricino (hidrogenado) con 60 EO	0,25			0,2		
Etoxilato de caprilamina con 2 EO	0,03	0,03	0,047	0,042	0,038	0,037
Etoxilato de aceite de ricino con 40 EO		0,2			0,2	
Etoxilato de aceite de ricino con 20 EO		0,05				0,2
EO: Unidades de óxido de etileno						

- 30 La comparación de la composición básica de monoetilenglicol, agua, benzotriazol y tetraetoxisilano sin más aditivos condujo a una corrosión muy fuerte en materiales ferrosos en pocas horas asociada a un aumento de la conductividad eléctrica a valores superiores a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

ES 2 936 411 T3

Con los aditivos, por otra parte, se obtuvieron los siguientes datos físicos según ASTM D1384 (sin dilución acuosa con agua ASTM al 33% en volumen):

Fluido 1	Fluido 2	Fluido 3	Fluido 4	Fluido 5	Fluido 6	
valor del pH, antes de la prueba	7,5	7,48	7,00	7,00	7,00	7,00
valor pH, después de la prueba	6,9	6,8	7,44	7,32	7,11	7,04
Reserva alcalina de ml HCl 0,1 mol/l antes de la prueba	0,49	0,18	0,39	0,36	0,38	0,35
Reserva alcalina de ml HCl 0,1 mol/l después de la prueba	0,1	0,08	0,26	0,27	0,10	0,20
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$ antes de la prueba	n.b.	19,5	28,2	25,9	24,0	23,1
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$ después de la prueba	23,5	24,5	30,8	29,2	27,0	27,1

5 Las siguientes velocidades de corrosión se determinaron según ASTM D1384 (Cambio de masa específica con valor en blanco de decapado mg/cm^2)

	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 3	Fluido 4	Fluido 5	Fluido 6
Cobre F-CU	-0,04	0,06	-0,03	-0,03	-0,10	-0,10
Soldadura blanda L - PbSn30 BASF	-0,34	-0,19	-0,10	-0,20	-0,11	-0,11
Latón Ms - 63	-0,13	0,06	-0,10	-0,09	-0,17	-0,17
Acero H - II	-0,02	0,02	0,00	0,01	-0,01	-0,01
Fundición gris GG - 25	-0,56	0,03	-0,33	0,02	0,01	0,01
Fundición de aluminio G - AlSi6Cu4	0,06	0,11	-0,06	0,05	0,05	0,04

Composiciones de otros fluidos de ensayo

Insumos	Fluido 7	Fluido 8	Fluido 9	Fluido 10	Fluido 11	Fluido 12	Fluido (comparación)	13
Monoetilenglicol	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	
Agua	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Para ello, se han añadido								
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-	
Compuesto 2**	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-	
Compuesto 3***	-	0,2	-	-	0,2	-	-	

ES 2 936 411 T3

Insumos	Fluido 7	Fluido 8	Fluido 9	Fluido 10	Fluido 11	Fluido 12	Fluido (comparación) 13
Compuesto 4****	-	0,05	-	-	-	0,2	-
* Compuesto 1: disponible en el comercio, media estadística ácido octadecanoico etoxilado 60 veces ** Compuesto 2: disponible en el comercio, media estadística n-octilamina etoxilada 2 veces *** Compuesto 3: disponible en el comercio, media estadística ácido octadecanoico etoxilado 40 veces **** Compuesto 4: disponible en el comercio, media estadística ácido carboxílico C18 etoxilado 20 veces, mezcla de ácidos carboxílicos saturados e insaturados							

Con los aditivos se obtuvieron los siguientes datos físicos según ASTM D1384 (sin dilución acuosa con agua ASTM al 33% en volumen):

	Fluido 7	Fluido 8	Fluido 9	Fluido 10	Fluido 11	Fluido 12	Fluido (comparación) 13
valor del pH, antes de la prueba	6,57	6,61	6,86	6,87	6,82	6,86	4,85
valor pH, después de la prueba	6,11	6,05	6,45	6,35	6,26	6,19	3,76
Reserva alcalina de ml HCl 0,1 mol/l antes de la prueba	0,25	0,25	0,23	0,29	0,22	0,26	0
Reserva alcalina de ml HCl 0,1 mol/l después de la prueba	0	0,13	0,23	0,23	0,15	0,10	0
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$ antes de la prueba	21,5	22,0	27,8	26,2	22,9	22,9	0,8
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$ después de la prueba	23,9	22,2	31,5	28,8	26,8	25,6	23,6

Las siguientes velocidades de corrosión se determinaron según ASTM D1384 (Cambio de masa específico sin valor en blanco de decapado mg/cm^2)

	Fluido 7	Fluido 8	Fluido 9	Fluido 10	Fluido 11	Fluido 12	Fluido (comparación) 13
Cobre F-CU	-0,05	-0,05	-0,05	-0,07	-0,06	-0,07	-0,06
Soldadura blanda L - PbSn30 BASF	-0,18	-0,12	-0,12	-0,16	-0,14	-0,06	-0,49
Latón Ms - 63	-0,06	-0,09	-0,06	-0,10	-0,09	-0,09	-0,15
Acero H - II	+0,01	$\pm 0,00$	-0,01	-0,01	-0,02	$\pm 0,00$	-4,16
Fundición gris GG - 25	-0,04	+0,03	-0,08	+0,02	+0,04	+0,05	-6,18
Fundición de aluminio G - AISi6Cu4	+0,09	+0,06	+0,04	+0,11	+0,12	+0,05	+0,20

ES 2 936 411 T3

Composiciones de otros fluidos de prueba con tolutriazol como inhibidor de corrosión

Insumos	Fluido 14	Fluido 15	Fluido 16	Fluido 17	Fluido 18	Fluido 19	Fluido (comparación) 20
Monoetilenglicol	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Agua	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8
Tolutriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-
Compuesto 2	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-

Con los aditivos se obtuvieron los siguientes datos físicos según ASTM D1384 (sin dilución acuosa con agua ASTM al 33% en volumen):

	Fluido 14	Fluido 15	Fluido 16	Fluido 17	Fluido 18	Fluido 19	Fluido (comparación) 20
valor del pH, antes de la prueba	6,93	6,99	7,18	7,19	7,08	7,07	4,45
valor pH, después de la prueba	6,04	6,62	6,97	6,73	6,76	6,65	3,76
Reserva alcalina de ml HCl 0,1 mol/l antes de la prueba	0,24	0,23	0,27	0,26	0,20	0,25	0
Reserva alcalina de ml HCl 0,1 mol/l después de la prueba	0,05	0,09	0,21	0,15	0,09	0,08	0
Conductividad $\mu\text{S/cm}$ antes de la prueba	17,8	19,0	23,5	23,0	20,8	20,2	0,8
Conductividad $\mu\text{S/cm}$ después de la prueba	23,2	20,7	28,5	30,9	22,9	23,9	21,1

Las siguientes velocidades de corrosión se determinaron según ASTM D1384 (Cambio de masa específico sin valor en blanco de decapado mg/cm^2)

	Fluido 14	Fluido 15	Fluido 16	Fluido 17	Fluido 18	Fluido 19	Fluido (comparación) 20
Cobre F-CU	-0,07	-0,05	-0,07	-0,05	-0,07	-0,07	-0,04
Soldadura blanda L - PbSn30 BASF	-0,29	-0,06	-0,09	-0,28	-0,11	-0,05	-0,22
Latón Ms - 63	-0,08	-0,09	-0,07	-0,09	-0,10	-0,12	-0,05

ES 2 936 411 T3

	Fluido 14	Fluido 15	Fluido 16	Fluido 17	Fluido 18	Fluido 19	Fluido (comparación) 20
Acero H - II	-0,03	-0,01	-0,02	±0,00	±0,00	+0,02	-4,02
Fundición gris GG - 25	-0,15	+0,03	-0,24	-0,93	+0,02	+0,04	-7,12
Fundición de aluminio G - AlSi6Cu4	+0,05	+0,09	+0,08	+0,08	+0,04	+0,05	+0,13

En las tablas 1 a 23 se enumeran otros fluidos de prueba.

Tabla 1

Insumos	Fluido 31	Fluido 32	Fluido 33	Fluido 34	Fluido 35	Fluido 36	Fluido (comparación) 37
1,2-Propilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
Compuesto 2	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

Tabla 2

Insumos	Fluido 41	Fluido 42	Fluido 43	Fluido 44	Fluido 45	Fluido 46	Fluido 47
1,2-Propilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Trietoximetilsilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
octilamina etoxilada 8 veces	0,3						
octilamina etoxilada 20 veces		0,3					

ES 2 936 411 T3

Insumos	Fluido 41	Fluido 42	Fluido 43	Fluido 44	Fluido 45	Fluido 46	Fluido 47
octilamina etoxilada 40 veces			0,3				
octilamina etoxilada 60 veces				0,3			
hexilamina etoxilada 8 veces					0,3		
hexilamina etoxilada 20 veces						0,3	
hexilamina etoxilada 40 veces							0,3
Compuesto 4	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

Tabla 3

Insumos	Fluido 51	Fluido 52	Fluido 53	Fluido 54	Fluido 55	Fluido 56	Fluido 57
1,2-Propilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Trietoximetilsilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
octilamina etoxilada 8 veces	0,3						
octilamina etoxilada 20 veces		0,3					
octilamina etoxilada 40 veces			0,3				
octilamina etoxilada 60 veces				0,3			
hexilamina etoxilada 8 veces					0,3		
hexilamina etoxilada 20 veces						0,3	
hexilamina etoxilada 40 veces							0,3
Compuesto 3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

Tabla 4

Insumos	Fluido 61	Fluido 62	Fluido 63	Fluido 64	Fluido 65	Fluido 66	Fluido 67
1,2-Propilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

ES 2 936 411 T3

Insumos	Fluido 61	Fluido 62	Fluido 63	Fluido 64	Fluido 65	Fluido 66	Fluido 67
Trietoximetilsilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
octilamina etoxilada 8 veces	0,3						
octilamina etoxilada 20 veces		0,3					
octilamina etoxilada 40 veces			0,3				
octilamina etoxilada 60 veces				0,3			
hexilamina etoxilada 8 veces					0,3		
hexilamina etoxilada 20 veces						0,3	
hexilamina etoxilada 40 veces							0,3
Compuesto 1	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

Tabla 5

Insumos	Fluido 71	Fluido 72	Fluido 73	Fluido 74	Fluido 75	Fluido 76
1,2-Propilenglicol	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Dietoxidimetilsilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido						
Compuesto 2	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-

Tabla 6

Insumos	Fluido 81	Fluido 82	Fluido 83	Fluido 84	Fluido 85	Fluido 86
1,2-Propilenglicol	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

ES 2 936 411 T3

Insumos	Fluido 81	Fluido 82	Fluido 83	Fluido 84	Fluido 85	Fluido 86
Etoxitrimetilsilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido						
Compuesto 2	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-

Tabla 7

Insumos	Fluido 91	Fluido 92	Fluido 93	Fluido 94	Fluido 95	Fluido 96
1,2-Propilenglicol	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetrametoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido						
Compuesto 2	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-

Tabla 8

Insumos	Fluido 101	Fluido 102	Fluido 103	Fluido 104	Fluido 105	Fluido 106
1,2-Propilenglicol	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Dimetoxidimetilsilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido						
Compuesto 2	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2

ES 2 936 411 T3

Insumos	Fluido 101	Fluido 102	Fluido 103	Fluido 104	Fluido 105	Fluido 106
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-

Tabla 9

Insumos	Fluido 111	Fluido 112	Fluido 113	Fluido 114	Fluido 115	Fluido 116	Fluido 117	Fluido (comparación) 118
Dietilenglicol	50	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Trietoximetilsilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido								
octilamina etoxilada 8 veces	0,3							
octilamina etoxilada 20 veces		0,3						
octilamina etoxilada 40 veces			0,3					
octilamina etoxilada 60 veces				0,3				
hexilamina etoxilada 8 veces					0,3			
hexilamina etoxilada 20 veces						0,3		
hexilamina etoxilada 40 veces							0,3	
Compuesto 3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	

Tabla 10

Insumos	Fluido 121	Fluido 122	Fluido 123	Fluido 124	Fluido 125	Fluido 126	Fluido 127	Fluido (comparación) 128
Trietilenglicol	50	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

ES 2 936 411 T3

Insumos	Fluido 121	Fluido 122	Fluido 123	Fluido 124	Fluido 125	Fluido 126	Fluido 127	Fluido 128 (comparación)
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Trietoximetilsilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido								
octilamina etoxilada 8 veces	0,3							
octilamina etoxilada 20 veces		0,3						
octilamina etoxilada 40 veces			0,3					
octilamina etoxilada 60 veces				0,3				
hexilamina etoxilada 8 veces					0,3			
hexilamina etoxilada 20 veces						0,3		
hexilamina etoxilada 40 veces							0,3	
Compuesto 3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	

Tabla 11

Insumos	Fluido 131	Fluido 132	Fluido 133	Fluido 134	Fluido 135	Fluido 136
1,2-Propilenglicol	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Tolutriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido						
Compuesto 2	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-

Tabla 12

Insumos	Fluido 141	Fluido 142	Fluido 143	Fluido 144	Fluido 145	Fluido 146	Fluido 147
1,2-Propilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Tolutriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Trietoximetilsilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
octilamina etoxilada 8 veces	0,3						
octilamina etoxilada 20 veces		0,3					
octilamina etoxilada 40 veces			0,3				
octilamina etoxilada 60 veces				0,3			
hexilamina etoxilada 8 veces					0,3		
hexilamina etoxilada 20 veces						0,3	
hexilamina etoxilada 40 veces							0,3
Compuesto 3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

Tabla 13

Insumos	Fluido 151	Fluido 152	Fluido 153	Fluido 154	Fluido 155	Fluido 156	Fluido (comparación) 157
Monoetilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
octilamina etoxilada 8 veces	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-

ES 2 936 411 T3

Insumos	Fluido 151	Fluido 152	Fluido 153	Fluido 154	Fluido 155	Fluido 156	Fluido (comparación) 157
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

Tabla 14

Insumos	Fluido 161	Fluido 162	Fluido 163	Fluido 164	Fluido 165	Fluido 166	Fluido (comparación) 167
Monoetilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
octilamina etoxilada 20 veces	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

Tabla 15

Insumos	Fluido 171	Fluido 172	Fluido 173	Fluido 174	Fluido 175	Fluido 176	Fluido (comparación) 177
Monoetilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
octilamina etoxilada 40 veces	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-

ES 2 936 411 T3

Insumos	Fluido 171	Fluido 172	Fluido 173	Fluido 174	Fluido 175	Fluido 176	Fluido (comparación) 177
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

Tabla 16

Insumos	Fluido 181	Fluido 182	Fluido 183	Fluido 184	Fluido 185	Fluido 186	Fluido (comparación) 187
Monoetilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
octilamina etoxilada 60 veces	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

Tabla 17

Insumos	Fluido 191	Fluido 192	Fluido 193	Fluido 194	Fluido 195	Fluido 196	Fluido (comparación) 197
Monoetilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
hexilamina etoxilada 8 veces	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

Tabla 18

Insumos	Fluido 201	Fluido 202	Fluido 203	Fluido 204	Fluido 205	Fluido 206	Fluido (comparación) 207
Monoetilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
hexilamina etoxilada 20 veces	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

Tabla 19

Insumos	Fluido 211	Fluido 212	Fluido 213	Fluido 214	Fluido 215	Fluido 216	Fluido (comparación) 217
Monoetilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
hexilamina etoxilada 40 veces	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

ES 2 936 411 T3

Tabla 20

Insumos	Fluido 221	Fluido 222	Fluido 223	Fluido 224	Fluido 225	Fluido 226	Fluido (comparación) 227
Monoetilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
hexilamina etoxilada 60 veces	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

Tabla 21

Insumos	Fluido 231	Fluido 232	Fluido 233	Fluido 234	Fluido 235	Fluido 236	Fluido (comparación) 237
Monoetilenglicol	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
n-octanol etoxilado 20 veces	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

Tabla 22

Insumos	Fluido 241	Fluido 242	Fluido 243	Fluido 244	Fluido 245	Fluido 246	Fluido (comparación) 247
Monoetilenglicol	50	50	50	50	50	50	50

ES 2 936 411 T3

Insumos	Fluido 241	Fluido 242	Fluido 243	Fluido 244	Fluido 245	Fluido 246	Fluido (comparación) 247
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Tetraetoxisilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
n-octanol etoxilado 40 veces	0,03	0,03	0,04	0,042	0,038	0,037	-
Compuesto 4	-	0,05	-	-	-	0,2	-
Compuesto 3	-	0,2	-	-	0,2	-	-
Compuesto 1	0,25	-	-	0,2	-	-	-

Tabla 23

Insumos	Fluido 251	Fluido 252	Fluido 253	Fluido 254	Fluido 255	Fluido 256	Fluido 257
Glicerina	50	50	50	50	50	50	50
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Benzotriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Trietoximetilsilano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Para ello, se han añadido							
octilamina etoxilada 8 veces	0,3						
octilamina etoxilada 20 veces		0,3					
octilamina etoxilada 40 veces			0,3				
octilamina etoxilada 60 veces				0,3			
hexilamina etoxilada 8 veces					0,3		
hexilamina etoxilada 20 veces						0,3	
hexilamina etoxilada 40 veces							0,3
Compuesto 4	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

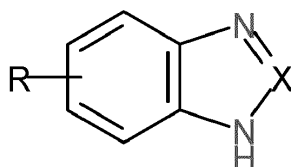
REIVINDICACIONES

1. Una composición refrigerante que tiene una conductividad de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ como máximo para sistemas de refrigeración de pilas de combustible y/o baterías, que comprenden

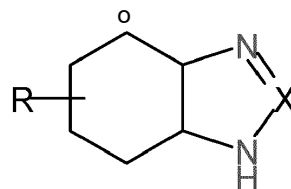
(a) de 10 a 90 % en peso de al menos un alquilenglicol o derivados del mismo,

(b) de 90 a 10 % en peso de agua libre de iones, preferentemente destilada, bidestilada o desionizada,

(c) de 0,005 a 5 % en peso, en particular de 0,0075 a 2,5 % en peso, especialmente de 0,01 a 1% en peso de uno o más compuestos heterocíclicos de cinco miembros (derivados azólicos) que tienen 2 o 3 heteroátomos del grupo formado por nitrógeno y azufre, que no contienen ningún átomo de azufre o como máximo un átomo de azufre y que pueden llevar un anillo fusionado aromático o saturado de seis miembros, seleccionado del grupo formado por imidazoles y 1,2,3-triazoles fusionados de fórmula general



(I)



(II)

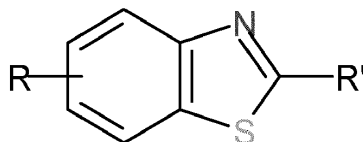
en las que la variable

R es hidrógeno o un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en particular metilo o etilo, y

la variable X indica un átomo de nitrógeno o el grupo C-H,

y también

benzotiazoles de fórmula general (III)



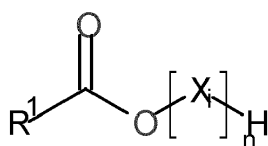
en la que

la variable R tiene el significado antes mencionado y

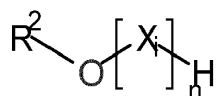
la variable R' indica hidrógeno, un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en particular metilo o etilo, o en particular un grupo mercapto (-SH),

(d) opcionalmente, al menos un éster de ácido ortosilícico comprende

(e) de 0,05 a 5% en peso, en particular de 0,1 a 1% en peso, especialmente de 0,2 a 0,5% en peso de al menos uno de los compuestos de la fórmula general (V)

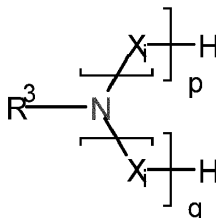


de la fórmula general (VI)



y de la fórmula general (VII)

5



en las que

10

R^1 es un radical orgánico que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, preferentemente de 9 a 19, particularmente preferentemente de 11 a 19, más preferentemente de 13 a 19, especialmente de 15 a 19 y especialmente de 17 átomos de carbono,

15

R^2 es un radical orgánico que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 20, particularmente preferentemente de 12 a 20, más preferentemente de 14 a 20, especialmente de 16 a 20 y especialmente de 18 átomos de carbono,

20

R^3 es un radical orgánico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 9 y particularmente preferentemente 8 átomos de carbono,

25

n es un número entero positivo comprendido entre 10 y 60, preferentemente entre 12 y 50, particularmente preferentemente entre 15 y 40, más preferentemente entre 18 y 30 y especialmente entre 20 y 25,

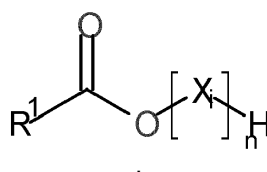
30

p y q , independientemente entre sí, son un número entero positivo comprendido entre 1 y 40, preferentemente entre 1 y 30, particularmente preferentemente entre 2 y 25, muy particularmente preferentemente entre 3 y 20 y especialmente entre 5 y 15, y

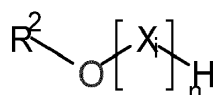
cada X_i para $i = 1$ a n , 1 a p y 1 a q se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ y $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, preferentemente seleccionados del grupo formado por $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, prefiriéndose especialmente $-CH_2-CH_2-O-$, donde la suma de todos los componentes aquí es 100% en peso.

2. La composición refrigerante según la reivindicación 1, **caracterizada porque** está presente al menos un compuesto de fórmula (V).
3. La composición refrigerante según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el elemento estructural R^1-COO- en la fórmula (V) se deriva de ácidos seleccionados del grupo que consiste en ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico (ácido caprílico), ácido pelargónico (ácido nonanoico), ácido 2-propilheptanoico, ácido decanoico (ácido cáprico), ácido undecanoico, ácido dodecanoico (ácido láurico), ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico (ácido mirístico), ácido pentadecanoico, ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido palmitoleico [ácido (9Z)-hexadec-9-enoico], ácido margárico (ácido heptadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido oleico [ácido (9Z)-octadec-9-enoico], ácido elaidico [ácido (9E)-octadec-9-enoico], ácido linoleico [ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico], ácido linolénico [ácido (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoico], ácido elaeosteárico [ácido (9Z,11E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoico], ácido ricinoleico [ácido (R)-12-hidroxi-(Z)-octadeca-9-enoico], ácido isoricinoleico [ácido (S)-9-hidroxi-(Z)-octadeca-12-enoico], ácido nonadecanoico, ácido araquídico (ácido eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico) y ácido erúxico [ácido (13Z)-docos-13-enoico].
4. La composición refrigerante según la reivindicación 3, **caracterizada porque** el elemento estructural R^1-COO- procede de mezclas de ácidos grasos, procedentes de la elaboración de aceite de linaza, grasa de coco, aceite de palmiste, aceite de palma, aceite de soja, aceite de cacahuete, manteca de cacao, manteca de karité, aceite de algodón, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de colza o aceite de ricino.

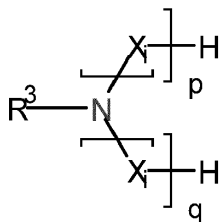
5. La composición refrigerante según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el elemento estructura R^2-O- en la fórmula (VI) se deriva de alcoholes seleccionados del grupo que consiste en alcohol octílico (alcohol caprílico), alcohol nonílico (alcohol pelargonílico), alcohol decílico (alcohol caprínico), alcohol undecílico, alcohol dodecílico (alcohol laurílico), Alcohol tridecílico, alcohol tetradecílico (alcohol miristílico), alcohol pentadecílico, alcohol hexadecílico (alcohol cetílico, alcohol palmítico), alcohol heptadecílico, Alcohol octadecilo (alcohol estearílico), alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol linoleílico, alcohol linolenólico, alcohol nonadecilo, alcohol eicosílico (alcohol araquílico) o sus mezclas.
6. La composición refrigerante según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el elemento estructural R^2-O- en la fórmula (VI) se deriva de alcoholes seleccionados del grupo que consiste en 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, mezclas de isómeros de tridecanol y mezclas de isómeros de heptadecanol.
7. La composición refrigerante según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el elemento estructural R^2-O- en la fórmula (VI) se deriva de aceites de ricino alcoxilados, preferentemente aceites de ricino alcoxilados hidrogenados.
8. La composición refrigerante según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el elemento estructural $R^3-N <$ en la fórmula (VII) se deriva de aminas seleccionadas del grupo que consiste en n-hexilamina, 2-metilpentilamina, n-heptilamina, 2-heptilamina, iso-heptilamina, 1-metilhexilamina, n-octilamina, 2-etilhexilamina, 2-aminooctano, 6-metil-2-heptilamina, n-nonilamina, iso-nonilamina, n-decilamina y 2-propilheptilamina o mezclas de las mismas.
9. La composición refrigerante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** X_i es $-CH_2-CH_2-O-$.
10. La composición refrigerante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** n en las fórmulas (V) y (VI) es de 18 a 60 y p y q en la fórmula (VII) cada uno es 1.
11. La composición refrigerante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende como derivados azólicos benzimidazol, benzotriazol, tolutriazol, 2-mercaptobenzotiazol y/o tolutriazol hidrogenado.
12. La composición refrigerante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además ésteres de ácido ortosilícico en una cantidad tal que el contenido de silicio en la composición refrigerante acuosa lista para usar es de 2 a 2000 ppm en peso.
13. La composición refrigerante según cualquiera de las reivindicaciones precedentes tienen una conductividad de 25 $\mu S/cm$ como máximo.
14. Un procedimiento para la preparación de composiciones refrigerantes que tienen una conductividad de como máximo 50 $\mu S/cm$ según la reivindicación 1, **caracterizado porque** al menos un concentrado anticongelante que es anhidro o contiene hasta un 10% en peso de agua, que comprende al menos un alquilenglicol o derivados del mismo, comprende además uno o más compuestos heterocíclicos de cinco miembros (derivados azólicos) que tienen 2 o 3 heteroátomos del grupo que consiste en nitrógeno y azufre, que no contengan ningún átomo de azufre o como máximo un átomo de azufre y que puedan llevar un anillo fusionado aromático o saturado de seis miembros, según se define en la reivindicación 1 u 11, que contiene además al menos uno de los compuestos de la fórmula general (V)



de la fórmula general (VI)

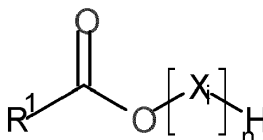


y de la fórmula general (VII)

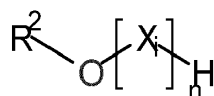


en las que

- 5 R^1 es un radical orgánico que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, preferentemente de 9 a 19, particularmente preferentemente de 11 a 19, más preferentemente de 13 a 19, especialmente de 15 a 19 y especialmente de 17 átomos de carbono,
- R^2 es un radical orgánico que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 20, particularmente preferentemente de 12 a 20, más preferentemente de 14 a 20, especialmente de 16 a 20 y especialmente de 18 átomos de carbono,
- 10 R^3 es un radical orgánico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 9 y particularmente preferentemente 8 átomos de carbono,
- n es un número entero positivo comprendido entre 10 y 60, preferentemente entre 12 y 50, particularmente preferentemente entre 15 y 40, más preferentemente entre 18 y 30 y especialmente entre 20 y 25,
- 15 p y q , independientemente entre sí, son un número entero positivo comprendido entre 1 y 40, preferentemente entre 1 y 30, particularmente preferentemente entre 2 y 25, muy particularmente preferentemente entre 3 y 20 y especialmente entre 5 y 15, y
- 20 cada X_i para $i = 1$ a n , 1 a p y 1 a q se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, preferentemente seleccionados del grupo formado por $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ y $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, prefiriéndose especialmente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, se mezcla con agua exenta de iones, preferentemente destilada, dos veces destilada o desionizada.
- 25 15. Procedimiento para reducir la corrosión de metales no ferrosos cuando se utilizan composiciones refrigerantes que tienen una conductividad de $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ como máximo en pilas de combustible y/o baterías, que contiene
- (a) de 10 a 90 % en peso de al menos un alquilenglicol o derivados del mismo,
- (b) de 90 a 10 % en peso de agua libre de iones, preferentemente destilada, bidestilada o desionizada,
- (c) de 0,005 a 5% en peso, en particular de 0,0075 a 2,5% en peso, en particular de 0,01 a 1% en peso de uno o más compuestos heterocíclicos de cinco miembros (derivados azólicos) que tienen 2 o 3 heteroátomos del grupo constituido por el nitrógeno y el azufre, que no contienen ningún átomo de azufre o como máximo un átomo de azufre y que puedan llevar un anillo fusionado aromático o saturado de seis miembros, tal como se definen en las reivindicaciones 1 u 11,
- 30 (d) opcionalmente, al menos un éster de ácido ortosilícico, **caracterizado porque** la composición refrigerante contiene además
- 35 (e) de 0,05 a 5% en peso, en particular de 0,1 a 1% en peso, especialmente de 0,2 a 0,5% en peso de al menos uno de los compuestos de la fórmula general (V)

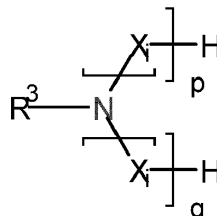


de la fórmula general (VI)



y de la fórmula general (VII)

5



en las que

10

R^1 es un radical orgánico que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, preferentemente de 9 a 19, particularmente preferentemente de 11 a 19, más preferentemente de 13 a 19, especialmente de 15 a 19 y especialmente de 17 átomos de carbono,

15

R^2 es un radical orgánico que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 20, particularmente preferentemente de 12 a 20, más preferentemente de 14 a 20, especialmente de 16 a 20 y especialmente de 18 átomos de carbono,

20

R^3 es un radical orgánico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 9 y particularmente preferentemente 8 átomos de carbono,

25

n es un número entero positivo comprendido entre 10 y 60, preferentemente entre 12 y 50, particularmente preferentemente entre 15 y 40, más preferentemente entre 18 y 30 y especialmente entre 20 y 25,

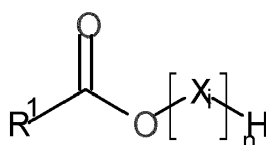
p y q , independientemente entre sí, son un número entero positivo comprendido entre 1 y 40, preferentemente entre 1 y 30, particularmente preferentemente entre 2 y 25, muy particularmente preferentemente entre 3 y 20 y especialmente entre 5 y 15, y

30

cada X_i para $i = 1$ a n , 1 a p y 1 a q se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$, $-CH(C_2H_5)-CH_2-O-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ y $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, preferentemente seleccionados del grupo formado por $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, prefiriéndose especialmente $-CH_2-CH_2-O-$, donde la suma de todos los componentes aquí es 100% en peso.

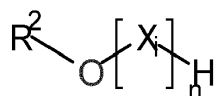
35

16. Un concentrado anticongelante anhidro o que contiene hasta un 10% en peso de agua, para su uso en un procedimiento según la reivindicación 14, que comprenda al menos un alquilenglicol o sus derivados, que comprenda además uno o más compuestos heterocíclicos de cinco miembros (derivados azólicos) que tengan 2 o 3 heteroátomos del grupo consistente en nitrógeno y azufre, que no contengan ningún átomo de azufre o como máximo un átomo de azufre y que puedan llevar un anillo fusionado aromático o saturado de seis miembros, según se define en la reivindicación 1 u 11, que contengan además al menos uno de los compuestos de la fórmula general (V)



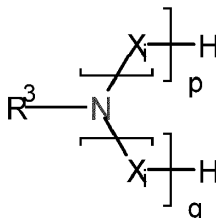
40

de la fórmula general (VI)



y de la fórmula general (VII)

5



en las que

10

R^1 es un radical orgánico que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, preferentemente de 9 a 19, particularmente preferentemente de 11 a 19, más preferentemente de 13 a 19, especialmente de 15 a 19 y especialmente de 17 átomos de carbono,

15

R^2 es un radical orgánico que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 20, particularmente preferentemente de 12 a 20, más preferentemente de 14 a 20, especialmente de 16 a 20 y especialmente de 18 átomos de carbono,

20

R^3 es un radical orgánico que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, en particular un radical alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 9 y particularmente preferentemente 8 átomos de carbono,

25

n es un número entero positivo comprendido entre 10 y 60, preferentemente entre 12 y 50, particularmente preferentemente entre 15 y 40, más preferentemente entre 18 y 30 y especialmente entre 20 y 25,

p y q , independientemente entre sí, son un número entero positivo comprendido entre 1 y 40, preferentemente entre 1 y 30, particularmente preferentemente entre 2 y 25, muy particularmente preferentemente entre 3 y 20 y especialmente entre 5 y 15, y

30

cada X_i para $i = 1$ a n , 1 a p y 1 a q se selecciona independientemente del grupo que consiste en -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(C₂H₅)-O-, -CH(C₂H₅)-CH₂-O-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O- y -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-, preferentemente seleccionados del grupo formado por -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, prefiriéndose en particular -CH₂-CH₂-O-,

17. Uso de al menos uno de los compuestos (V), (VI) y/o (VII) según lo definido en una de las reivindicaciones precedentes, para la preparación de concentrados anticongelantes para sistemas de refrigeración en pilas de combustible y/o baterías, en particular en vehículos de motor, especialmente preferentemente en vehículos de pasajeros y comerciales, a base de alquilenglicoles o derivados de los mismos.