

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2011 (01.09.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/104366 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 5/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/052854

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2011 (25.02.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 002 347.7
25. Februar 2010 (25.02.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BEHR GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Mauserstr. 3, 70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HECKENBERGER, Thomas** [DE/DE]; Am Eulenberg 8, 70771 Leinfelden-Echterdingen (DE). **JIN, Fan** [DE/DE]; Böblinger Str. 398, 70569 Stuttgart (DE). **AMBER, Oliver** [DE/DE]; Lemberger Weg 2, 71706 Markgröningen (DE). **BARECHE, Razika** [DE/DE]; Sommerbergstr. 17, 72285 Herzogweiler (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

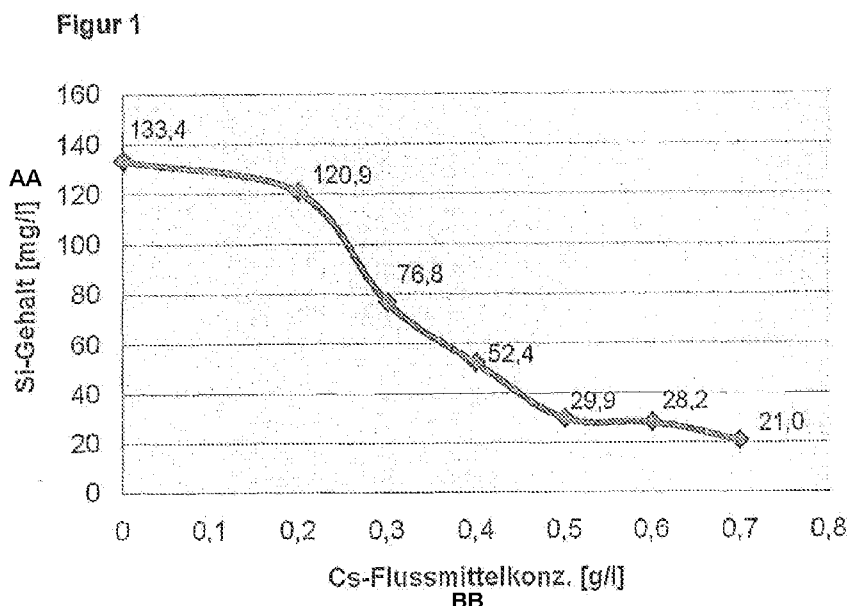
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ADDITIVES FOR SILICATE-CONTAINING HEATING MEDIA AND COOLANTS

(54) Bezeichnung : ZUSÄTZE FÜR SILIKATHALTIGE HEIZ- UND KÜHLMITTEL



AA ... Si concentration [mg/L]
BB ... Cs flux concentration [g/L]

(57) Abstract: The invention relates to the use of additives for silicate-containing heating media and coolants in order to minimize silicate decomposition in said heating media and coolants. The invention also relates to selected novel compositions comprising heating media and coolants, silicates and additives to minimize silicate decomposition.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Zusätzen für silikathaltige Heiz- und Kühlmittel zum Minimieren des Abbaus von Silikaten in diesen Heiz- und Kühlmitteln. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ausgewählte neue Zusammensetzungen umfassend Heiz- und Kühlmittel, Silikate und Zusätze zur Minimierung des Abbaus von Silikaten.

WO 2011/104366 A1



- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

5

10

Zusätze für silikathaltige Heiz- und Kühlmittel

15

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Zusätzen für silikathaltige Heiz- und Kühlmittel zur Minimierung des Abbaus von Silikaten in diesen Heiz- und Kühlmitteln. Die Kühlmittel werden dabei insbesondere in Verbrennungsmotoren eingesetzt, bevorzugt in solchen, bei denen bereits Korrosion von Aluminiumbauteilen aufgetreten ist.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ausgewählte neue Zusammensetzungen umfassend Heiz- und Kühlmittel, Silikate und Zusätze zur Minimierung des Abbaus von Silikaten.

25

Wassergekühlte Motoren müssen dauerhaft vor Korrosion geschützt werden. Üblicherweise werden in handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln **lösliche Silikate** als Korrosionsinhibitoren verwendet. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die Korrosion von Aluminium. Diese Silikate werden mit zunehmender Betriebsdauer aufgebraucht. Verschiedene chemische und physikalische Prozesse tragen dazu bei, dass der Anteil an löslichen Silikaten in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln mit der Zeit abnimmt und schlussendlich Aluminiumkorrosion eintreten kann.

- 2 -

In wässriger Lösung ist Si im Silikat in Bezug auf die Sauerstoff-Atome vierfach koordiniert (*Volosovos et al., Temperatures Along the Lower Three-phase Curve, Geokhimiya, No. 5, 575-591*) und kann als Monomer, Polymer oder als amorphe Siliziumsäure vorliegen (*R. K. Iler, The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica, John Wiley & Sons, 1979*). Silikate können durch **Polykondensation** auch Aggregate beziehungsweise Gele bilden, die als Niederschlag ausfallen und zur sogenannten Verschlammung von Kühlmittelkreisläufen führen. Hierbei spielt das $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ – Verhältnis eine wesentliche Rolle (*M. Dietzel, Depolymerization of soluble silicate in dilute aqueous solutions from Colloid & Polymer Science, Nr. 6, Vol. 273, 517-606, 1995*). Bei den Polykondensationsprodukten (Niederschlag) handelt es sich vielfach um Silikatverbindungen z.B. hydratisiertes Silikatgel mit amorpher Polykieselsäurestruktur, die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit und Größe aus dem Kühlmittel ausfallen und dann dem Kühlsystem als Korrosionsinhibitoren fehlen. Die Aluminiumoberflächen sind somit nicht mehr ausreichend geschützt und es können sich Korrosionsprodukte wie z.B. Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und Aluminiummetahydroxid bilden, welche den Heiz- und Kühlkreislauf verstopfen können. Verschlammung von Kühlsystemen in Fahrzeugen wird insbesondere nach einem Silikatabbau beobachtet, der zu einem Silikatanteil von deutlich weniger als 30 mg/L führt.

Insbesondere bei hohen Temperaturen neigen Silikate zur **Polymerisation**, also zur Bildung von verzweigten beziehungsweise kettenförmigen Polymerisaten, wodurch die Löslichkeit der Silikate sinkt und ihre Wirkung als Inhibitor ausfällt. Auch beim Einsatz von Depots mit schwerlöslichen Silikatspendern können durch Überhitzung Polymerisate ausfallen. Mit der Zeit liegen genügend große Mengen an ausgefallenen Polymerisaten vor, so dass die Gefahr einer Verstopfung des Kühlkreislaufs beziehungsweise einer

- 3 -

Beeinträchtigung des Wärmeübergangs besteht. Dabei spielt insbesondere die Polykondensation von Silikaten eine Rolle. Diese ist insbesondere bei Hochtemperaturanwendungen in Hochleistungsmotoren relevant.

Kritisch für einen guten Korrosionsschutz von Kraftfahrzeugen ist demnach die kontinuierliche Verfügbarkeit von löslichen Silikaten in Heiz- und Kühlmitteln. Nach einer gewissen Kilometerzahl sinkt der Siliziumgehalt eines handelsüblichen silikathaltigen Kühlmittels von z.B. 140 auf ca. 70 mg/l. Der Korrosionsschutz bleibt bei günstigen Bedingungen durch die Bildung von Passivierungsschichten z.B. durch $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Gegenwart von Silikaten, erhalten. Die Ansprüche an Heiz- und Kühlmittel sind allerdings durch die Betriebsbedingungen von modernen Kraftfahrzeugmotoren bezüglich Temperaturbelastung, Fließgeschwindigkeit und Druck stark gestiegen. In neuen Diesel- oder Otto-Hochleistungsmotoren, insbesondere solchen mit ein- oder mehrstufiger Turbo- oder Kompressor-Aufladung, liegen teilweise Oberflächenbereiche der kühlmittelkontaktierenden Komponenten (z.B. Motorblock, Zylinderkopf, Laufbüchsen, Abgaskühler, Ölkühler, Ladeluftkühler) vor, an denen eine Überhitzung des Kühlmittels mit begleitendem Blasen- beziehungsweise- Filmsieden auftreten kann. Die kühlmittelkontaktierende Oberfläche kann dabei Temperaturen von $> 180^\circ\text{C}$ erreichen. Durch Blasen- beziehungsweise- Filmsieden kann es zu einer Verringerung der Löslichkeit der Silikate und zu einem beschleunigten Abbau der Korrosionsinhibitoren kommen.

Heißkorrosionsuntersuchungen haben gezeigt, dass eine mehrstündige Überschreitung der Temperatur von ca. 180°C mit einem Masseverlust der beheizten Aluminiumprobe von 100 mg und mehr, verbunden sein kann. Daher kann diese Temperatur als Grenztemperatur für eine Korrosionsschutzwirkung angesehen werden. Es ist bekannt, dass Hitzeeinwirkung zu beschleunigten Polykondensationsreaktionen und

- 4 -

gleichzeitig zu einer Verringerung der Löslichkeit der als Korrosionsinhibitoren eingesetzten Silikate führen kann.

In US 4 508 684 wird die Verwendung von leicht löslichen Gläsern (z.B. Wasserglas) als silikatabgebende Substanzen beschrieben.

- 5 In DE 35 14216 wird die Verwendung von schwerlöslichen Gläsern, Quarz oder Silikagel in Verbindung mit Beizfarbstoffen beschrieben. Aufgrund der geringen Löslichkeit der silikatabgebenden Verbindung (Glas, Quarz, Silikagel) wird eine Übersättigung der Lösung vermieden. Zusätzlich wird ein Beizfarbstoff zur Bindung der bereits im System befindlichen
- 10 Aluminiumkorrosionsprodukte eingesetzt.

- Ein Abbau von Silikaten kann neben Polymerisation beziehungsweise Polykondensation auch durch **Reaktion mit Flussmittelrückständen** erfolgen, welche fertigungsbedingt auf Aluminiumkomponenten vorhanden sein können. In einigen Herstellungsverfahren von Aluminium-
- 15 Wärmetauschern wird das sogenannte CAB (*Controlled Atmosphere Brazing*)-Verfahren eingesetzt um eine Oxidation der Oberflächen zu verhindern, und zwar unter Verwendung von Kalium-Fluoroaluminaten als Lötflussmittel. Nach dem Löten verbleiben gegebenenfalls Kalium, Aluminium- und Fluor-Verbindungen auf den Oberflächen. Diese
- 20 Verbindungen sind teilweise im Kühlmittel löslich. Vor allem in Hochleistungsmotoren können sich während des Betriebs im Kühlkreislauf Flussmittelrückstände von der Aluminiumoberfläche ablösen. Diese Rückstände können Reaktionen mit den Silikaten des Kühlmittels eingehen, woraus gleichfalls eine Verarmung der Silikate und somit mangelnder
- 25 Korrosionsschutz folgen kann. Diese Problematik existiert nicht nur bei hohen, sondern auch bei mittleren und niedrigen Temperaturen.

- 5 -

In silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln können sich die negativen Einflüsse von Polykondensation der Silikate und Reaktion der Silikate mit Flussmittelrückständen wechselseitig verstärken (synergetische Effekte). Dies gilt insbesondere für Hochleistungsmotoren.

- 5 Im Stand der Technik gibt es verschiedene Ansätze, dem Problem des Silikatabbaus und seinen verschiedenen Ursachen zu begegnen, beziehungsweise alternative Heiz- und Kühlmittel zu verwenden.

- 10 In WO 2009/127707 wird ein Verfahren beschrieben, den korrosiven Einfluss von Fluoridionen aus Flussmitteln zu reduzieren, indem a) beim Löten der Aluminiumkomponenten ein Lötmittel aus Kaliumfluoroaluminat verwendet wird, welches Lötmittelrückstände mit einem niedrigeren Anteil an auswaschbaren Fluoridionen bildet oder indem b) die verlöteten Komponenten einer oxidativen Hitzebehandlung ausgesetzt werden oder
15 indem c) für die verlöteten Komponenten wenigstens ein Fluoridionenfänger (Scavenger) als Antikorrosionsmittel verwendet wird, sowie eine Substanz, die die Löslichkeit der Lötmittelreste reduziert.

- Bezüglich des Einsatzes von Silikaten in Heiz- und Kühlmittelzusammensetzungen gibt es Unterschiede in Europa, USA und Japan. So werden vor allem in Europa und Japan zahlreiche Heiz- und
20 Kühlmittelzusammensetzungen verwendet, die silikatfrei sind. Solche alternativen Kühlmittelzusammensetzungen sind z.B. in EP 816 467A und DE 199 30 682 beschreiben. Beispielhaft seien OAT (*Organic Acid Technology*)-Kühlmittel genannt, welche oftmals Carbonsäure als Korrosionsinhibitor enthalten, u.a. beschrieben in WO 2000/50532 und JP
25 08085782. Aufgrund der Abwesenheit von Silikaten ist in diesen Kühlmitteln jedoch der verbleibende Leichtmetallschutz allzu oft unzureichend, oder im Extremfall gar nicht vorhanden. Bei sogenannten Hybrid-OAT-Kühlmitteln

- 6 -

handelt es sich um OAT-Kühlmittel, denen zusätzlich Carboxylate oder Silikate zugegeben werden, beschrieben u.a. in EP 863 960 und WO 2003/054108. Solche Hybrid-OAT-Kühlmittel, welchen neben Silikaten auch andere Korrosionsinhibitoren enthalten, beispielsweise Carbonsäuren, sind
5 auch als "silikathaltige Heiz- und Kühlmittel" im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verstehen.

Heiz- und Kühlmittel aus dem Stand der Technik enthalten üblicherweise Puffersubstanzen, um die beim Betrieb des Heiz- und Kühlmittelkreislaufs oder durch mikrobiologische Prozesse entstehenden sauren Bestandteile
10 abzufangen. Die sogenannte „Reservealkalität“ (siehe Definition dieses Begriffes nach ASTM unten im Zusammenhang mit den Ausführungsbeispielen) dieser Puffersubstanzen ist jeweils unterschiedlich hoch, hat demzufolge jeweils eine unterschiedliche Langzeitwirkung und unterschiedlichen Einfluss auf die Stabilität von Korrosionsinhibitoren,
15 einschließlich silikathaltigen Korrosionsinhibitoren.

WO 1996/18757 geht auf die Notwendigkeit ein, den pH-Wert eines Korrosionsschutzmittels stabil zu halten und beschreibt die Verwendung von aromatischen Hydroxyverbindungen in Heiz- und Kühlmitteln, die als Korrosionsinhibitor Carbonsäure enthalten.

20 Im Lichte des Standes der Technik besteht somit eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, Heiz- und Kühlmittel mit verbesserter Langzeitstabilität bereitzustellen. Dabei soll insbesondere nicht auf gerade für den Korrosionsschutz von Leichtmetallen relevante Silikate in diesen Heiz- und Kühlmitteln verzichtet werden.

25 Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von zumindest einer Verbindung zur Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln gelöst, wobei diese zumindest eine Verbindung die Polykondensation von

- 7 -

Silikaten verringert und/oder die Reaktion von Silikaten mit
Flussmittelrückständen verringert oder verhindert.

5 Dabei ist bevorzugt, dass diese zumindest eine Verbindung eine
Komplexbildungskonstante/Gleichgewichtskonstante K für die Anbindung
dieser zumindest einen Verbindung an das Si im Silikat aufweist, die größer
ist als die Komplexbildungskonstante/Gleichgewichtskonstante für die
entsprechende Anbindung von Si-O-Ketten in einer Polykondensation, oder
als die Anbindung von Flussmittelbestandteilen an das Si im Silikat.

10 Gemäß einer Ausführungsform verringert diese zumindest eine Verbindung
die **Polykondensation von Silikaten**.

Vorzugsweise ist diese zumindest eine Verbindung, welche die
Polykondensation von Silikaten verringert dadurch gekennzeichnet, dass sie
das Silizium im Silikat besser komplexieren kann als der Sauerstoff in O-Si-
O-Ketten. Dies ist gleichbedeutend mit der Feststellung, dass die
15 Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Komplexen von Si mit der
zumindest einen Verbindung größer ist als die Gleichgewichtskonstante für
die Bildung von Si-O-Si-Komplexen in Polykondensationsprodukten der
Silikate.

20 Vorzugsweise weist diese zumindest eine Verbindung die folgenden
Eigenschaften auf:

- Die Verbindung geht mit den Heiz- und Kühlmittelbestandteilen
keine Reaktion in nennenswertem Umfang ein.
- Die Verbindung beeinflusst den pH-Wert des Heiz- und
Kühlmittelgemisches und seine Pufferkapazität nicht negativ.

- 8 -

- Der Ks-Wert (Säurekonstante) der Verbindung in einer wässrigen Lösung ist größer als 10^{-4} .
 - Die thermische Zersetzungstemperatur der Verbindung liegt über 200°C, bevorzugt über 250°C.
- 5 • Die Addukte der Verbindung im Heiz- und Kühlmittel sind unter Temperaturbelastung stabil.
- Die Verbindung bildet mit Wasserbestandteilen, Metallionen sowie metallischen Verbindungen im Heiz- und Kühlmittelkreislauf keinen schwerlöslichen Niederschlag aus.
- 10 Bevorzugt wird diese mindestens eine Verbindung, welche die Polykondensation von Silikaten verringert, ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- Oxide, Fluoride, Hydroxide oder Polyanionen oder Heteropolyanionen von Halbleitern oder (Übergangs)-metallen, wobei diese Oxide,
- 15 Fluoride, Hydroxide oder Polyanionen bevorzugt Mineralien sind, weiter bevorzugt Acuminat ($\text{Sr}[\text{AlF}_4(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$), Apatit ($\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3]$), Kogarkoit ($\text{Na}_3[\text{FSO}_4]$), Mullit ($\text{Al}_3[(\text{O}, \text{OH}, \text{F})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]_4$), Goyazit ($\text{SrAl}_3[(\text{OH}, \text{F})_6\text{PO}_4]$), Topas ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$), Weberit ($\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$), Charoit ($\text{K}(\text{Ca}, \text{Na})_2[(\text{OH}, \text{F})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$).
- 20 Bevorzugt ist, dass zumindest eine dieser Verbindungen mit einem Molybdat vermischt wird, vorzugsweise Natriummolybdat. Die bevorzugte Menge an zugegebenem Molybdat reicht von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Kühlmittelgemisches, wobei das Verhältnis der Verbindung zum Molybdat vorzugsweise 70:30,
- 25 60:40, 90:10 oder 80:20 beträgt.

- 9 -

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird diese mindestens eine Verbindung, welche die Polykondensation von Silikaten verringert, ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- 5 Fluorierte Alkane, vorzugsweise mehrfach fluorierte Alkane, vorzugsweise 2-((2-Methyl-3-(trifluormethyl)phenyl)amino)-pyridin-3-carbonsäure, 1-(2-Desoxy-2-fluor- β -L-arabinofuranosyl)thymine, Decafluor-Verbindungen wie (1,1,2,2,3,3,4,5,5,6-Decafluor-4,6-bis(trifluormethyl)cyclohexan) oder 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-Decafluor-3-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-4-(trifluormethyl)pentan) oder
- 10 Fluoraromatische Verbindungen, vorzugsweise 4-[4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidino]-4-fluorbutyrophenon, 8-[4,4-Bis(4-fluorphenyl)butyl]-1-phenyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-4-on, (3*R*,5*S*,6*E*)-7-[4-(4-Fluorphenyl)-5-(methoxymethyl)-2,6-bis(1-methylethyl)-3-pyridinyl]-3,5-dihydroxy-6-heptansäure, 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol, (*RS*)-1-Ethyl-6,8-
- 15 difluor-1,4-dihydro-7-(3-methyl-1-piperazinyl)-4-oxo-3-quinolincarbonsäure.

Die bevorzugte Menge an dieser zumindest einen Verbindung, welche dem Kühlmittel zugesetzt wird, reicht von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,002 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des

20 Kühlmittelgemisches.

Bevorzugt ist, dass zumindest eine dieser Verbindungen gemeinsam mit einem Molybdat vorliegt, vorzugsweise mit Natriummolybdat. Die bevorzugte Menge an zugegebenem Molybdat reicht von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des

25 Kühlmittelgemisches, wobei das Verhältnis der Verbindung zum Molybdat vorzugsweise 10:90, 20:80, 30:70 oder 35:65 beträgt.

- 10 -

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird diese mindestens eine Verbindung, welche die Polykondensation von Silikaten verringert, ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- 5 Fluorhaltige anorganische Salze, vorzugsweise Alkali- oder Ammonium-Tetrafluoroborat, -Fluoroberyllat, -Hexafluorosilikat, -Hexafluoroferrat; -Hexafluorozirkonat, -Hexafluoroantimonat, -Hexafluorophosphat, -Hexafluoroarsenat, -Heptafluoroniobat, -Heptafluorotantalat und Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Benzyltrimethylammoniumfluorid, Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogenfluorid)].
- 10

Die bevorzugte Menge an dieser zumindest einen Verbindung, welche dem Kühlmittel zugesetzt wird, beträgt 0,01 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Kühlmittelgemischs.

- Besonders bevorzugt ist, dass die zumindest eine Verbindung aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird: mindestens eine fluoraromatische Verbindung, insbesondere 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (vorzugsweise 0,01 bis 5,0 Gew.-%), eine Kombination aus mindestens einer fluoraromatischen Verbindung und Hexafluorosilikat oder Hexafluorozirkonat (vorzugsweise 0,01 bis 5,0 Gew.-%, wobei das Verhältnis der fluoraromatischen Verbindung zum Hexafluorosilikat oder Hexafluorozirkonat 10:90, 20:80, 30:70 oder 40:60, betragen sollte), und einer Kombination aus Natriummolybdat und zumindest einem Alkalifluorid (vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, wobei das Verhältnis des Natriummolybdats zum Alkalifluorid vorzugsweise 10:90 oder 5:95 betragen sollte).
- 15
- 20

- 25 Besonders bevorzugt sind auch "Tiron" (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz) und Diethylentriaminpentaessigsäure.

Die Menge an dieser einen Verbindung als Zusatz zum silikathaltigen Heiz- und Kühlmittel soll so bemessen sein, dass zum einen der Silikatabbau durch Polykondensation minimiert wird, also stets genügend Silikat-Monomere zur Verfügung stehen, zum anderen aber auch genügend Silikat
5 polymerisieren kann, um so die Aluminium-Oberflächen zu schützen.

Die oben genannte Aufgabe wird auch durch die Verwendung von zumindest einer Verbindung zur Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln gelöst, wobei diese zumindest eine Verbindung die
10 **Reaktion von Silikaten mit Flussmittelrückständen** verringert oder inhibiert. Flussmittelrückstände (auch als Flussmittelbestandteile bezeichnet) setzen die Löslichkeit der Silikate herab und vermindern somit den Beitrag der Silikate zum Korrosionsschutz.

Ohne an den Zahlenwert gebunden zu sein, wird vorliegend davon ausgegangen, dass ab einer Flussmittelbelastung von 0,5 g/l im Heiz- und
15 Kühlmittel der Korrosionsschutz stark eingeschränkt ist. Dies ist beispielhaft in **Figur 1** gezeigt, welche die drastische Abnahme des Si-Gehalts in einem handelsüblichen Heiz- und Kühlmittel in Wasser als Funktion der zugesetzten Menge von Flussmittelrückständen zeigt. Die Versuche wurden bei 130°C und jeweils in 24h-Intervallen durchgeführt.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird vorliegend davon ausgegangen, dass die Wirkung der zumindest einen Verbindung, welche die Reaktion der Silikate mit Flussmitteln verringert oder inhibiert, darauf
20 beruht, dass eine oder mehrere der schädlichen Aluminiumverbindungen durch Komplexbildung blockiert wird. Ein solcher Komplex ist umso stabiler, je höher die Komplexbildungskonstante "K" ist. Hierbei sind
25 Komplexbildungskonstanten die Gleichgewichtskonstanten für Reaktionen zwischen Metallion (hier insbesondere Al) und Liganden (hier die zumindest

- 12 -

eine inhibierende Verbindung) in Lösung. Der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K gibt an, wie stark der gebildete Komplex gebunden ist.

- 5 Bevorzugt ist für die zumindest eine Verbindung, welche die Reaktion von Silikaten mit Flussmittelrückständen inhibiert oder verringert, der $\log K$ (Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten) für die Bildung des Komplexes aus Si mit besagter Verbindung höher als der $\log K$ von zumindest einer schädlichen Konkurrenzreaktion von Flussmittelrückständen mit Silikaten oder anderen Bestandteilen des Heiz- und Kühlmittels.
- 10 Beispielhaft ist der drastische Erfolg des Zusatzes der zumindest einen Verbindung zur Verringerung oder Inhibierung des Abbaus von Silikaten in **Figur 2** gezeigt. Dabei wurde zu einem handelsüblichen Heiz- und Kühlmittel zunächst 0,5 g/l an Flussmittelresten zugegeben. Nach 96 h bei 130°C fällt der Si-Gehalt gegenüber einer Blindprobe von 132 mg/l auf 30 mg/l ab.
- 15 Werden dieselben Flussmittelreste gemeinsam mit Tiron (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz) dem Heiz- und Kühlmittel zugegeben, so ist der Si-Gehalt in dieser Probe nach 96 h bei 130°C mit 138 mg/l vergleichbar zur Blindprobe, welche gleichfalls für 96 h bei 130°C gehalten wurde (im Rahmen der offensichtlichen Messfehler).
- 20 Bevorzugt wird diese zumindest eine Verbindung, welche die Reaktion von Silikaten mit Flussmittelrückständen inhibiert oder verringert, ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- 25 Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz, 8-Hydroxy-(7)-jodchinolinsulfonsäure-(5), 8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure, Mannitol, 5-Sulfosalicylsäure, Salicylat, 3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)-pyridon (Hdpp), 1,2-Dihydroxyanthrachinon, 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz, Desferriferrioxamin-B (df-B), (R)-4-[1-

- 13 -

Hydroxy-2-(methylamino)ethyl]benzen-1,2-diol, 4-[(1*R*)-2-Amino-1-hydroxy-ethyl]benzen-1,2-diol, Dikaliumhexaisobutyldialuminat, Phosphonate mit der Struktur $R-PO(OH)_2$, wobei R einen Alkylrest mit C1 bis C8 oder Wasserstoff darstellt, bevorzugt Dimethylphosphit, 5 Phenolverbindungen, Benzolverbindungen, ein Alkalisalz von Tartrat und/oder Acetat und/oder Citrat, Carboxylate, insbesondere Oxalat, Alkalisalze von Stearat und/oder Formiat und/oder Glyconat, ein Alkalisalz von Fluorid, insbesondere Cäsiumfluorid, 2-(Methylamino)ethylbenzen-1,2-diol, Acetohydroxamidsäure, Norepinephrin, 10 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethylamin, L-3,4-Dihydroxyphenylalanin (L-DOPA), 3-Hydroxy-2-methylpyran-4-on.

Die Menge an dieser zumindest einen Verbindung, welche dem Kühlmittel zugesetzt wird, reicht vorzugsweise von 0,005 bis 10 Gew.-%, weiter vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge 15 des Kühlmittelgemischs.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Heiz- und Kühlmittel zumindest einen **Puffer**. Unter einem "Puffer" ist jede dem anorganischen Chemiker geläufige Mischung für wässrige Lösungen zu verstehen, welche die Fähigkeit der wässrigen Lösung erhöht, den pH-Wert 20 gegenüber Zugabe von Säure oder Base länger konstant zu halten, als dies ohne Pufferzugabe der Fall wäre. Bezüglich der Auswahl der Puffersubstanz oder Puffermischung im Heiz- und Kühlmittel bestehen vorliegend keine Einschränkungen.

Vorliegend ist die sogenannte Reservealkalität von besonderer Bedeutung. 25 Je höher die Reservealkalität ist, desto höher ist auch die Fähigkeit des Mediums, über eine bestimmte Zeitdauer saure Bestandteile zu puffern. Die Reservealkalität eines Kühlmittels gibt an, wie viel 0,1 molare Salzsäure bis

- 14 -

- zu einem pH-Wert von 5,5 gepuffert werden kann. Die Messung der Reservealkalität erfolgt nach der ASTM (*American Society for Testing and Materials*) Norm D1121. In Bezug auf silikathaltige Heiz- und Kühlmittel spielt die Reservealkalität beziehungsweise der pH-Wert auch eine wichtige Rolle bei der Polykondensation von Silikaten. Polykondensation wird durch einen Überschuss an OH^- oder H^+ Ionen stark beschleunigt. Folglich hat der pH-Wert einen Einfluss auf die Verfügbarkeit löslicher Silikate und langfristig auf den Aluminiumkorrosionsschutz. Der pH-Bereich in denen Silikate in Kühlmittel am stabilsten sind, liegt zwischen 6,7 und 8,5. Durch Auswahl eines geeigneten erfindungsgemäßen Pufferzusatzes kann der pH-Wert sowie die Reservealkalität in einem Bereich gehalten werden, welcher für die langfristige Stabilität der löslichen Silikate, besonders bei hohen Temperaturbelastungen und in Anwesenheit von Flussmittelresten, als optimal anzusehen ist.
- Bevorzugt wird dem Heiz- und Kühlmittel mit Puffer und der zumindest einen Verbindung zur Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln noch zumindest eine weitere Verbindung zugesetzt, welche die **Reservealkalität** wie nach ASTM Norm D1121 gemessen **erhöht**, also die Fähigkeit erhöht, saure Bestandteile im Heiz- und Kühlmittel abzufangen.
- Bevorzugt wird die zumindest eine weitere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
- Ammoniak, Natriumtetraborat, Phosphate, Pyrophosphorsäure, Kalciumgluconat, insbesondere Natrium- oder Kaliumdihydrogenphosphat oder Natrium- oder Kaliummonohydrophosphat Borsäure, oder
 - Natrium-5,5-Diethylbarbiturat, Triethanolamin, Mescaline, Trimethylamin, 4-Nitrodiphenylamin, Erythromycin, EDTA, Betain,

- 15 -

Urotropin, Anilin, Pyrazin, Ammoniumcarbonat Diammoniumsulfat, Natriumdodecylsulfat, Lysin, Cystein, Histidin, oder

- 5 c) Citrate, Tartrate, Malate, Lactate, Carbonate, KH-Phthalat, C2–C10 -Carbonsäuren, Butan-2,3-diol-1,4-dithiol, Glycin, Natriumdodecylsulfat (SDS), Mellitsäure oder
- d) Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxymethyl) aminoethan, Glycylglycin, 2-(Cyclohexylamino)ethansulfonsäure, N-(Tri(hydroxymethyl)-methyl)glycin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)glycin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)ethansulfonsäure, N-2-Hydroxyethylpiperazin N'-3-Propansulfonsäure, 3-Morpholino-2-hydroxypropansulfonsäure, Arginin (α -Amino- δ -guanidin-valeriansäure), Guanidinhydrochlorid.
- 10

- 15 Der Zusatz dieser zumindest einen Verbindung, welche die Reservealkalität erhöht, zum Heiz- und Kühlmittel beträgt bevorzugt 0,05 bis 18 g/l und besonders bevorzugt 0,05 bis 6 g/l .

- Der pH-Wert des Gefrierschutzkonzentrat-Systems liegt in wässriger Verdünnung (1:1) vorzugsweise zwischen 5 und 12, insbesondere zwischen 7,5 bis 9,5.
- 20

Die oben genannte Aufgabe wird auch gelöst durch eine Zusammensetzung umfassend:

- 25
- zumindest ein Heiz- und Kühlmittel,
 - zumindest ein zumindest teilweise wasserlösliches Silikat,

- 16 -

- zumindest eine Puffersubstanz, welche den pH-Wert in der wässrigen Lösung zumindest teilweise gegenüber im Betrieb des Heiz- und Kühlmittels entstehenden H^+ oder OH^- -Ionen abpuffert,
 - zumindest eine Verbindung, welche die Polykondensation von Silikaten verringert und/oder die Reaktion von Silikaten mit Flussmittelrückständen inhibiert oder minimiert und
 - optional zumindest eine Verbindung, welche die Reservealkalität der Puffersubstanz erhöht, also saure Bestandteile im Heiz- und Kühlmittel abfängt.
- 10 Bevorzugt umfasst diese zumindest eine Zusammensetzung, welche die Polykondensation von Silikaten verringert oder inhibiert und/oder die Reaktion von Silikaten mit Flussmittelrückständen inhibiert oder minimiert (jeweils) zumindest eine der oben genannten spezifischen Verbindungen, bevorzugt zumindest eine Verbindung, welche die Polykondensation von
- 15 Silikaten verringert oder inhibiert, *und* zumindest eine Verbindung, welche die Reaktion von Silikaten mit Flussmittelrückständen inhibiert oder minimiert, weiter bevorzugt eine Verbindung, welche die Reservealkalität erhöht, wie oben spezifisch ausgeführt.

20 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann besonders kostengünstig eingesetzt werden, insbesondere im Vergleich zu konventionellen Kühlmittelzusätzen, wie z.B. Silikatpatronen. Dabei können geschätzte Kosten um den Faktor 7-8 eingespart werden.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung ein Kit umfassend eine Heiz- oder Kühleinrichtung und eine der oben genannten Zusammensetzungen.

- 17 -

5 Bezüglich des Heiz/Kühlmittels bestehen vorliegend keine Einschränkungen, außer dass dieses zumindest ein Silikat enthalten soll, sowie zur Wärmeabfuhr beziehungsweise Wärmezufuhr geeignet sein muss. Ist vorliegend ein "Kühlmittel" genannt, so ist damit auch beinhaltet, dass dieses als "Heizmittel" fungieren kann. Ist vorliegend ein "Heiz- und Kühlmittel" genannt, so ist damit auch beinhaltet, dass dieses ausschließlich als Kühlmittel fungieren kann. Typische Kühlmittel umfassen Wasser und einen Mehrfach-Alkohol, insbesondere Glykol (Ethylenglykol, Propylenglykol ...).

10 Metallkomponenten in Kühlkreisläufen von Kraftfahrzeugen umfassen häufig Aluminium-Gusslegierungen. Zum Schutz vor Aluminiumkorrosion werden den Heiz- und Kühlmitteln vorteilhaft Silikate als Korrosionsinhibitoren zugesetzt.

Die Silikate sind vorliegend zumindest teilweise wasserlöslich und sind vorliegend bevorzugt Alkalimetallsilikate.

15 Wie bereits oben mehrfach offenbart, erfüllt die erfindungsgemäße Verbindung, welche dem silikathaltigen Heiz- und Kühlmittel zugegeben wird, zumindest eine der folgenden Funktionalitäten (1) Verringerung der Polykondensation von Silikaten, (2) Erhöhen der Reservealkalität eines Puffers in Heiz- und Kühlmitteln, (3) Verringerung oder Inhibierung der
20 Reaktion von Silikaten mit Flussmittelrückständen.

Die Verbindungen mit der Funktionalität (1) sollen im Heiz- und Kühlmittel bevorzugt in Konzentrationen von 0,01 bis 10g/l und besonders bevorzugt von 0,1 bis 5,2 g/l vorliegen. Die Verbindungen mit der Funktionalität (3) sollen im Heiz- und Kühlmittel bevorzugt in Konzentrationen von 0,05 bis 100
25 g/l und besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 g/l vorliegen, jeweils bezogen auf den Anteil der Komponente im Heiz- und Kühlmittel.

- 18 -

Besonders bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Verbindung mit der Funktionalität (1) entweder zumindest eine fluoraromatische Verbindung, bevorzugt 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol, oder eine oder mehrere Kombinationen von fluoraromatischen Verbindungen und Hexafluorosilikat oder Hexafluorozirkonium (der bevorzugte Anteil an fluoraromatischen Verbindungen ist nicht über 40%) oder eine Kombination von Natriummolybdat mit einem Alkalisalz von Fluorid. Das bevorzugte Verhältnis von Natriummolybdat zu einem Alkalisalz von Fluorid ist 10:90 bis 20:80.

Die zumindest eine Verbindung mit der Funktionalität (2) zeigt gegenüber ungepufferten oder anders gepufferten Heiz- und Kühlmittel den Vorteil, dass sie die Reservealkalität von handelsüblichen Heiz- und Kühlmittel signifikant erhöht und somit indirekt die Polykondensation verringert, also zur Silikatstabilität beiträgt, was folglich die Verschlämmung und die Korrosion von Heiz- und Kühlkreisläufen reduziert. Dies liegt darin begründet, dass der Si-Gehalt im neutralen Bereich am höchsten ist (siehe folgende Tabelle mit Si-Gehalt in Abhängigkeit vom pH-Wert eines handelsüblichen Kühlmittels mit Leitungswassermischung 1:1).

pH-Wert	Si-Gehalt [mg/l]
6,27	12,44
6,63	58,75
6,74	126,50
7,07	127,60
8,35	105,65
11,68	7,30

- 19 -

Da im Betrieb des Heiz/Kühlmittels insbesondere saure Komponenten anfallen, ist vorliegend die "Reservealkalität" des Puffers besonders relevant. Dies gilt insbesondere bei Anwesenheit von Flussmittelrückständen, da hier durch Reaktion der Flussmittelrückstände mit Wasser saure Bestandteile gebildet werden können.

Erfindungsgemäß ist es besonders bevorzugt, dass zumindest eine Verbindung der Funktionalität (1) mit zumindest einer weiteren Verbindung der Funktionalität (2) eingesetzt wird.

Folgende Verbindungen sind besonders bevorzugt, da sie sowohl die Funktionalität (1) als auch die Funktionalität (3) zeigen: 1- Fluor-2,4-dinitrobenzol, Tiron (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Alkalisalze von Tetrafluoroborat oder Hexafluorosilikat oder Hexafluoroferrat oder Hexafluorozirkonat oder Heptafluoroniobat, Molybdatsalze.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird davon ausgegangen, dass zumindest die Verbindungen der Funktionalität (3) Schwermetalle aus dem Leitungswasser komplexieren und somit zusätzlich den Silikatabbau durch Ausfällung mit diesen Schwermetallen minimieren.

Die Applikation der zumindest einen Verbindung beziehungsweise der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann auf unterschiedlichem Wege erfolgen. Bevorzugt ist der Einsatz in Form einer wässrigen Lösung (Konzentrat), die dem Kühlmittel im Kreislauf in einem vorgegebenen Mischungsverhältnis zugesetzt wird. Beispielsweise wird ein vorgegebenes Volumen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung pro Liter Kühlmittel in den Einfüllstutzen dosiert.

- 20 -

Eine weitere bevorzugte Applikationsform ist die Dosierung der zumindest einen Verbindung beziehungsweise der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als wasserlösliches Pulver. Dieses kann in Verpackungseinheiten wie z.B. Folienbeuteln vorkonfektioniert werden oder über Messbecher bzw.
5 Einwaage abgemessen und dem Kühlkreislauf zugesetzt werden.

Eine weitere bevorzugte Applikationsform ist das Verpressen der zumindest einen Verbindung beziehungsweise der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Form einer löslichen Tablette, beispielsweise konfektioniert pro
10 Liter Kühlmittel, wobei diese Tablettierung die Dosierung in den Kühlkreislauf erleichtert.

Eine weitere bevorzugte Anwendungsform ist das Einbringen der zumindest einen Verbindung beziehungsweise der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einen wasserdurchlässigen Gewebebeutel, Gefäß oder Patrone,
15 welches bevorzugt im Ausgleichsbehälter in den Kühlkreislauf gebracht wird, und aus welchem die zumindest eine Verbindung beziehungsweise die erfindungsgemäße Zusammensetzung während des Betriebs des Kühlkreislaufs nach und nach abgegeben wird. Dieses Depot wird vorzugsweise
20 bereits in eine Komponente des Kühlkreislaufs, z.B. den Ausgleichsbehälter, integriert.

Eine weitere bevorzugte Anwendungsform ist das Einbringen der zumindest einen Verbindung beziehungsweise der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Form eines Formteils oder Körpers, vorzugsweise gebunden in
25 einer wasserdurchlässigen Kunststoffmatrix, in einem keramikartigen Material (z.B. Zeolith) oder Metallen, welches vorzugsweise im Ausgleichsbehälter in den Kühlkreislauf montiert ist, und aus dem die zumindest eine Verbindung beziehungsweise die erfindungsgemäße Zusammensetzung

- 21 -

während des Betriebs des Kühlkreislaufts nach und nach abgegeben wird. Dieses Formteil kann sich dabei im Laufe der Zeit auflösen. Dieses Formteil wird vorzugsweise bereits in eine Komponente des Kühlkreislaufts, z.B. den Ausgleichsbehälter, integriert.

5

Eine weitere Anwendungsform ist das Einbringen der zumindest einen Verbindung beziehungsweise der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Form, so dass die zumindest eine Verbindung beziehungsweise die erfindungsgemäße Zusammensetzung im Material einer Komponente des Kühlkreislaufts bereits eingearbeitet ist, beispielsweise gebunden in einer wasserdurchlässigen Kunststoffmatrix, die Bestandteil beispielsweise eines Ausgleichsbehälters, Wasserkastens, Schlauchs ist. Bevorzugt ist, dass die zumindest eine Verbindung beziehungsweise die erfindungsgemäße Zusammensetzung während des Betriebs des Kühlkreislaufts nach und nach aus besagtem Material abgegeben wird. Dieses Material löst sich dabei vorzugsweise im Laufe der Zeit ganz oder teilweise auf.

10

15

Eine weitere bevorzugte Anwendungsform ist das Einbringen der zumindest einen Verbindung beziehungsweise der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Form einer Beschichtung, in welcher die zumindest eine Verbindung beziehungsweise die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise mit einem wasserdurchlässigen oder porösen Binder fixiert wird. Dabei wird die zumindest eine Verbindung beziehungsweise die erfindungsgemäße Zusammensetzung, während des Betriebs des Kühlkreislaufts nach und nach aus der Beschichtung abgegeben. Diese Beschichtung kann sich dabei im Laufe der Zeit auflösen oder auch sofort nach der Befüllung mit Kühlmittel. Die Beschichtung wird vorzugsweise bereits in einer Komponente des Kühlkreislaufts, z.B. Wärmetauscher, Wasserkästen, Ausgleichsbehälter und dergleichen, aufgebracht.

20

25

Ausführungsbeispiele

Die vorliegende Erfindung wird anhand von mehreren nicht als einschränkend zu verstehenden Beispielen verdeutlicht. Bei den dort eingesetzten Heiz- und Kühlmitteln handelt es sich um handelsübliche Heiz- und Kühlmittel verschiedener Hersteller, zu denen die erfindungsgemäßen Verbindungen beziehungsweise Zusammensetzungen zugegeben wurden. Die Inkubation der Heiz- und Kühlmittel mit der erfindungsgemäßen Verbindung beziehungsweise Zusammensetzung erfolgte bei vergleichsweise hohen Temperaturen ($\geq 130^{\circ}\text{C}$), wie sie für Hochleistungsmotoren typisch sind.

Beispiel 1: Siliziumwerte unterschiedlicher handelsüblichen Heiz- und Kühlmittel nach Zusatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1.

Die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 auf Silikate von handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln wurde in einer Versuchsreihe getestet.

Zusammensetzung 1	Zugabemenge
Kalium-Heptafluoroniobat (erfindungsgemäße Verbindung mit der Funktionalität der Inhibierung der Si-Polykondensation und der Inhibierung der Reaktion von Si mit Flussmittelrückständen)	1,0 g/l
Glycin (Zusatz zum Erhöhen der Reservealkalität)	3,5 g/l
Natriumhydroxid (konventioneller Pufferbestandteil)	0,15 g/l

Der Silizium-Gehalt der Heiz- und Kühlmittel wurde mittels AAS bestimmt.

In **Figur 3** wird die Verhinderung des Silikatabbaus durch Polykondensation und Flussmittelreaktion aufgrund der Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 dargestellt. Der Silizium (Si)-Gehalt verschiedener handelsüblicher Kühlmittel bei unterschiedlichen Bedingungen wurde ermittelt. E dient als Blindprobe, wobei das Kühlmittel keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. A ist dasselbe Kühlmittel wie die Blindprobe, wurde allerdings im Autoklaven bei 200°C für 96h inkubiert, wobei unterschiedlichen Proben Flussmittel (0,5 g/l Flux) beziehungsweise die erfindungsgemäße Zusammensetzung 1 (Kaliumheptafluoroniobat) zugesetzt worden ist. Es ist ersichtlich, dass sowohl Polykondensation bei hohen Temperaturen als auch Reaktion mit Flussmittelrückständen den Si-Gehalt erniedrigen. Durch Zugabe von Zusatz/Zusammensetzung 1 wird beides praktisch vollständig verhindert.

In **Figur 4** wird die Verhinderung des Silikatabbaus durch Polykondensation und Flussmittelreaktion aufgrund der Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 für ein anderes Kühlmittel dargestellt. E dient als Blindprobe (hier: Kühlmittel B), die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Kühlmittel B wurde im Autoklaven bei 200°C für 96h inkubiert, wobei Flussmittel (0,5 g/l Flux) beziehungsweise eine erfindungsgemäße Zusammensetzung 1 (Zusatz 1) zugesetzt worden ist. Auch hier ist ersichtlich, dass praktisch wieder der Si-Gehalt der Blindprobe erreicht wird, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung zugegeben wird.

In **Figur 5** wird die Verhinderung des Silikatabbaus durch Polykondensation und Flussmittelreaktion aufgrund der Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 für wiederum ein anderes Kühlmittel dargestellt. E dient als Blindprobe (hier: Kühlmittel D), welches keiner Temperatur-

- 24 -

- belastung ausgesetzt worden ist. Kühlmittel D wurde im Autoklaven bei 200°C für 96h inkubiert, wobei 0,5 g/l Flussmittelrückstand beziehungsweise zusätzlich noch die erfindungsgemäße Zusammensetzung 1 (Kaliumheptafluoroniobat) zugesetzt worden ist. Auch hier zeigt sich, dass trotz des fast
- 5 vollständigen Si-Verlusts durch Polykondensation und Flussmittelreaktion der Wert der Blindprobe fast erreicht wird, wenn dem Kühlmittel (neben dem schädlichen Flussmittelrückstand) die erfindungsgemäße Verbindung Heptafluoroniobat zugegeben wird.

Zusammenfassung:

- 10 In der nachfolgenden Tabelle wird die Effizienz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 bezüglich der Verhinderung des Silikatabbaus in handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln (A, B und D) in Gegenwart von 0,5 g/l Flussmittelrückständen bei einer Inkubation von 96h bei 200°C im Autoklaven dargestellt.

15

Kühlmittel	Silikatabbau in % bei 200°C nach 96h	Verhinderung des Silikatabbaus
A	63,3 %	93,4 %
B	61,9 %	95,4 %
D	90 %	78,7 %

Beispiel 2: Verhinderung der Flussmittelreaktion und der Polykondensation von Silikaten durch Zusatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 2 zu handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln.

5

Zusammensetzung 2	Zugabemenge
3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)-pyridon (erfindungsgemäße Verbindung mit der Funktionalität der Inhibierung der Si-Polykondensation und der Inhibierung der Reaktion von Si mit Flussmittelrückständen)	2,0 g/l
Cs-Fluorid	0,5 g/l

In **Figur 6** wird die Verhinderung des Silikatabbaus durch Reaktion mit Flussmittel alleine aufgrund der Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 2 dargestellt. E dient als Blindprobe. Kühlmittel A wurde
 10 Flussmittel (0,5 g/l Flux) beziehungsweise Flussmittel und eine erfindungsgemäße Zusammensetzung 2 (Zusatz 2) zugesetzt. Alle Kühlmittel wurden bei 130°C für 24h im Autoklaven inkubiert, also wurde die Temperaturbelastung so gering eingestellt, dass Polykondensation nicht in nennenswertem Umfang auftreten sollte.

15 In **Figur 7** wird die Verhinderung des Silikatabbaus durch Polykondensation alleine (also keine Zugabe von Flussmittelresten) aufgrund der Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 2 dargestellt. E dient als Blindprobe, die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Kühlmittel A wurde

- 26 -

im Autoklaven bei 200°C für 96h inkubiert (ohne Flussmittelrückstände), wobei einer Probe eine erfindungsgemäße Zusammensetzung 2 (Zusatz 2) zugesetzt worden ist. Durch Polykondensation wird der Si-Gehalt fast halbiert. Durch Zusatz von 3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)-pyridon und Caesiumfluorid wird dieser Abbau praktisch vollständig vermieden.

Die Ergebnisse aus den Figuren 6 und 7 lassen klar erkennen, dass der erfindungsgemäße Zusatz 2 ein synergetisches Wirkungsprinzip aufweist, d.h. durch den Zusatz 2 kann der Silikatabbau, der durch die Polykondensation und durch die löslichen Flussmittelrückstände entsteht, komplett verhindert werden.

Beispiel 3: Erhöhung der Reservealkalität von handelsüblichen Heiz- und Kühlmittel durch Zusatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 3.

Die Reservealkalität eines Kühlmittels gibt an, wie viel 0,1 molare Salzsäure bis zu einem PH-Wert von 5,5 gepuffert werden kann. Je höher die Reservealkalität ist, desto höher ist auch die Fähigkeit des Mediums, über eine bestimmte Zeitdauer saure Bestandteile zu puffern. Die Messung der Reservealkalität erfolgte nach der ASTM (*American Society for Testing and Materials*) Norm D1121.

Zusammensetzung 3	Zugabemenge
Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz (Tiron; erfindungsgemäßer Zusatz)	2,5 g/l
Glycin (Verbindung zum Erhöhen der Reservealkalität)	3,5 g/l
Natriumhydroxid	0,15 g/l

Die Erhöhung der Reservealkalität durch Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 3 zu verschiedenen handelsüblichen Kühlmitteln (A, B, C, D und E) wurde mittels mehrerer Versuche (durchgeführt gemäß der ASTM D1121 Norm) geprüft.

In **Figur 8** wird die Erhöhung der Reservealkalität für ein handelsübliches Kühlmittel anhand des Verbrauches von 0,1 molarer HCl dargestellt. E dient als Blindprobe (Kühlmittel A), die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Dem Kühlmittel A wurde Flussmittel (0,5 g/l Flux) und ein Zusatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 3 zugegeben. Die Inkubation von Kühlmittel A erfolgte bei 200°C für 96h im Autoklaven. Es zeigt sich, dass durch Zugabe von Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz ("Tiron") und Glycin neben konventionellen Pufferbestandteilen, die Reservealkalität trotz Anwesenheit von Flussmittelresten stark erhöht werden kann.

In **Figur 9** wird die Erhöhung der Reservealkalität eines anderen handelsüblichen Kühlmittels anhand des Verbrauches von 0,1 molarer HCl dargestellt. E dient als Blindprobe, die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Kühlmittel B wurde Flussmittel (0,5g/l Flux) und ein
5 Zusatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 3 zugegeben. Die Inkubation von Kühlmittel B erfolgte bei 200°C für 96h im Autoklaven. Die Ergebnisse bestätigen das für Figur 8 gezeigte Verhalten.

In **Figur 10** wird die Erhöhung der Reservealkalität eines weiteren handelsüblichen Kühlmittels anhand des Verbrauches von 0,1 molarer HCl
10 dargestellt. Kühlmittel E dient als Blindprobe, die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Kühlmittel D wurde Flussmittel (0,5g/l Flux) und ein Zusatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 3 zugegeben. Die Inkubation von Kühlmittel D erfolgte bei 200°C für 96h im Autoklaven.

Beispiel 4: Wirkung verschiedener erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf den Silikat-Gehalt in handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln in Anwesenheit von Flussmittelrückständen.

Kühlmittel	Temperatur [°C]	Laufzeit [h]	Si-Wert [mg/l]	pH-Wert
Kühlmittel A + 4 g/l 1,2 Dihydroxyanthrachinon + Zusammensetzung 1 + Flux	200	72	130,90	8,16
Kühlmittel A + 2 g/l 1,2 Dihydroxyanthrachinon + 2 g/l Natriumglyconat + Flux	200	72	138,55	7,50
Kühlmittel A + 2 g/l Natriumglyconat + 1 g/l Tiron + Flux	200	72	83,10	7,50
Blindprobe + Flux	200	72	43,98	7,92
Blindprobe ohne Flux	20	-	ca. 125	8,10

5

Silizium-Gehalt in Kühlmittel : Leitungswassermischungen (Verhältnis 1:1) von handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln. Kühlmittel (Blindprobe) E mit und ohne Temperaturbelastung; Kühlmittel A mit unterschiedlichen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Flux = 0,5 g/l Flussmittel. Inkubation bei 200°C für 72 h im Autoklaven.

10

- 30 -

Beispiel 5: Einfluss der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die Unterdrückung der Polykondensation von Silikaten in handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln.

Kühlmittel	Temperatur [°C]	Laufzeit [h]	Si-Wert [mg/l]	pH-Wert
Blindprobe + 2 g/l Natriumglyconat <u>ohne</u> Flux	200	84	105,35	7,99
Blindprobe <u>ohne</u> Flux	200	84	81,90	8,01
Blindprobe <u>ohne</u> Flux	20	-	ca. 125	8,10

5

Silizium-Gehalt in Kühlmittel : Leitungswassermischungen (Verhältnis 1:1).
Kühlmittel (Blindprobe) E mit und ohne Temperaturbelastung; mit einer
erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Ohne Flux /Flussmittelrückstand.

10

Beispiel 6: Einfluss einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die Unterdrückung der Flussmittelreaktion von Silikaten in handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln.

Kühlmittel	Temperatur [°C]	Laufzeit [h]	Si-Wert [mg/l]	pH-Wert
Kühlmittel A + 2 g/l Natrium- glyconat + Flux	130	24	123,50	8,12
Blindprobe + Flux	130	24	29,94	7,97
Blindprobe <u>ohne</u> Flux	20	24	ca. 125	8,10

5

Silizium-Gehalt in Kühlmittel : Leitungswassermischungen (Verhältnis 1:1) von handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln. Kühlmittel (Blindprobe) E mit und ohne Temperaturbelastung; Kühlmittel A mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Flux = 0,5 g/l Flussmittel. Inkubation bei 130°C für 24 h im Autoklaven.

10

In **Figur 11** wird der Silizium-Gehalt einer Kühlmittel : Leitungswassermischung (1:1) in Abhängigkeit von der Konzentration einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 2 dargestellt. Bei dem Kühlmittel handelt es sich um das handelsübliche Kühlmittel A, welches mit Flussmittel (0,5g/l Flux) versehen worden ist. Die Inkubation erfolgte bei 130°C für 24h im Autoklaven.

15

Beispiel 7: Einfluss des pH-Wertes und verschiedener erfindungsgemäßer Zusammensetzungen auf den Silikatabbau in handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln.

Kühlmittel	Temperatur [°C]	pH- Wert	Si-Gehalt [mg/l]
Kühlmittel A + Zusatz 1	200	6,27	12,44
Kühlmittel A + 4 g/l 1,2 Dihydroxyanthrachinon	200	6,72	130,90
Kühlmittel A + 1 g/l Tiron	200	8,04	128,65
Blindprobe + 0,5 g/l Flux	200	7,84	43,98
Blindprobe ohne Flux	20	8,1	ca. 125

5

Silizium-Gehalte und pH-Wert von Kühlmittel : Leitungswassermischungen (Verhältnis 1:1) von handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln. Kühlmittel (Blindprobe) E mit und ohne Temperaturbelastung; Kühlmittel A mit verschiedenen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Zusatz). Flux = 0,5 g/l Flussmittel. Inkubation bei 200°C für 72 h im Autoklaven. Durch Zugabe der erfindungsgemäßen Verbindungen wird der pH-Wert sowie die Reservealkalität eines Heiz- und Kühlmittels optimiert.

10

Beispiel 8: Die folgende Tabelle zeigt die Bestandteile sowie den Silikatwert für eine erfindungsgemäße Zusammensetzung, die unter den unten genannten Versuchsbedingungen in einem Heiz- und Kühlmittel getestet wurde.

Zusammensetzung 1	Zugabemenge	Siliziumgehalt*
Dinatriumtetraborat	2,5 g/l	120 mg/l
Natriumhydroxid	0,36 g/l	
Natriumfluorid	1 g/l	
Natriumtetrafluoroborat	0,02 g/l	
Natriummolybdat	0,4 g/l	
Zusammensetzung 2	Zugabemenge	Siliziumgehalt*
Dinatriumtetraborat	2,5 g/l	78 mg/l
Natriumhydroxid	0,36 g/l	
Natriumfluorid	1 g/l	
Trisilikat	1 g/l	
Natriummolybdat	0,4 g/l	
Zusammensetzung 3	Zugabemenge	Siliziumgehalt*
Dinatriumtetraborat	2,5 g/l	78 mg/l
Natriumhydroxid	0,36 g/l	
Natriumfluorid	2 g/l	
Trisilikat	0,3 g/l	
Natriummolybdat	0,15 g/l	

- 34 -

Zusammensetzung 4	Zugabemenge	Siliziumgehalt*
Dinatriumtetraborat	2,5 g/l	88 mg/l
Natriumhydroxid	0,8 g/l	
Diethylentriaminpentaessigsäure	4 g/l	
Natriumtetrafluoroborat	0,02 g/l	
Natriummolybdat	0,4 g/l	
Zusammensetzung 5	Zugabemenge	Siliziumgehalt*
Natriumtetraborat	2,5 g/l	55 mg/l
Natriumhydroxid	0,8 g/l	
8-Hydroxy-5-quinolinsulfonsäure	6 g/l	
Natriumtetrafluoroborat	0,02 g/l	
Natriummolybdat	0,4 g/l	

Für das Testen dieser Zusammensetzung in Kühlmitteln wurden folgende **Versuchsbedingungen** eingehalten:

5

Temperatur:	135°C
Druck:	1,6 bar
Versuchsdauer:	72h
Kühlmittelmischung:	Kühlmittel A mit Deionat im Verhältnis 1:1 gemischt
Flussmittelkonzentration:	1g/l
Silikatwert in Blindprobe:	130 mg/l (Kühlmittel A mit Deionat im Verhältnis 1:1 gemischt)
Messmethode für Silikatbestimmung:	Atomabsorptionsspektroskopie und induktiv gekoppeltes Plasma

In **Figur 12** wird die Verhinderung bzw. Verminderung des Silikatabbaus aufgrund der Reaktion von löslichen Flussmittelresten mit Silikat durch die Zugabe der oben gezeigten unterschiedlichen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dargestellt. Durch die Reaktion von Flussmittelresten und Silikat wird das Silikat fast komplett abgebaut. Durch Zugabe von Zusätzen (Zusammensetzungen 1 bis 5 aus der obigen Tabelle) kann dieser Abbau praktisch vollständig vermeiden werden. Der Si-Gehalt ist auf der vertikalen Achse von 0 – 140 mg/l angegeben.

Figur 13 zeigt den Si-Gehalt (in mg/l) in einer Mischung von Wasser mit Kühlmittel A (50:50) nach thermischer Belastung wie oben für die Tabelle angegeben. Dabei ist der Si-Gehalt für unterschiedliche Flussmittelgehalte (in g/l) angegeben. Die obere Kurve (Quadrate) zeigt das Kühlmittelgemisch mit erfindungsgemäßigem Zusatz (Zusammensetzung 1), wohingegen die untere Kurve (Rauten) dasselbe Kühlmittel ohne erfindungsgemäßen Zusatz zeigt. Es ist ersichtlich, dass der Si-Gehalt mit zunehmenden Flussmittelrückständen stark abnimmt. Mit Zugabe der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 bleibt der Si-Gehalt nahezu konstant, d.h. der Si-Gehalt ändert sich mit zunehmender Flussmittelkonzentration fast nicht. Durch Zugabe von Zusammensetzung 1 wird die Reaktion von Silikat mit löslichen Flussmittelresten stark unterdrückt und der Silikatabbau fast vollständig verhindert.

Figur 14 zeigt die Korrosionsrate von Aluminiumproben im Kühlmittel (kommerziell erhältliches Kühlmittel A mit Deionat im Verhältnis 1:1 gemischt) bei 135°C über 168 Stunden in Anwesenheit von Flussmittelresten (1 g/l). Ein Vergleich der Korrosionsraten mit und ohne Zusatz zeigt für alle Aluminium-Probekörper mit Zusatz der Zusammensetzungen 1 bis 5 wie oben beschrieben geringe Massenabträge auf. Dies zeigt, dass durch

- 36 -

Zugabe des erfindungsgemäßen Zusatzes in Anwesenheit von Flussmittelresten akzeptabler Korrosionsschutze für Aluminium gewährleistet werden kann.

Patentansprüche

- 5
1. Verwendung von zumindest einer Verbindung zur Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren, wobei diese zumindest eine Verbindung die Polykondensation von Silikaten verringert und/oder die Reaktion von
- 10 Silikaten mit Flussmittelrückständen vermindert oder inhibiert.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei diese zumindest eine Verbindung eine Komplexbildungskonstante/Gleichgewichtskonstante K für die Anbindung dieser zumindest einen Verbindung an das Si im Silikat aufweist, die größer ist als die Komplexbildungskonstante/-
- 15 Gleichgewichtskonstante für die entsprechende Anbindung von Si-O-Ketten in einer Polykondensation oder von Flussmittelbestandteilen an das Si im Silikat.
- 20 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese mindestens eine Verbindung, welche die Polykondensation von Silikaten verringert ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:
- 25 Oxide, Fluoride, Hydroxide oder Polyanionen oder Heteropolyanionen von Halbleitern oder (Übergangs)-metallen, wobei diese Oxide, Fluoride, Hydroxide oder Polyanionen bevorzugt Mineralien sind, weiter bevorzugt Acuminat ($\text{Sr}[\text{AlF}_4(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$), Apatit ($\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3]$), Kogarkoit ($\text{Na}_3[\text{FSO}_4]$), Mullit ($\text{Al}_6[(\text{O}, \text{OH}, \text{F})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]_4$), Goyazit ($\text{SrAl}_3[(\text{OH}, \text{F})_6\text{PO}_4]$), Topas

- 38 -

- ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$), Weberit ($\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$), Charoît ($\text{K}(\text{Ca}, \text{Na})_2[(\text{OH}, \text{F})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$), oder
- 5 fluorierte Alkane, vorzugsweise mehrfach fluorierte Alkane, vorzugsweise 2-((2-Methyl-3-(trifluoromethyl)phenyl)amino)-pyridin-3-carbonsäure, 1-(2-Desoxy-2-fluor- β -L-arabinofuranosyl)-thymine, Decafluor-Verbindungen wie (1,1,2,2,3,3,4,5,5,6-Decafluor-4,6-bis(trifluormethyl)cyclohexan) oder 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-Decafluor-3-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-4-(trifluormethyl)pentan), oder
- 10 fluoraromatische Verbindungen, vorzugsweise 4-[4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidino]-4-fluorbutyrophenon, 8-[4,4-Bis(4-fluorphenyl)butyl]-1-phenyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-4-on, (3*R*,5*S*,6*E*)-7-[4-(4-Fluorphenyl)-5 (methoxymethyl)-2,6-bis(1-methylethyl)-3-pyridinyl]-3,5-dihydroxy-6-heptansäure, 1-Fluor-2,4-
- 15 dinitrobenzol, (*RS*)-1-Ethyl-6,8-difluor-1,4-dihydro-7-(3-methyl-1-piperazinyl)-4-oxo-3-chinolin-carbonsäure, oder
- fluorhaltige anorganische Salze, vorzugsweise Alkali- oder Ammonium-Tetrafluoroborat, -Fluoroberyllat, -Hexafluorosilikat, -Hexafluoroferrat, -Hexafluorozirkonat, -Hexafluoroantimonat,
- 20 -Hexafluorophosphat, -Hexafluoroarsenat, -Heptafluoroniobat, -Heptafluorotantalat und Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Benzyltrimethylammoniumfluorid, Poly[4-vinylpyridiniumpoly(hydrogenfluorid)].
- 25 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 - 3, wobei die zumindest eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 - 3 mit zumindest einem Molybdat vermischt wird, vorzugsweise mit Natriummolybdat, wobei vorzugsweise die Menge an zugegebenem Molybdat 0,001 –

- 39 -

10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 - 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Kühlmittelgemisches, beträgt, wobei das Verhältnis der Verbindung zum Molybdat vorzugsweise 10:90 oder 5:95 beträgt.

- 5 5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die zumindest eine Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus mindestens einer fluoraromatischen Verbindung, insbesondere 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol, einer Kombination aus mindestens einer fluoraromatischen Verbindung und Hexafluorosilikat oder
- 10 Hexafluorozirkonat und einer Kombination aus Natriummolybdat und zumindest einem Alkalifluorid.
- 15 6. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Heiz- und Kühlmittel zumindest einen Puffer umfasst, und der zumindest eine Verbindung zur Inhibierung oder Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln noch zumindest eine weitere Verbindung zugesetzt wird, welche die Reservealkalität, wie nach ASTM Norm D1121 gemessen, erhöht.
- 20 7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei die zumindest eine weitere Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus:
- 25 a) Ammoniak, Natriumtetraborat, Phosphate, Pyrophosphorsäure, Kalciumgluconat, insbesondere Natrium- oder Kaliumdihydrogenphosphat oder Natrium- oder Kaliummonohydrophosphat Borsäure, oder
- b) Natrium 5,5-Diethylbarbiturat, Triethanolamin, Mescaline, Trimethylamin, 4-Nitrodiphenylamin, Erythromycin, EDTA, Betain,

- 40 -

Urotropin, Anilin, Pyrazin, Ammoniumcarbonat Diammoniumsulfat, Natriumdodecylsulfat, Lysin, Cystein, Histidin, oder

c) Citrate, Tartrate, Malate, Lactate, Carbonate, KH-Phthalat, C2 – C10 -Carbonsäuren, Butan-2,3-diol-1,4-dithiol, Glycin, Natriumdodecylsulfat (SDS), Mellitsäure, oder

d) Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxymethyl)aminoethan, Glycylglycin, 2-(Cyclohexylamino)ethansulfonsäure, N-(Tri(hydroxymethyl)-methyl)glycin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)glycin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethan-sulfonsäure, N-2-Hydroxyethylpiperazine N'-3-Propansulfonsäure, 3-Morpholino-2-hydroxypropansulfonsäure, Arginin (α -Amino- δ -guanidinvaleriansäure), Guanidinhydrochlorid,

wobei die zugegebene Menge im Heiz- und Kühlmittel bevorzugt 0,05 bis 18 g/l und besonders bevorzugt 0,05 bis 6 g/l beträgt.

8. Verwendung nach Anspruch 1, wobei diese zumindest eine Verbindung die Reaktion von Silikaten mit Flussmittelnrückständen inhibiert oder minimiert und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

8-Hydroxy-(7)-jodchinolinsulfonsäure-(5), 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure, Mannitol, 5-Sulfosalicylsäure, Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz, Salicylat, 3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)-pyridon (Hdpp), 1,2-Dihydroxyanthrachinon, 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz, Desferri-ferrioxamine-B (df-B), (R)-4-[1-Hydroxy-2-(methylamino)-ethyl]benzen-1,2-diol, 4-[(1R)-2-Amino-1-hydroxy-ethyl]benzen-1,2-diol, Dikaliumhexaisobutyldialuminat, Phosphonaten mit der Struktur $R-PO(OH)_2$, wobei R einen Alkylrest mit C1 bis C8 oder

- 41 -

- Wasserstoff darstellt, bevorzugt Dimethylphosphit, Phenol-
verbindungen, Benzolverbindungen, ein Alkalisalz von Tartrat
und/oder Acetat und/oder Citrat, Carboxylate, insbesondere
Oxalat, Alkalisalze von Stearat und/oder Formiat und/oder
5 Glyconat, ein Alkalisalz von Fluorid, insbesondere Cäsiumfluorid,
2-(Methylamino)ethyl)benzen-1,2-diol, Acetohydroxamidsäure,
Norepinephrin, 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethylamin, L-3,4-
Dihydroxyphenylalanin (L-DOPA), 3-Hydroxy-2-methyl-pyran-4-on,
wobei vorzugsweise die Menge dieser zumindest einen Verbindung
10 0,005 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 - 2,0 Gew.-%, bezogen auf die
Gesamtmenge des Kühlmittelgemischs, beträgt.
9. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die
zumindest eine Verbindung in zumindest einer der folgenden
15 Anwendungsformen bereitgestellt wird:
- Einsatz der zumindest einen Verbindung in Form einer wässrigen
Lösung, bevorzugt als Konzentrat, die dem Heiz- und Kühlmittel
im Kreislauf in einem vorgegebenen Mischungsverhältnis
zugemischt wird;
 - 20 • Dosierung der zumindest einen Verbindung als wasserlösliches
Pulver. Dieses kann in Verpackungseinheiten wie z.B.
Folienbeuteln vorkonfektioniert werden oder über Messbecher
bzw. Einwaage abgemessen und dem Kühlkreislauf zugemischt
werden;
 - 25 • Verpressen der zumindest einen Verbindung in Form einer
löslichen Tablette;

- 42 -

- Einbringen der zumindest einen Verbindung in einen wasserdurchlässigen Gewebebeutel, Gefäß oder Patrone, welches/welcher bevorzugt im Ausgleichsbehälter in den Kühlkreislauf gebracht wird;
- 5 • Einbringen der zumindest einen Verbindung in Form eines Formteils oder Körpers, vorzugsweise gebunden in einer wasserdurchlässigen Kunststoffmatrix, in einem keramikartigen Material (z.B. Zeolith) oder Metallen, welches vorzugsweise im Ausgleichsbehälter in den Kühlkreislauf montiert ist, wobei dieses
10 Formteil vorzugsweise bereits in eine Komponente des Kühlkreislaufs, z.B. den Ausgleichsbehälter, integriert ist;
- Einbringen der zumindest einen Verbindung in einer Form, so dass die zumindest eine Verbindung beziehungsweise die erfindungsgemäße Zusammensetzung im Material einer
15 Komponente des Kühlkreislaufs bereits eingearbeitet ist, beispielsweise gebunden in einer wasserdurchlässigen Kunststoffmatrix, die Bestandteil beispielsweise eines Ausgleichsbehälters, Wasserkastens, Schlauchs ist;
- Einbringen der zumindest einen Verbindung in Form einer
20 Beschichtung, in welcher die zumindest eine Verbindung vorzugsweise mit einem wasserdurchlässigen oder porösen Binder fixiert wird, wobei die Beschichtung vorzugsweise bereits in einer Komponente des Kühlkreislaufs, z.B. Wärmetauscher, Wasserkästen, Ausgleichsbehälter und dergleichen, aufgebracht
25 ist.

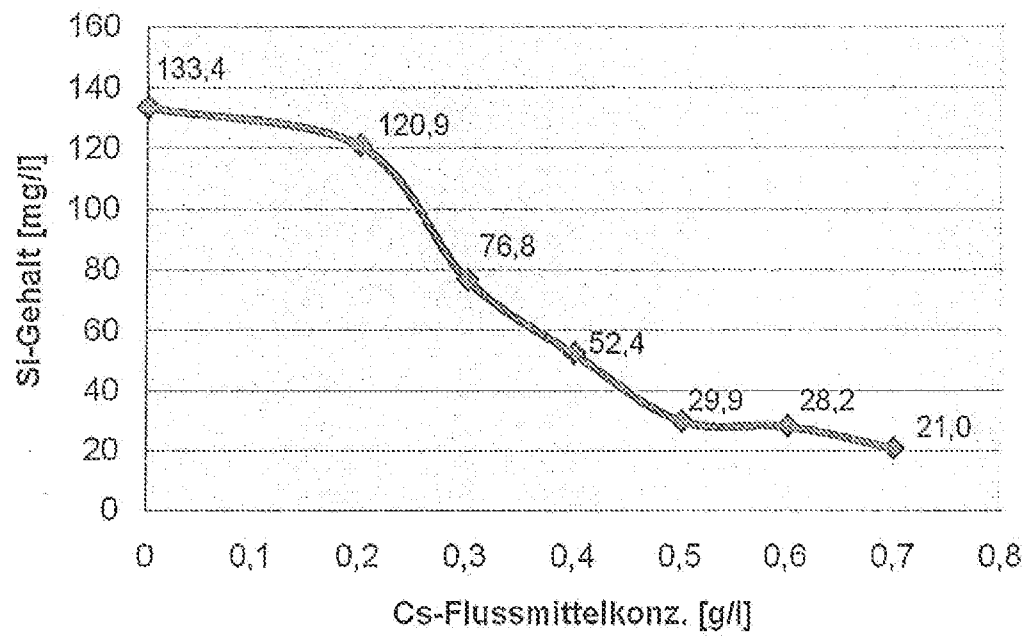
- 43 -

10. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche in einem Verbrennungsmotor, wobei in besagtem Verbrennungsmotor bereits Aluminiumkorrosion aufgetreten ist.
- 5 11. Zusammensetzung umfassend:
- zumindest ein Heiz- und Kühlmittel;
 - zumindest ein zumindest teilweise wasserlösliches Silikat;
 - zumindest eine Puffersubstanz, welche den pH-Wert in der wässrigen Lösung zumindest teilweise gegenüber im Betrieb des Heiz- und Kühlmittels entstehenden H^+ oder OH^- -Ionen abpuffert;
 - 10 • zumindest eine Verbindung, welche die Polykondensation von Silikaten verringert und/oder die Reaktion von Silikaten mit Flussmittelrückständen inhibiert oder minimiert;
 - optional zumindest eine Verbindung, welche die Reservealkalität der Puffersubstanz, wie nach ASTM Norm D1121 gemessen, erhöht.
 - 15
12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, umfassend zumindest eine Verbindung gemäß der Ansprüche 2 – 8, insbesondere zumindest eine Verbindung aus der Gruppe umfassend Tiron (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), ein Alkalisalz von Tetrafluoroborat oder Fluoroberyllat oder Hexafluorosilikat oder Hexafluoroferrat oder Hexafluorozirkonat oder Heptafluoroniobat oder Heptafluorotantalat oder Hexafluorophosphat.
- 20
- 25

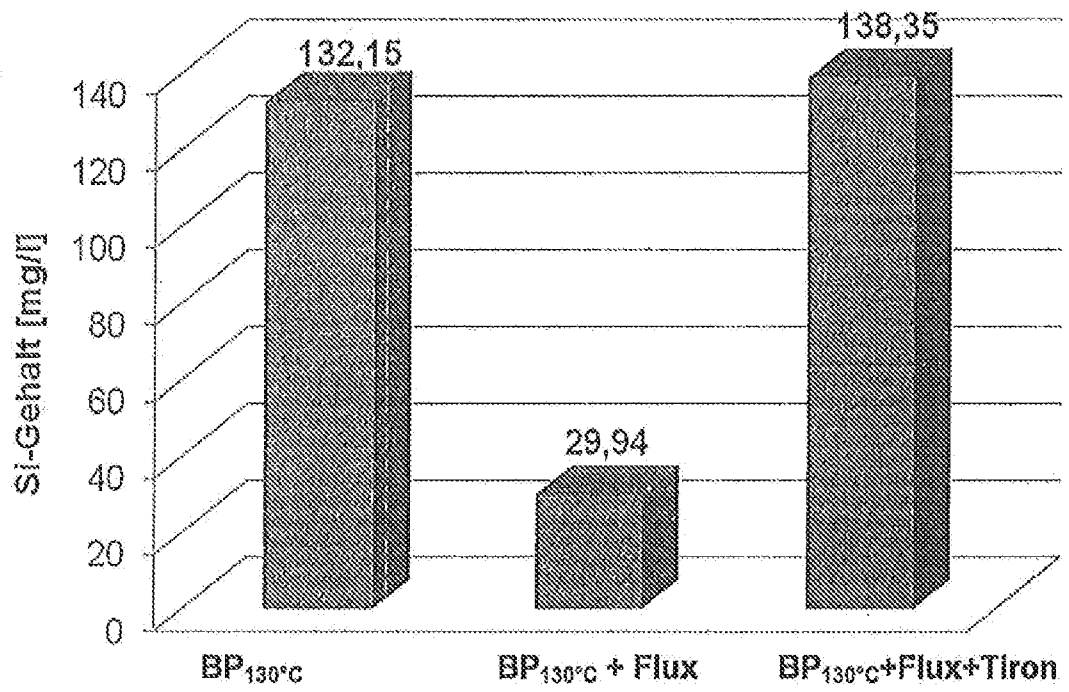
- 44 -

13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, umfassend zumindest eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 3 – 5 sowie zumindest eine Verbindung gemäß Anspruch 7 oder 8.
- 5 14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, umfassend zumindest eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 3 – 5 sowie zumindest eine Verbindung gemäß Anspruch 7 sowie zumindest eine Verbindung gemäß Anspruch 8.
- 10 15. System umfassend eine Heiz- oder Kühleinrichtung und eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 11 – 14.

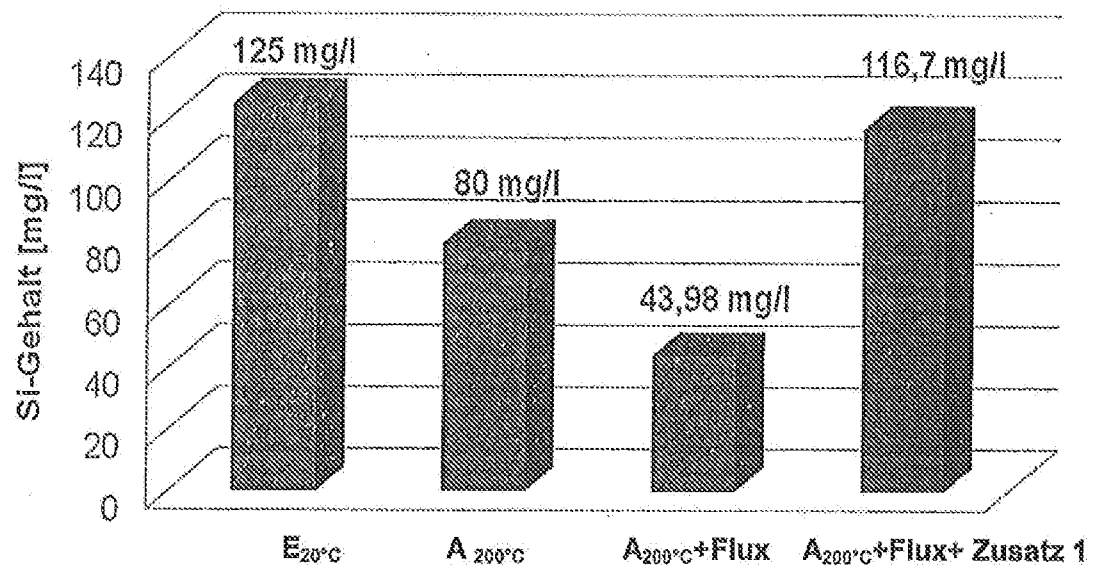
Figur 1



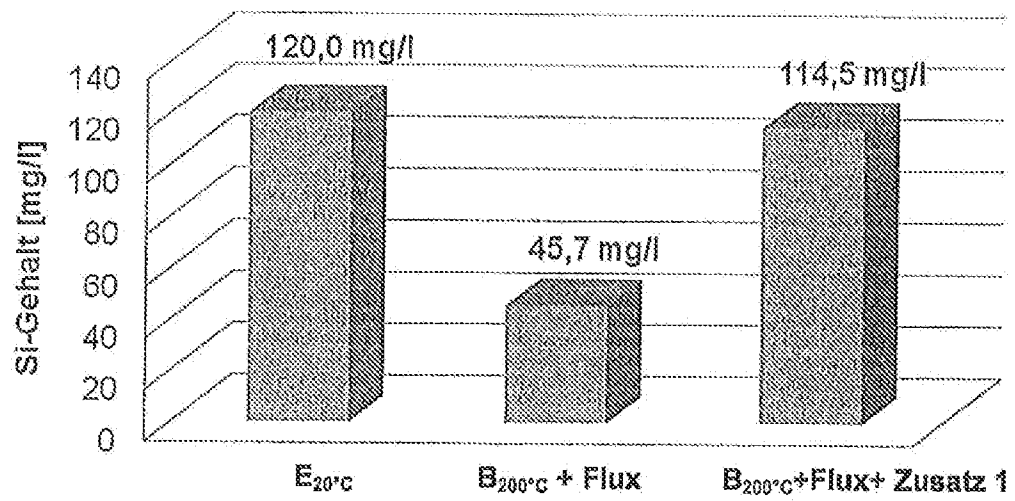
Figur 2



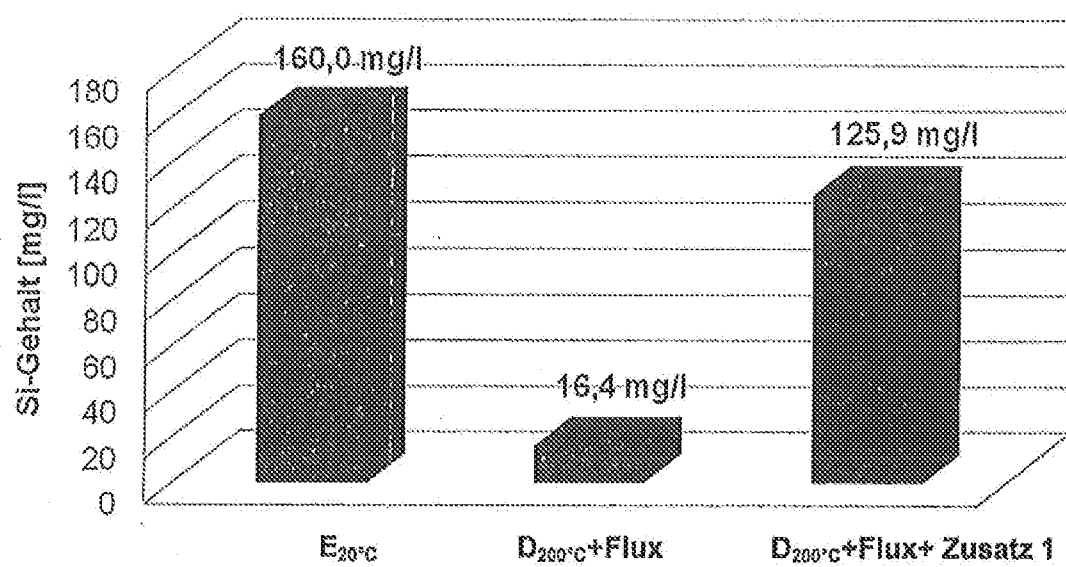
Figur 3



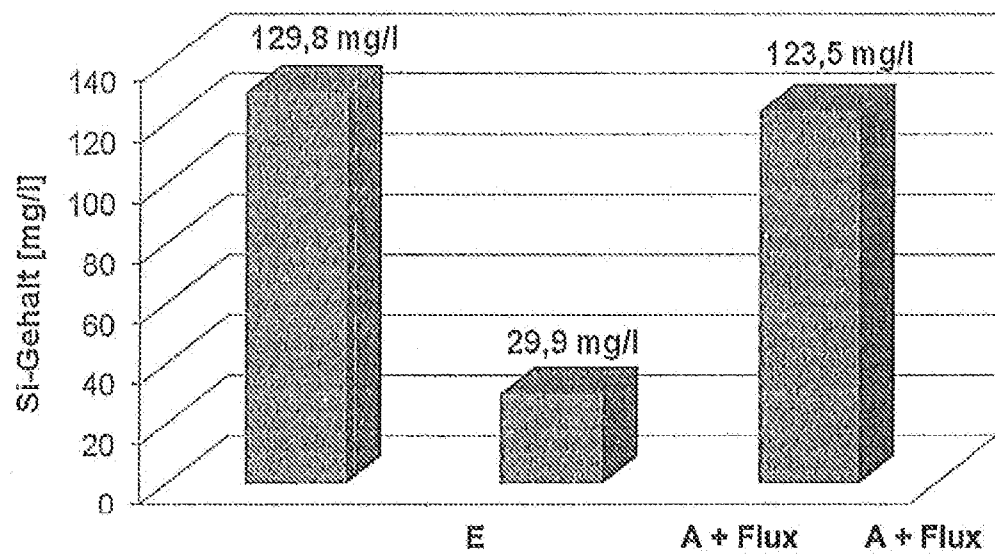
Figur 4



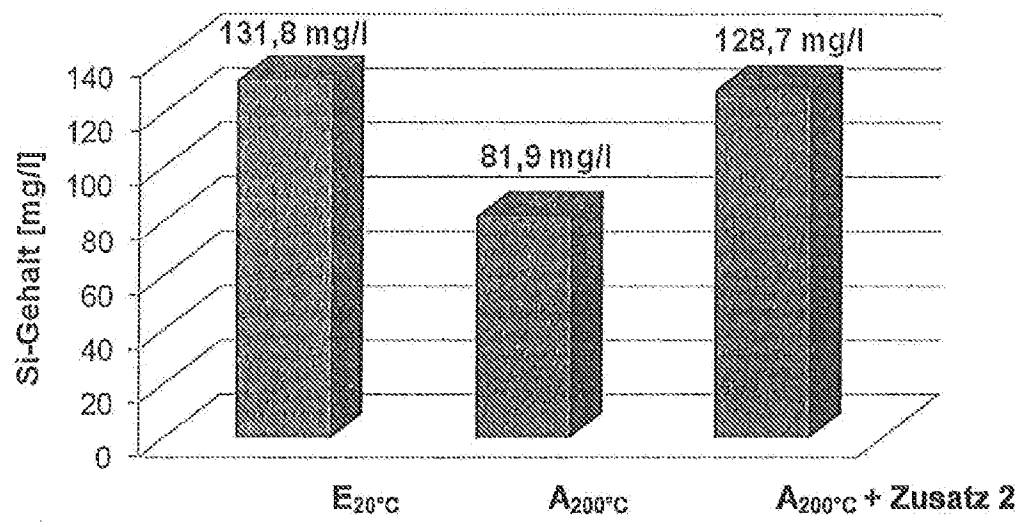
Figur 5



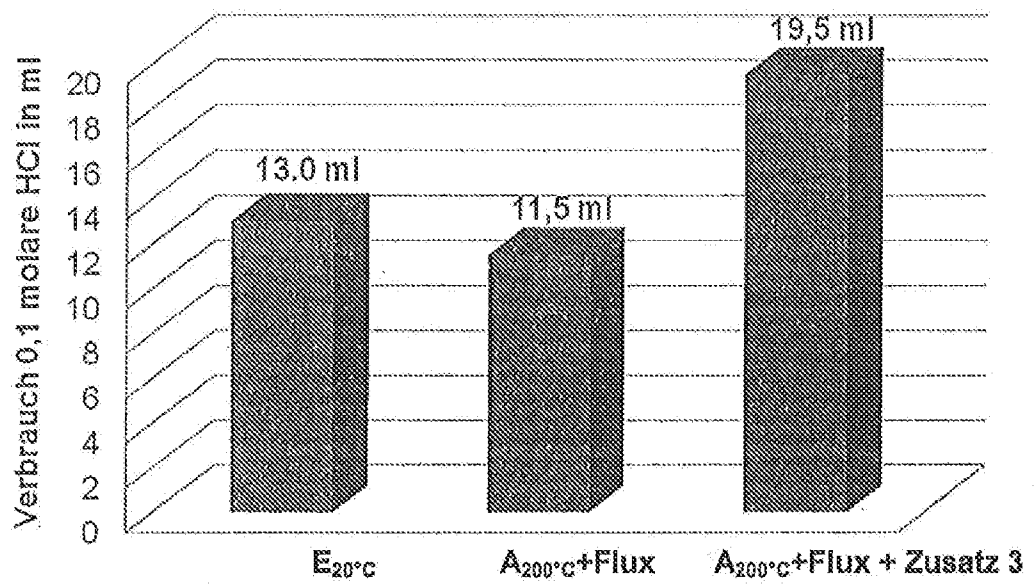
Figur 6



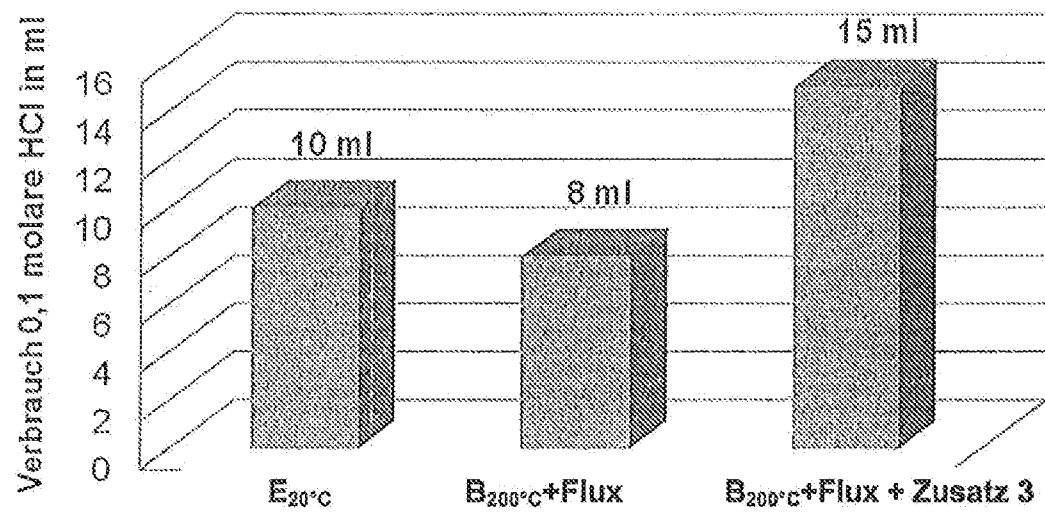
Figur 7



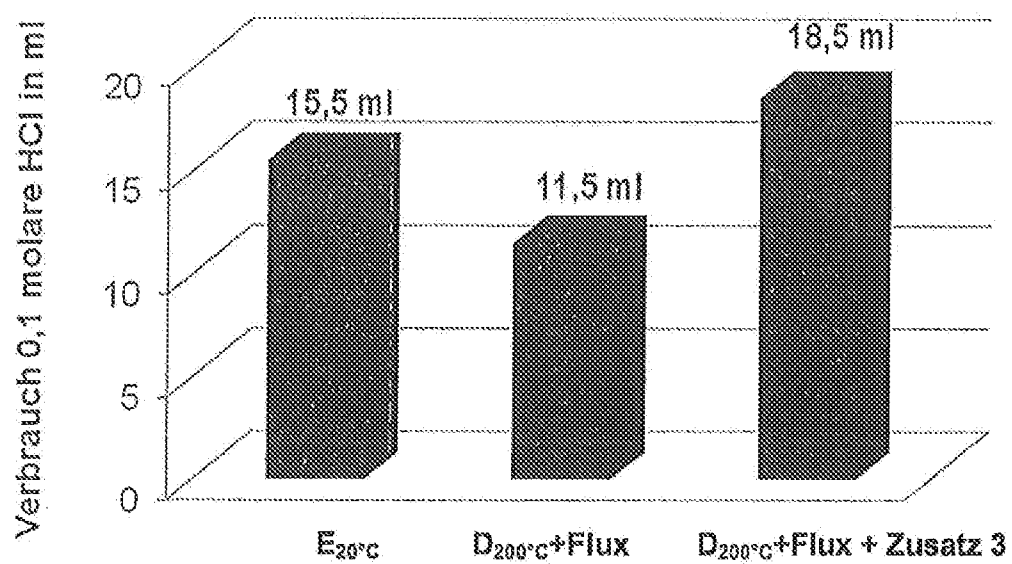
Figur 8



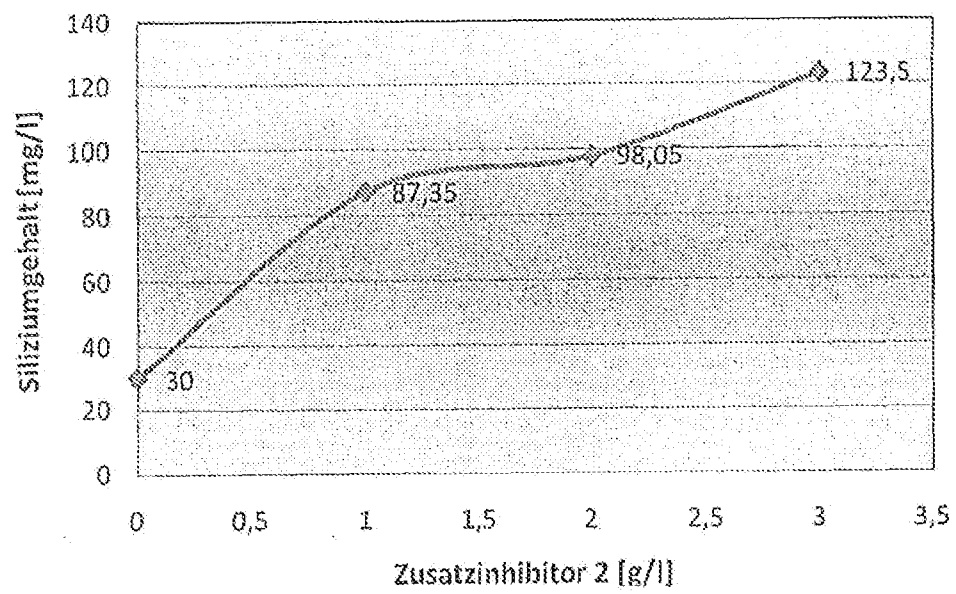
Figur 9



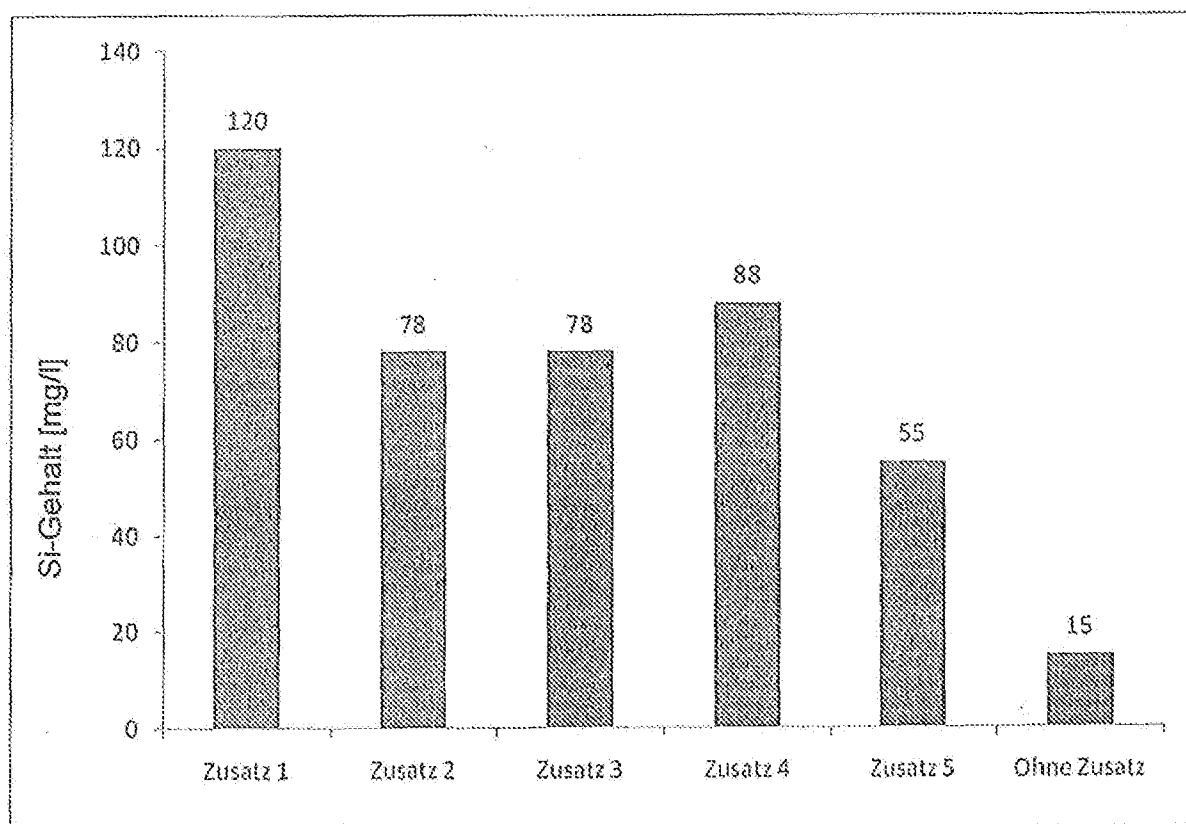
Figur 10



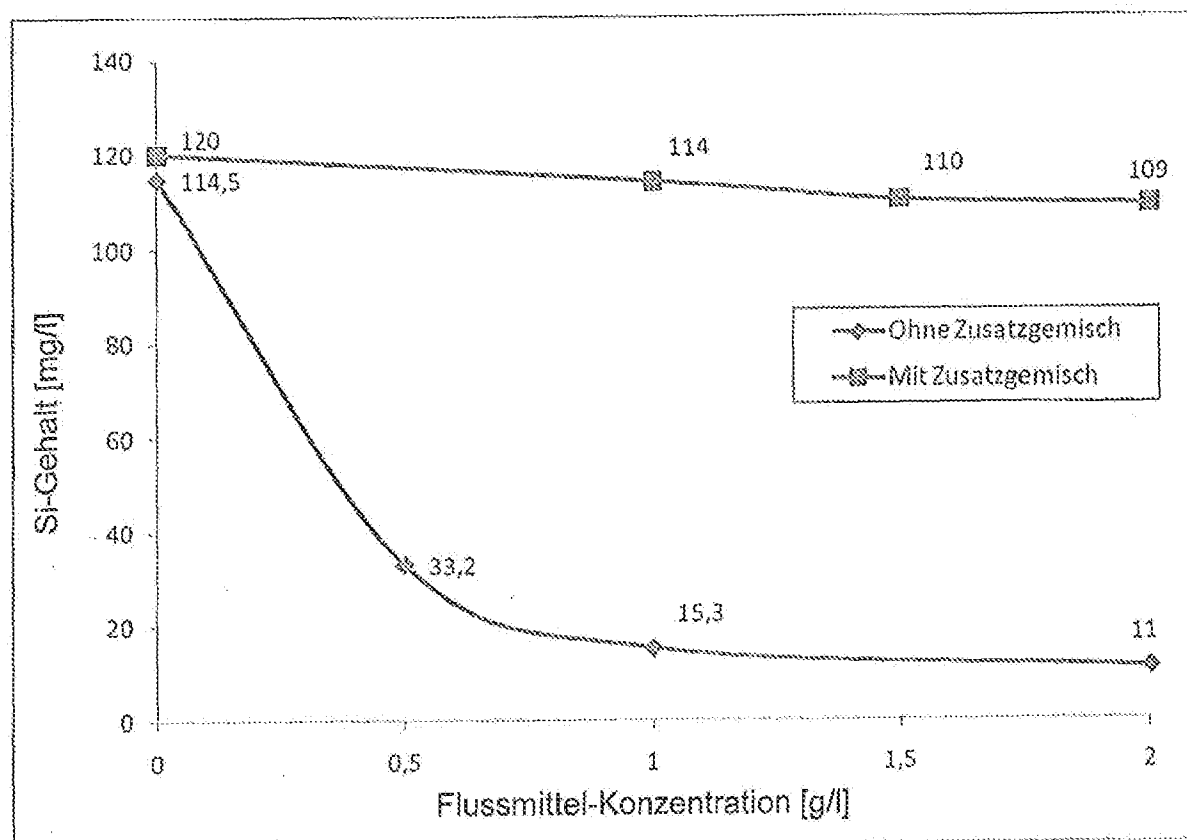
Figur 11



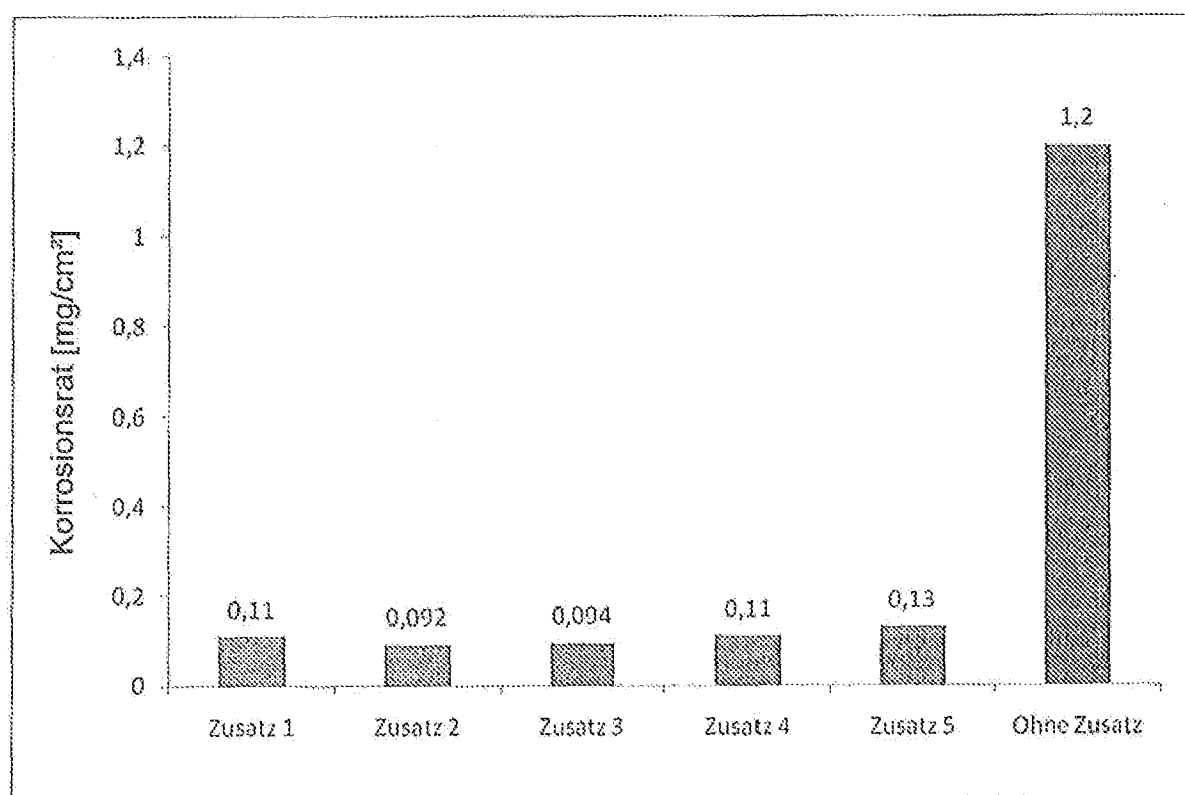
Figur 12



Figur 13



Figur 14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/052854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K5/10
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K C02F C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 487 712 A (WILSON JOE C [US] ET AL) 11 December 1984 (1984-12-11) column 1, lines 29-56 column 4, lines 10-68 column 5, lines 23-68; examples 1,2 -----	1-15
X	US 5 665 242 A (GALLUP DARRELL L [US]) 9 September 1997 (1997-09-09) column 4, lines 9-57 column 6, line 11 - column 7, line 33 column 11, lines 51-65 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 2011

Date of mailing of the international search report

08/08/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Martinez Marcos, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/052854

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4487712	A	11-12-1984	CA	1193848 A1		24-09-1985

US 5665242	A	09-09-1997	JP	9206733 A		12-08-1997
			PH	31627 A		12-01-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2011/052854

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **2 (fully); 1, 3-15 (partly)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see annex PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1, 3-15 (all in part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1, 3-15 (all in part)

Use of at least one compound for reducing silicate decomposition in silicate-containing heating media and coolants of combustion engines and compositions comprising heating media and coolants, silicates and at least one compound for minimizing silicate decomposition, wherein said at least one compound is selected from the group comprising: acuminate; apatite; kogarkoite; mullite; goyazite; topas; weberite; charoite; alkali or ammonium tetrafluoroborate, alkali or ammonium fluoroberyllate, alkali or ammonium hexafluorosilicate, - hexafluoroferrate; - hexafluorozirconate, - hexafluoroantimonate, - hexafluorophosphate, - hexafluoroarsenate, - heptafluoroniobate, - heptafluorotantalate; tetramethylammonium fluoride; tetraethylammonium fluoride; benzyltrimethylammonium fluoride; an alkaline salt of fluoride, in particular cesium fluoride.

2. Claims 1, 3-7, 9-15 (all in part)

Use of at least one compound for reducing silicate decomposition in silicate-containing heating media and coolants of combustion engines and compositions comprising heating media and coolants, silicates and at least one compound for minimizing silicate decomposition, wherein said at least one compound is selected from the group comprising:

2-((2-methyl-3-(trifluoromethyl)phenyl)amino)-pyridin-3-carboxylic acid;

1-(2-desoxy-2-fluoro-B-L-arabinofuranosyl)thymine;

(1,1,2,2,3,3,4,5,5,6-decafluoro-4,6-bis(trifluoromethyl)cyclohexane);

1,1,1,2,2,3,3,4,5,5,5-decafluoro-3-,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl)-4-(trifluoromethyl)pentane);

4-[(4-(4-chlorophenyl)-4-hydroxypiperidino]-4-fluorobutyrophenone;

8-[4,4-bis(4-fluorophenyl)butyl]-1-phenyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-4-one;

(3R,5S,6E)-7-[4-(4-fluorophenyl)-5(methoxymethyl)-2,6-bis(1-methylethyl)-3-pyridinyl]-3,5-dihydroxy-6-heptanoic acid;

1-fluoro-2,4-dinitrobenzole;

(RS)-1-ethyl-6,8-difluoro-1,4-dihydro-7-(3-methyl-1-piperazinyl)-4-oxo-3-quinoline carboxylic acid.

3. Claims 1, 3, 4, 6, 7, 9-15 (all in part)

Use of at least one compound for reducing silicate decomposition in silicate-containing heating media and coolants of combustion engines and compositions comprising heating media and coolants, silicates and at least one compound for minimizing silicate decomposition, wherein said at least one compound is selected from the group comprising: tetramethylammonium fluoride; tetraethylammonium fluoride; benzyltrimethylammonium fluoride; poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride)].

4. Claims 1, 6-15 (all in part)

Use of at least one compound for reducing silicate decomposition in silicate-containing heating media and coolants of combustion engines and compositions comprising heating media and coolants, silicates and at least one compound for minimizing silicate decomposition, wherein said at least one compound is selected from the group comprising:

8-hydroxy-(7)-iodoquinoline sulfonic acid-(5);
8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid; mannitol; 5-sulphosalicylic acid;
catechol-3,5-disulfonic acid disodium salt; salicylate;
3-hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)-pyridone; 1,2-dihydroxyanthraquinone; desferrioxamine-B;
(R)-4-[1-hydroxy-2-(methylamino)ethyl]benzene-1,2-diol;
4-[(1R)-2-amino-1-hydroxy-ethyl]benzene-1,2-diol; alkaline salt of tartrate, acetate,
citrate, oxalate, stearate, formate and/or glyconate;
2-(methylamino)ethyl]benzene-1,2-diol; acetohydroxamid acid;
2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethylamine; L-3,4-dihydroxyphenylalanine; and
3-hydroxy-2-methyl-pyran-4-on.

5. Claims 1, 6-15 (all in part)

Use of at least one compound for reducing silicate decomposition in silicate-containing heating media and coolants of combustion engines and compositions comprising heating media and coolants, silicates and at least one compound for minimizing silicate decomposition, wherein said at least one compound is selected from the group comprising: dipotassium hexaisobutyl dialuminate.

6. Claims 1, 6-15 (all in part)

Use of at least one compound for reducing silicate decomposition in silicate-containing heating media and coolants of combustion engines and compositions comprising heating media and coolants, silicates and at least one compound for minimizing silicate decomposition, wherein said at least one compound is selected from the group comprising: phosphonates having the structure $R-PO(OH)_2$, wherein R is an alkyl radical or H; dimethylphosphite.

Continuation of Box II.2

Claims 2 (in full); 1, 3-15 (in part)

The current claims 1-15 relate to compounds which are defined only by a desired function and are thus inconsistent with the requirement regarding clarity (PCT Article 6). The definition of the claimed subject matter in terms of a result that is to be achieved does not allow determining the scope of protection of the claim. The fact that each substance could be subjected to a screening process does not overcome this objection because a person skilled in the art would not know in advance whether the substance would fall within the claimed scope of protection with the exception of the substances disclosed in the description (see page 8, line 10, to page 10, line 26; page 12, line 20, to page 13, line 15). It would require an unreasonable experimental effort to subject randomly selected substances to a screening process. The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was taken into consideration for the purposes of determining the extent of the search for claims 1-15. The search in respect of claims 1 and 3-15 was restricted to the following compounds for minimizing silicate decomposition:

acuminate; apatite; kogarkoite; mullite; goyazite; topas; weberite; charoite;
2-((2-methyl-3-(trifluoromethyl)phenyl)amino)-pyridin-3-carboxylic acid;
1-(2-desoxy-2-fluoro-B-L-arabinofuranosyl)thymine;
(1,1,2,2,3,3,4,5,5,6-decafluoro-4,6-bis(trifluoromethyl)cyclohexane);
1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl-4-(trifluoromethyl)pentane);
4-[(4-(4-chlorophenyl)-4-hydroxypiperidino]-4-fluorobutyrophenone;
8-[4,4-bis(4-fluorophenyl)butyl]-1-phenyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-4-one;
(3R,5S,6E)-7-[4-(4-fluorophenyl)-5(methoxymethyl)-2,6-bis(1-methylethyl)-3-pyridinyl]-3,5-dihydroxy-6-heptanoic acid; 1-fluoro-2,4-dinitrobenzole;
(RS)-1-ethyl-6,8-difluoro-1,4-dihydro-7-(3-methyl-1-piperazinyl)-4-oxo-3-quinoline carboxylic acid;
alkali or ammonium tetrafluoroborate, alkali or ammonium fluoroberyllate, alkali or ammonium hexafluorosilicate, - hexafluoroferrate; - hexafluorozirconate, - hexafluoroantimonate, - hexafluorophosphate, - hexafluoroarsenate, - heptafluoroniobate, - heptafluorotantalate;
tetramethylammonium fluoride; tetraethylammonium fluoride; benzyltrimethylammonium fluoride; poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride)];
8-hydroxy-(7)-iodoquinoline sulfonic acid-(5); 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid; mannitol;
5-sulphosalicylic acid; catechol-3,5-disulfonic acid disodium salt; salicylate;
3-hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)-pyridone; 1,2-dihydroxyanthraquinone; desferrioxamine-B;
(R)-4-[1-hydroxy-2-(methylamino)ethyl]benzene-1,2-diol;
4-[(1R)-2-amino-1-hydroxy-ethyl]benzene-1,2-diol; dipotassium hexaisobutyl dialuminate;
phosphonates having the structure R-PO(OH)₂, wherein R is an alkyl radical or H;
dimethylphosphite; alkaline salt of tartrate, acetate, citrate, oxalate, stearate, formiate and/or glyconate; an alkaline salt of fluoride, in particular cesium fluoride;
2-(methylamino)ethyl]benzene-1,2-diol; acetohydroxamid acid; 2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethylamine;
L-3,4-dihydroxyphenylalanine; and 3-hydroxy-2-methyl-pyran-4-on.

The failure to meet the relevant requirements is so serious that it was not possible to carry out a meaningful search in respect of claim 2 (PCT Article 17(2)).

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.2) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K5/10

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09K C02F C23F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 487 712 A (WILSON JOE C [US] ET AL) 11. Dezember 1984 (1984-12-11) Spalte 1, Zeilen 29-56 Spalte 4, Zeilen 10-68 Spalte 5, Zeilen 23-68; Beispiele 1,2 -----	1-15
X	US 5 665 242 A (GALLUP DARRELL L [US]) 9. September 1997 (1997-09-09) Spalte 4, Zeilen 9-57 Spalte 6, Zeile 11 - Spalte 7, Zeile 33 Spalte 11, Zeilen 51-65 -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Mai 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/08/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Martinez Marcos, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052854

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4487712	A	11-12-1984	CA	1193848 A1	24-09-1985

US 5665242	A	09-09-1997	JP	9206733 A	12-08-1997
			PH	31627 A	12-01-1999

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. 2(vollständig); 1, 3-15(teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1, 3-15(alle teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1, 3-15(alte teilweise)

Verwendung von zumindest einer Verbindung zur Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren und Zusammensetzungen umfassend Heiz- und Kühlmittel, Silikate und zumindest eine Verbindung zur Minimierung des Abbaus von Silikaten, wobei diese mindestens eine Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: Acuminit; Apatit; Kogarkoit; Mullit; Goyazit; Topas; Weberit; Charoit; Alkali- oder Ammonium-Tetrafluoroborat, -Fluoroberyllat, -Hexafluorosilikat, -Hexafluoroferrat; -Hexafluorozirkonat, -Hexafluoroantimonat, -Hexafluorophosphat, -Hexafluoroarsenat, -Heptafluoronioibat, - Heptafluorotantalat; Tetramethylammoniumfluorid; Tetraethylammoniumfluorid; Benzyltrimethylammoniumfluorid; ein Alkalisalz von Fluorid, insbesondere Cäsiumfluorid.

2. Ansprüche: 1, 3-7, 9-15(alte teilweise)

Verwendung von zumindest einer Verbindung zur Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren und Zusammensetzungen umfassend Heiz- und Kühlmittel, Silikate und zumindest eine Verbindung zur Minimierung des Abbaus von Silikaten, wobei diese mindestens eine Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:
 2-((2-Methyl-3-(trifluormethyl)phenyl)amino)-pyridin-3-carbonsäure; 1-(2-Desoxy-2-fluor-B-L-arabinofuranosyl)thymine;
 (1,1,2,2,3,3,4,5,5,6-Decafluor-4,6-bis(trifluormethyl)cyclohexan);
 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-Decafluor-3-,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl)-4-(trifluormethyl)pentan);
 4-[4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidino]-4-fluorbutyrophenon;
 8-[4,4-Bis(4-fluorphenyl)butyl]-1-phenyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-4-on;
 (3R,5S,6E)-7-[4-(4-Fluorphenyl)-5(methoxymethyl)-2,6-bis(1-methylethyl)-3-pyridinyl]-3,5-dihydroxy-6-heptansäure;
 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol;
 (RS)-1-Ethyl-6,8-difluor-1,4-dihydro-7-(3-methyl-1-piperazinyl)-4-oxo-3-chinolincarbonsäure.

3. Ansprüche: 1, 3, 4, 6, 7, 9-15(alte teilweise)

Verwendung von zumindest einer Verbindung zur Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren und Zusammensetzungen umfassend Heiz- und Kühlmittel, Silikate und zumindest eine Verbindung

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

zur Minimierung des Abbaus von Silikaten, wobei diese mindestens eine Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: Tetramethylammoniumfluorid; Tetraethylammoniumfluorid; Benzyltrimethylammoniumfluorid; Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluorid)].

4. Ansprüche: 1, 6-15(alle teilweise)

Verwendung von zumindest einer Verbindung zur Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren und Zusammensetzungen umfassend Heiz- und Kühlmittel, Silikate und zumindest eine Verbindung zur Minimierung des Abbaus von Silikaten, wobei diese mindestens eine Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: 8-Hydroxy-(7)-iodchinolin-sulfonsäure-(5); 8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure; Mannitol; 5-Sulfosalicylsäure; Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz; Salicylat; 3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)-pyridone; 1,2-Dihydroxyanthrachinon; Desferriferrioxamine-B; (R)-4-[1-Hydroxy-2-(methylamino)ethyl]benzen-1,2-diol; 4-[(1R)-2-Amino-1-hydroxy-ethyl]benzen-1,2-diol; Alkalisalz von Tartrat, Acetat, Citrat, Oxalat, Stearat, Formiat, und/oder Glyconat; 2-(Methylamino)ethylbenzene-1,2-diol; Acetohydroxamidsäure; 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethylamin; L-3,4-Dihydroxyphenylalanin; and 3-Hydroxy-2-methyl-pyran-4-on.

5. Ansprüche: 1, 6-15(alle teilweise)

Verwendung von zumindest einer Verbindung zur Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren und Zusammensetzungen umfassend Heiz- und Kühlmittel, Silikate und zumindest eine Verbindung zur Minimierung des Abbaus von Silikaten, wobei diese mindestens eine Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: Dikaliumhexaisobutyldialuminat.

6. Ansprüche: 1, 6-15(alle teilweise)

Verwendung von zumindest einer Verbindung zur Verringerung des Silikatabbaus in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren und Zusammensetzungen umfassend Heiz- und Kühlmittel, Silikate und zumindest eine Verbindung zur Minimierung des Abbaus von Silikaten, wobei diese mindestens eine Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: Phosphonaten mit der Struktur $\text{RPO}(\text{OH})_2$, wobei R einen Alkylrest oder H darstellt; Dimethylphosphit.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 2(vollständig); 1, 3-15(teilweise)

Die vorliegenden Ansprüche 1-15 beziehen sich auf Verbindungen, die nur durch eine gewünschte Funktion definiert sind, und verstoßen somit gegen das Erfordernis der Klarheit nach Artikel 6 PCT. Die Definition des beanspruchten Gegenstands durch ein zu erreichendes Ergebnis erlaubt es nicht, den Schutzbereich des Anspruchs zu bestimmen. Die Tatsache, dass jede einzelne Substanz einem Screening-Verfahren unterzogen werden könnte, kann diesen Einwand nicht ausräumen, da der Fachmann im Voraus nicht wüsste, ob die Substanz unter den beanspruchten Schutzbereich fällt, sofern sie nicht zu den in der Beschreibung offenbarten gehört (siehe Seite 8, Zeile 10 -Seite 10, Zeile 26; Seite 12, Zeile 20 -Seite 13, Zeile 15). Es wäre ein unzumutbarer experimenteller Aufwand erforderlich, um willkürlich ausgewählte Substanzen einem Screening-Verfahren zu unterziehen. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs für die Ansprüche 1-15 berücksichtigt wurde. Die Recherche zu den Ansprüchen 1, 3-15 wurde auf die folgende Verbindungen zur Minimierung des Abbaus von Silikate beschränkt: Acuminit; Apatit; Kogarkoit; Mullit; Goyazit; Topas; Weberit; Charoit; 2-((2-Methyl-3-(trifluoromethyl)phenyl)amino)-pyridin-3-carbonsäure; 1-(2-Desoxy-2-fluor-B-L-arabinofuranosyl)thymine; (1,1,2,2,3,3,4,5,5,6-Decafluor-4,6- bis(trifluormethyl)cyclohexan); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-Decafluor-3-,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl)-4-(trifluormethyl)pentan); 4-[4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidino]-4-fluorbutyrophenon; 8-[4,4-Bis(4-fluorphenyl)butyl]-1-phenyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-4-on; (3R,5S,6E)-7-[4-(4-Fluorphenyl)-5-(methoxymethyl)-2,6-bis(1-methylethyl)-3-pyridinyl]-3,5-dihydroxy-6-heptansäure; 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol; (RS)-1-Ethyl-6,8-difluor-1,4-dihydro-7-(3-methyl-1-piperazinyl)-4-oxo-3-chinolincarbonsäure; Alkali- oder Ammonium- Tetrafluoroborat, -Fluoroberyllat, -Hexafluorosilikat, - Hexafluoroferrat; -Hexafluorozirkonat, -Hexafluoroantimonat, - Hexafluorophosphat, -Hexafluoroarsenat, -Heptafluoroniobat, - Heptafluorotantalat; Tetramethylammoniumfluorid; Tetraethylammoniumfluorid; Benzyltrimethylammoniumfluorid; Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluorid)]; 8-Hydroxy-(7)-iodchinolin-sulfonsäure-(5); 8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure; Mannitol; 5-Sulfosalicyl säure; Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz; Salicylat; 3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)-pyridone; 1,2-Dihydroxyanthrachinon; Desferriferrioxamine-B; (R)-4-[1-Hydroxy-2-(methylamino)ethyl]benzen-1,2-diol; 4-[(1R)-2-Amino-1-hydroxy-ethyl]benzen-1,2-diol; Dikaliumhexaisobutyl-dialuminat; Phosphonaten mit der Struktur $RPO(OH)_2$, wobei R einen Alkylrest oder H darstellt; Dimethylphosphit; Alkalisalz von Tartrat, Acetat, Citrat, Oxalat, Stearat, Formiat, und/oder Glyconat; ein Alkalisalz von Fluorid, insbesondere Cäsiumfluorid; 2-(Methylamino)ethylbenzene-1,2-diol; Acetohydroxamidsäure; 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethylamin; L-3,4-Dihydroxyphenylalanin; and

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

3-Hydroxy-2-methyl-pyran-4-on. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass eine sinnvolle Recherche für den Anspruch 2 nicht durchgeführt werden konnte (Artikel 17 (2) PCT).

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.