



(19) Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: AT 394 199 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2587/89

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : C09K 3/18

(22) Anmeldetag: 10.11.1989

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1991

(45) Ausgabetag: 10. 2.1992

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 77767 EP-A- 91427 JP-A-54-76489  
JP-A-58-59280

(73) Patentinhaber:

LANG & CO., CHEMISCH-TECHNISCHE PRODUKTE  
KOMMANDITGESELLSCHAFT  
A-3001 MAUERBACH, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

KAES GERTRUDE DIPL. ING.  
WIEN (AT).

(54) GEFRIERSCHUTZ- UND EISLÖSEMITTEL ENTHALTEND POLYCARBONSÄUREN

(57) Gefrierschutz- und Eislösemittel mit einem Gehalt an wasserlöslichen Alkali- oder Ammoniumsalzen der Ameisensäure und/oder Essigsäure und gegebenenfalls weiteren für derartige Mittel üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß organische wasserlösliche, gegebenenfalls durch Hydroxygruppen substituierte Polycarbonsäuren sowie wasserlösliche Alkali- oder Ammoniumsilikate und/oder Alkali- oder Ammoniumcarbonate enthalten sind. Das Gewichtsverhältnis der wasserlöslichen Silikate oder Carbonate zu den Polycarbonsäuren liegt bevorzugt zwischen 10:1 und 1:10. Dieses Mittel zeigt gute Gefrierschutz- und Eislösewirkung bei Vermeidung von Umweltschädlichkeit und Korrosion von Beton und Metall.

B  
199  
394  
AT

Die Erfindung betrifft Gefrierschutz- und Eislösemittel mit einem Gehalt an wasserlöslichen Alkali- oder Ammoniumsalzen der Ameisensäure und/oder Essigsäure und gegebenenfalls weiteren für derartige Mittel üblichen Zusätzen.

5 Gefrierschutz- und Eislösemittel werden zur Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser bzw. wäßrigen Lösungen verwendet, um einerseits die Bildung von Eis zu verhindern oder andererseits bereits gebildetes Eis zur Auflösung zu bringen. Dies gilt sowohl für Fahrbahnen, Schienen, Brücken, Flugpisten, Weichen, Gehwege und ähnliche Oberflächen als auch für Wärme- und Kälteübertragungsflüssigkeiten.

10 Als solche Mittel werden bekannterweise anorganische Salze, wie z. B. Natrium-, Calcium-, Magnesiumchlorid, Kalium-, Natrium-, Ammoniumphosphate und -polyphosphate, Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumnitrate und -nitrite, Magnesiumnitrat, Kaliumcarbonat und -bicarbonat, Ammoniumsulfat sowie organische Verbindungen wie Glykole, Glycerin, niedrigmolekulare Alkohole, Glykoläther, Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumformate und -acetate, Lacetate, Alkalosalze der Polycarbonsäuren, Formamide, Harnstoff u. a. verwendet.

15 Neben der gefrierpunkterniedrigenden Wirkung auf Wasser ist beim Einsatz solcher Gefrierschutz- und Eislösemittel die Frage der Korrosivität des Mittels auf die verschiedenen Werk- und Baustoffe sowie der Umweltbelastung von besonderer Bedeutung. Es wird bekanntlich Streusalz, d. h. Natriumchlorid als Eislöser in großen Mengen angewandt, da es sich um ein billiges Produkt handelt. Weiters werden in fester und flüssiger Form Calcium- und Magnesiumchlorid als Gefrierschutz- und Eislösemittel zum Masseneinsatz gebracht. Die Chlorionen der vorgenannten Salze bedingen in wäßriger Lösung jedoch starke Korrosionen von Eisen und anderen metallischen Werkstoffen.

20 Auch Baustoffe, wie Beton, Mauerwerk, Steinplatten etc. werden besonders bei einem wiederholten Frost-Tau-Zyklus, wie er laufend im Winter eintritt, von diesen Salzen stark angegriffen bzw. zerstört. Diese Chlorionen bewirken weiters starke Pflanzenschäden, da die Wasseraufnahme in den Wurzeln von Bäumen und niedrigen Pflanzen behindert wird. Die vorgenannten Chloride wandern in die Blätter und Nadeln, die von den Rändern her braun werden und vorzeitig abfallen. Durch Regen und tauenden Schnee werden diese Chloride dann aus dem abgefallenen Laub wieder ausgewaschen, und der schädigende Chloridkreislauf beginnt von Neuem. Bei weiterer Zufuhr chloridhaltiger Streusalze/-lösungen verstärkt sich dieser Effekt noch. Es dauert daher viele Jahre und bedingt intensive Maßnahmen, wie Bodenauflockerung, künstliche Bewässerung etc., um solche chloridgeschädigten Böden auch ohne weitere Zufuhr von Streusalz/oder Salzlösungen wieder zu sanieren, wobei ein hoher Arbeits- und Kostenaufwand entsteht.

25 30 Weiters ergeben sich durch vorgenannte chloridhaltige Salze Reizungen und Entzündungen von Haustierpfoten sowie Schädigungen von Schuhwerk und Kleidung.

35 Bei Verwendung von organischen Eislöse- und Gefrierschutzmitteln kann die Korrosionsgefahr und der Angriff von Baustoffen leichter gebannt werden. Es stellt sich hier vor allem die Kostenfrage, da Produkte, wie Glykole, Glycerin und Alkohole ein Vielfaches von Salzen kosten und die Kosten oft um eine Zehnerpotenz nach oben verschoben sind.

40 Billigere Stoffe, wie Methanol, aber auch Äthanol, können sowohl aus Giftigkeitsgründen (Methylalkohol) als auch infolge ihrer hohen Flüchtigkeit und leichten Entzündlichkeit in der Praxis kaum zum Einsatz gelangen. Auch bei den teuren Glykolen ergeben sich Umweltprobleme wie z. B. bei dem üblichen Autokühlerschutzmittel Monoäthylenglykol.

45 40 Weiters können durch Luftsauerstoff sowohl Alkohole als auch Glykole zu den entsprechenden Säuren oxidiert werden, welche entweder durch alkalische Pufferstoffe neutralisiert werden müssen oder im sauren Zustand wieder zu Metallkorrosionen und Baustoffangriffen führen.

50 Ein typisches Beispiel solcher bekannter Gefrierschutz- und Eislösemittel ist in der CA-PS 969 345 beschrieben. Solche Mittel werden auch zur Enteisung bzw. Eisverhinderung auf Start- und Landebahnen von Flugplätzen eingesetzt, wie z. B. Gemische aus Formamid, Harnstoff, Wasser und Chromat, wie in der CA-PS 981 440 beschrieben. Nach heutiger Erkenntnis dürfen sowohl Formamid als auch Chromate wegen gesundheitsgefährdender bzw. abwasserschädlicher Wirkungen für diese Zwecke nicht mehr angewandt werden. Dies gilt auch für Gemische von Formamid oder Formamidderivaten mit Alkoholen und Glykoläthern, wie sie in der DE-AS 1 459 639 beschrieben wurden. Die flüssigen Eislöser gemäß CS-PS 184 118 bestehend aus Gemischen von Äthanol, Harnstoff und Inhibitoren für Flugplätze und Straßen sind sowohl feuergefährlich als auch mit Überdüngungsgefahren durch Stickstoff behaftet.

55 50 Gemäß der DE-OS 2 933 318 ist die Verwendung von Natrium-/Kaliumchlorid in Verbindung mit CaO, CaCO<sub>3</sub>, MgO und/oder MgCO<sub>3</sub> bekannt. Auch hier sind jedoch schädliche Chloride maßgeblich enthalten.

60 Viele Veröffentlichungen beschäftigen sich mit einer Korrosionsverminderung von Streusalzen (NaCl), wie z. B. durch Zusatz von 0,1 bis 10 % Kalkstickstoff gemäß DE-PS 2 847 350, wobei der Kalkstickstoff wohl die Metallkorrosion, nicht aber die schädliche Wirkung der Chloride auf Pflanzen, Tiere und Baustoffe verringern kann. Ähnliches gilt auch für das Auftausalz mit einem Korrosionsinhibitor gemäß DE-OS 2 161 522, welches 80 bis 99,9 Gew.% Chloride enthält.

Auf Grund der vorbeschriebenen Probleme mit chloridhaltigen Gefrierschutz- und Eislösemittel hat es seit langem Bestrebungen gegeben, andere Produkte zu verwenden, wie Ammoniumsulfat, Harnstoff und Natriumnitrat. Solche Gemische enthaltend verschiedenartige Korrosionsinhibitoren werden in der AT-PS 191 383 sowie in der US-PS 2 980 620 beschrieben.

Als Gefrierschutzmittel für Löschflüssigkeiten werden in der FR-PS 2 102 933 Gemische aus Harnstoff, Ammoniumchlorid, -phosphat und -sulfat beschrieben. In der US-PS 3 624 234 werden Gemische aus Harnstoff und Ammoniumnitrat mit Äthylenglykol als Enteisungsflüssigkeit empfohlen.

Harnstoff allein bzw. auf wasserunlöslichen Blähtonen, Blähgesteinen etc. wird ebenfalls als Eislöser eingesetzt, wobei neben der bestehenden Überdüngungsgefährdung Harnstoff auch insoferne ein Problem darstellt, als er nur bis zu etwa -8 °C als Enteiser wirksam ist. Der kryostatische Punkt seiner wäßrigen Lösung liegt bereits bei -11,5 °C.

Die bei tieferen Temperaturen wirksamen Ammoniumsalze, wie insbesonders Ammoniumsulfat, bedürfen spezifischer Antikorrosions- und Bautenschutzmittel, wie in der AT-PS 372 102 beschrieben; ein Gehalt an Stickstoff bleibt hiebei naturgemäß bestehen.

Auch Gemische von Glycerin mit Phosphorsäure (PCT Veröffentlichung WO/04 679) sind sowohl wirtschaftlich als vor allem umweltbedingt als Eislöser praktisch nicht einsetzbar. Ähnliches gilt für exotherme Eislöser bestehend aus sauren Ca-/Mg-Acetaten mit metallischem Magnesiumpulver (US-PS 4 425 251).

Eislöser enthaltend Calciumoxid (US-PS 4 400 285) sowie Kaliumcarbonat (Pottasche) als stockpunkterniedrigende Mittel für Wasser, scheiden wegen ihrer hohen Alkalität (pH-Werte von 10,5 und darüber) und damit Gefährdung von Flora und Fauna in der normalen Praxis ebenfalls aus.

In neuer Zeit wurden Calcium- und/oder Magnesiumacetate als Eislöse- und Gefrierschutzmittel infolge ihrer geringen Umweltbelastung forciert, wie auch aus den US-PS 4 389 329, 4 511 485, 4 606 836 und 4 673 519, DE-OS 3 434 953, DE-OS 3 600 392, und EP-OS 0 114 927 hervorgeht. Calciumacetat (wasserfrei) weist eine gute Wasserlöslichkeit von 37,4 g in 100 g Wasser bei 0 °C auf und Magnesiumacetat ist sehr leicht wasserlöslich, beide erniedrigen entsprechend ihren Molekulargewichten den Gefrierpunkt von Wasser. Calciumacetat bildet auch ein Mono- (1.H<sub>2</sub>O) und Dihydrat (.2H<sub>2</sub>O), während Magnesiumacetat auch als Tetrahydrat (.4H<sub>2</sub>O) vorkommen kann. Es ist bekannt, daß Salze mit Hydratformen besonders bauzerstörend wirken können, da die Bildung von Hydraten in den Poren das Salzvolumen erhöht und dadurch absprengende Eigenschaften erreichen kann. Es wird auch dementsprechend vom Baufach vor der Verwendung von Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat und Calciumchlorid in Zusammenhang mit mineralischen Baustoffen gewarnt, da diese Salze nicht nur wasserfrei, sondern auch mit verschiedenen Molen Kristallwasser auftreten können.

Der großtechnische Einsatz von Calcium- und Magnesiumacetat wird insbesonders durch die hohen Kosten der zur Erzeugung benötigten Essigsäure behindert. In den USA wurden auch Versuche mit Formiaten als Eislöser insbesonders auf Flugpisten gestartet, wobei die Verwendung u. a. von Formiat und anderen Salzen von Monocarbonsäuren bis zu 6 Kohlenstoffatomen bereits in der GB-PS 1 111 936 genannt wurde. Diese Formiate konnten jedoch bis heute keine großtechnische Anwendung als Gefrierschutz- und Eislösemittel erlangen, da sie auf Metalle wie insbesonders Eisenwerkstoffe einen korrosiven Einfluß haben und auch Baustoffe bei Frost-Tau-Wechselbeanspruchung schädigen können.

Aus der EP-A 77 767 sind Gefrierschutz- und Eislösemittel bekannt geworden, die jedoch auf völlig anderen gefrierpunktnerdigenden Substanzen basieren, nämlich auf wasserlöslichen Salzen von Dicarbonsäuren mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen. Diese Mittel und auch jene geoffenbart in der EP-A 91 427 sind mit jenen der vorliegenden Erfindung nicht zu vergleichen. Gleiches gilt auch für die JP-A 54 76 489 und JP-A 58 59 280. Die erstgenannte Druckschrift beschreibt einen Gehalt an Alkoholen und Komplexbildner, die zweitgenannte offenbart Mittel mit Gehalt an Chloriden und oberflächenaktiven Substanzen, die nachteilig für den Schutz von Bauwerken sind. Gegenstand der Erfindung ist daher ein chloridfreies Gefrierschutz- und Eislösemittel, welches Bauwerke, insbesonders aus Beton, Bitumen oder Gestein, auch bei Frost-Tau-Wechselbeanspruchung nicht angreift, sowie auf die üblichen metallischen Werkstoffe, wie insbesonders Eisen, Kupfer, Aluminium, Zink keine unzulässige Korrosion bewirkt.

Gemäß vorliegender Erfindung ist das Gefrierschutz- und Eislösemittel dadurch gekennzeichnet, daß organische wasserlösliche, gegebenenfalls durch Hydroxygruppen substituierte Polycarbonsäuren sowie wasserlösliche Alkali- oder Ammoniumsilikate und/oder Alkali- oder Ammoniumcarbonate enthalten sind. Die Wirkung dieser Kombination ist überraschend, da die Einzelgruppen, d. h. wasserlösliche Silikate bzw. Polycarbonsäuren allein wesentlich geringere bzw. sogar negative Auswirkungen auf Bauten- und Korrosionsschutz haben können.

Der wesentliche Wirkungsfaktor dieser Anionen (Silikate bzw. Carbonate) als Betonschutz dürfte darin bestehen, daß sie mit Calcium<sup>2+</sup> Verbindungen bilden, welche eine Wasserlöslichkeit zwischen 0 und 25 °C von nur etwa 0,01 g/100 cm<sup>3</sup> Wasser aufweisen. So ist Calciumorthosilikat in Wasser praktisch völlig unlöslich und Calciummethasilikat hat eine Wasserlöslichkeit von 0,0095 g/100 cm<sup>3</sup> Wasser bei 17 °C, Calciumcarbonat in Aragonitform löst sich bei 25 °C zu 0,00153 g/100 cm<sup>3</sup> Wasser und in Calcitform zu 0,0014 g/100 cm<sup>3</sup> Wasser bei gleicher Temperatur, sodaß es zur Ausbildung entsprechender Schutzschichten kommt. Ähnliche Wirkungen zeigen die wasserlöslichen Polycarbonsäuren insbesonders bei neutralen pH-Werten, d. h. vorteilhaftweise um 6-8. Die Schutzschichten werden durch kolloidales SiO<sub>2</sub> noch entsprechend verstärkt bzw. dienen als Porenverschluß.

Statt Kaliumformiat können auch Kaliumacetat bzw. die entsprechenden Ammoniumsalze verwendet werden. Kaliumacetat weist infolge des höheren Molgewichtes (98,14 gegenüber 84,12) eine etwas schlechtere Gefrierpunkterniedrigung auf. Wesentlich für den Einsatz wird jedoch das jeweilige Preisverhältnis Acetat : Formiat sein. An Stelle von Kalisilikaten gelangen auch Kaliumkarbonate mit analoger Wirkung vorteilhaft zur Wirkung.

Anstelle von Citronen-, Wein-, Gluconsäure können vorteilhaft auch Bernstein- und Glutarsäure bzw. deren Gemische verwendet werden.

Das erfundungsgemäße Mittel liegt bevorzugt als Pulver oder Granulat vor. Es kann aber auch in Form einer Lösung oder Aufschlämmung angewendet werden. Der Zusatz anderer gefrierpunkterniedrigender Substanzen, wie sie vom Stand der Technik her bekannt sind, ist unter entsprechenden Bedingungen möglich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern:

#### Beispiel 1

Es wird ein trockenes Pulvergemisch aus 90 Gewichtsteilen (GT) Na-Formiat, 5,6 GT Na-Disilikat, 1,9 GT Citronensäure und 2,5 GT Antibackmittel in Form amorpher Kieselsäure mit einer Oberfläche nach BET von 190 m<sup>2</sup>/g, einer mittleren Größe der Primärteilchen von 18 nm und einem pH-Wert in 4%iger wäßriger Dispersion von 6,3 hergestellt.

In einer 3%igen wäßrigen Lösung weist dieses Gemisch einen Stockpunkt von -1 bis -1,5 °C und bei 6%iger Lösung von -3 bis -3,5 °C auf. Der kryostatische Punkt liegt bei -18 °C. Der pH-Wert der 3%igen wäßrigen Lösung beträgt 6,8, jener der 6%igen Lösung 7,6.

Streusalz (NaCl) hat einen Stockpunkt 3%ig in Wasser von -1,5 °C und 6%ig von 3,5 °C. Der kryostatische Punkt beträgt bei NaCl -21 °C. Die Wirkung der erfundungsgemäßen Pulvermischung auf Gefrierschutz und Eislösung ist daher mit jener von NaCl durchaus vergleichbar.

Bei der Frost-Tausalz-Prüfung von Frost-/Taubeständigem Beton (Festigkeitsklasse B400, W/Z-Wert 0,40, LP-Gehalt 4,9 %, Ausbreitmaß 41 cm) ergaben sich nach 50 Frost-/Tauwechsel bei Streusalz (NaCl) in der üblichen 3%igen Lösung Abwitterungen von 202 g/m<sup>2</sup>.

Eine Lösung aus 97,5 GT Na-Formiat und 2,5 GT Antibackmittel ergab in Wasser nach 50 Frost-/Tauwechsel Abwitterungen von 93 g/m<sup>2</sup>.

Das erfundungsgemäße Gefrierschutz- und Eislösemittel ergab wesentlich niedrigere Abwitterungswerte, nämlich 3%ig in Wasser 11,6 g/m<sup>2</sup>, 6%ig unter 0,4 g/m<sup>2</sup> und 10%ig ebenfalls unter 0,4 g/m<sup>2</sup> Abwitterung nach 50 Frost-/Tauwechsel.

Es zeigt sich daher bei Anwendung des erfundungsgemäßen Mittels ein sehr stark ausgeprägter Betonschutz durch die erfundungsgemäße Zugabe von wasserlöslichem Silikat mit einer (hydroxysubstituierten) Polycarbonsäure. Die wäßrigen Lösungen bewirken auch keine unzulässige Korrosion an metallischen Werkstoffen. Nach 7-tägiger Lagerung (Korrosionstest) von Eisen- und Aluminiumproben in 3%iger, 6%iger und 10%iger wäßriger Lösung des erfundungsgemäßen Pulvers waren die Gewichtsabnahmen der Probekörper sehr gering und vergleichbar jener Gewichtsreduktion, die auch bei den in Wasser gelagerten Kontrollproben zu verzeichnen waren. Reines Natriumformiat verursachte dagegen unter den vorgenannten Testbedingungen deutlich höhere Korrosionswerte (Gewichtsabnahmen) an Eisen, wobei es zu einer um den Faktor 2 bis 2,5 größeren Reduktion kam.

Auch Kupfer und seine Legierungen zeigen im 7-tägigen Lagertest vergleichbare Werte, wie die in Wasser gelagerten Kontrollproben. Zur Vermeidung der Ablösung von Cu-Ionen in diesen wäßrigen Eislösemitteln genügt eine Zugabe von 0,1 Gewichtsprozent Benzo-/oder Tolytriazol.

Es wurde weiters geprüft, ob die erfundungsgemäßen Eislöser im Abwasser, z. B. in biologischen Klär- anlagen, eine hemmende bzw. toxische Wirkung haben. Obwohl in solchen Abwassern nur geringe Bruchteile von Eislösern in g/l Wasser auftreten, wurden Bakterientests nach Liebmann-Offhaus-Raimann mit 0,5 und 3 g obigen Feststoffgemisches pro Liter Abwasser durchgeführt. Dabei konnte bei 5-tägiger Prüfzeit kein hemmender bzw. toxischer Einfluß auf den Abbau von Pepton festgestellt werden. Es zeigte sich sogar, daß die vorgenannte erfundungsgemäße Zusammensetzung je nach Konzentration sehr stark synergetisch auf die BSB-5-

Anhebung wirkt. Im Falle einer Mischung mit leicht abbaubaren Substanzen (Pepton) und bei Anwesenheit entsprechender Nährsalze, wie sie bei normalen Kläranlagen anzutreffen sind, hat der Eislöser nicht nur keine nachteilige Wirkungen auf die Abbauleistung der Bakterien, sondern weist sogar gute synergetische Wirkungen auf.

#### Beispiel 2

Es wird ein trockenes Pulvergemisch aus 91 GT Na-Formiat, 2 GT Citronensäure, 4,5 GT Kaliumcarbonat (Pottasche), 0,1 GT Benzotriazol und 2,4 GT amorpher Kieselsäure gemäß Spezifikation in Beispiel 1 hergestellt. Die Gefrierschutzeigenschaften entsprechen denen des Beispiels 1. Die Abwitterung bei 3%iger wäßriger Lösung betragen in 50 Frost-/Tauwechsel 40 g/m<sup>2</sup>, bei 6%iger Lösung 15 g/m<sup>2</sup> und bei 10%iger Lösung 5 g/m<sup>2</sup>. Auch die pH-Werte der wäßrigen Lösungen liegen zwischen 6 und 8.

Im Korrosionstest treten an Eisen-, Aluminium-, Zink- und Kupferblechproben nach 7-tägiger Lagerung lediglich geringe Gewichtsreduktionen auf, die mit jenen der in Wasser gelagerten Kontrollproben vergleichbar sind.

5 Eine hemmende oder toxische Wirkung auf Bakterien konnte auch bei diesem Gemisch nicht festgestellt werden. Es verbleibt wiederum der positive synergistische Effekt auf den Peptonabbau.

Beispiel 3

Es wird ein Pulver-/Granulatgemisch aus 92 GT Na-Formiat, 4 GT Kaliwasserglas mit einem Gewichtsverhältnis von 1 GT  $K_2O$  : 2,45 GT  $SiO_2$ , 2,5 GT Weinsäure (2,3-Dihydroxybernsteinsäure) und 10 1,5 GT hydrophobiertem Bentoniteinstmehl hergestellt.

Die Ergebnisse entsprechen denen des Beispiels 1.

Beispiel 4

15 90 GT Kaliumacetat, 5,5 GT Kaliwasserglaspulver, 1,9 GT Citronensäure, 0,1 GT Benzotriazol oder Na-mercaptopbenzothiazol und 2,5 GT amorpher Kieselsäure werden als Eislösepulver homogen vermischt. Die Eislösewirkung und Erniedrigung des Gefrierpunktes für Wasser ist infolge des höheren Molekulargewichtes etwas schlechter (ca. 15 Relativprozent) als im Beispiel 1. Die übrigen Eigenschaften sind jedoch analog.

Beispiel 5

20 Es werden je 50 Gewichtsprozent der Gemische von Beispiel 1 und 4 vermengt und als Eislöser eingesetzt. Erwartungsgemäß liegen die Werte der Gefrierpunktserniedrigung zwischen den beiden Beispielen. Der Vorteil bei diesem Gemisch besteht in einem hohen Kalium- zu Natriumverhältnis. Es ist bekanntlich ein etwaiger, negativer Einfluß von Natrium auf Bäume und andere Pflanzen an und für sich weniger ausgeprägt, als vielmehr der zwischen Schädigung und dem Na/K-Verhältnis. Kalimangel erscheint als das wesentliche Symptom bei zu hohem Natriumangebot. Dieser etwaigen Pflanzenbeeinträchtigung bei zu hoher Natriumzufuhr kann jedoch bei den Beispielen 1 bis 3 im Bedarfsfalle dadurch begegnet werden, daß Bäume und andere Pflanzen, die im Winter einer höheren Natriumzufuhr ausgesetzt sind, im Frühjahr eine Kaliumsulfat-Düngung erhalten, um das benötigte Na-/K-Verhältnis wieder herzustellen.

Beispiel 6

30 23 GT Ameisensäure, 12 GT Bernsteinsäure, 1,5 GT Pottasche ( $K_2CO_3$ ) und 30 GT Ätzkali werden in 33,5 GT Wasser gelöst, wodurch ein hochwirksamer flüssiger Eislöser dargestellt wird.

Der Eislöser ergibt mit 1 : 1 Gewichtsteilen Wasser gemischt (50-%ig) einen Stockpunkt von unter -20 °C. Die Lösungen sind gegenüber metallischen Werkstoffen praktisch nicht aggressiv. Auch Betonoberflächen ergeben nach 50 Frost-/Tauwechselbeanspruchungen günstigere Abwitterungswerte als nach Durchführung dieses Tests mit normalem Regenwasser.

Beispiel 7

40 23 GT Ameisensäure, 10 GT Glutarsäure, 1 GT Kaliwasserglas und 30 GT Ätzkali werden in 36 GT Wasser in Lösung gebracht. Der Stockpunkt einer 1 : 1 (Gew.Teile) Verdünnung dieses Eislösers mit Wasser liegt unter -18 °C. Im praktischen Einsatz konnte auf Eisenwerkstoffen kein Rost festgestellt werden. Auch Beton wurde nicht sichtbar angegriffen.

45 Eislöser der Beispiele 1 bis 3 werden zur Enteisung von Brücken eingesetzt. Bei diesen Bauwerken ist der Einfluß von  $NaCl/CaCl_2/MgCl_2$  sowohl auf die Betonteile bei Frost-/Tauwechselbeanspruchung als auch insbesonders als starker Korrosionsförderer auf Stahlkonstruktionen und eisenarmierte Betonteile besonders schädlich. Eine hohe Reparatur- und Erneuerungsanfälligkeit mit entsprechender Kostenbelastung ist bei salzbehandelten Brücken allgemein bekannt und gefürchtet.

50 Die Eislöser gemäß vorliegender Erfahrung gewährleisten einen besonderen Schutz dieser Bauwerke sowohl im Beton als auch Stahlteil. Die höheren Kosten gegenüber  $NaCl$ -Streuung können hierdurch weit überkompensiert werden.

Erfindungsgemäße Eislöser werden zur Pistenpräparierung von Start- und Landebahnen auf Flugplätzen eingesetzt. Hier sind chloridhaltige Auftaumittel in den meisten Fällen schon seit längerem verboten. Es werden z. B. Harnstoff-/Glykolgemische in wässriger Lösung verwendet. Die erfindungsgemäßen Eislöser haben den Vorteil einer konzentrierten Einsatzmöglichkeit als Pulver (ohne Wasseranteil), des hohen Beton- und Korrosionsschutzwertes auch auf Leichtmetalle (Flugzeuge) und der fehlenden Abwasserbelastung (Eutrophierung) durch den Stickstoffgehalt im Harnstoff und der Problematik mit Äthylenglykol und seinen Derivaten der bekannten Eislösemittel.

Beispiel 8

Kaliumformiat wird zur Herstellung flüssiger Gefrierschutzmittel als Kälte- und Wärmeübertragungsmittel bevorzugt verwendet. Es lösen sich bei 18 °C 331 g Kaliumformiat in 100 g Wasser, eine der höchsten bekannten Löslichkeitsraten. Es können damit Gefrierschutzmittel mit Wirksamkeit bis -30 °C und darunter erreicht werden, d. h. Temperaturen, welche nur in besonderen klimatischen Regionen auftreten.

Auch hier kann durch Zugabe von z. B. 7 GT Polycarbonsäuren, bevorzugt Gluconsäure (Dextronsäure) zusammen mit z. B. 1,5 GT Kalisilikaten, bevorzugt Kaliummetasilikat, sowie gegebenenfalls Benzotriazol (0,2 GT) zu 100 GT Kaliumformiat, ein perfekter Korrosionsschutz für metallische Werkstoffe geschaffen werden. Das Produkt dient auch als flüssiger Eislöser mit zusätzlichem Beton-/Baustoffschatz für Straßen, Wege, Brücken, Flugpisten, Schienen und Weichen bis zu tiefsten Außentemperaturen.

15

**PATENTANSPRÜCHE**

- 20 1. Gefrierschutz- und Eislösemittel mit einem Gehalt an wasserlöslichen Alkali- oder Ammoniumsalzen der Ameisensäure und/oder Essigsäure und gegebenenfalls weiteren für derartige Mittel üblichen Zusätzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß organische wasserlösliche, gegebenenfalls durch Hydroxygruppen substituierte Polycarbonsäuren sowie wasserlösliche Alkali- oder Ammoniumsilikate und/oder Alkali- oder Ammoniumcarbonate enthalten sind.
- 25 2. Gefrierschutz- und Eislösemittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis der wasserlöslichen Silikate oder Carbonate zu den Polycarbonsäuren zwischen 10 : 1 und 1 : 10 liegt.
- 30 3. Gefrierschutz- und Eislösemittel nach **Anspruch 1 oder 2**, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polycarbonsäuren aus Citronensäure, Weinsäure und Gluconsäure ausgewählt sind.
4. Gefrierschutz- und Eislösemittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polycarbonsäuren aus Bernstein- und Glutarsäure ausgewählt sind.
- 35 5. Gefrierschutz- und Eislösemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Silikat Natrium- oder Kaliumdi- bzw. -metasilikat ist.
6. Gefrierschutz- und Eislösemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Carbonat Natrium- oder Kaliumcarbonat ist.
- 40 7. Gefrierschutz- und Eislösemittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Buntmetallschutz Benzotriazol, Tolytriazol oder Mercaptobenzothiazole enthalten sind.
- 45 8. Gefrierschutz- und Eislösemittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Pulver, Granulat oder als Lösung oder Aufschlämung vorliegt.
9. Gefrierschutz- und Eislösemittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zusätzlich weitere gefrierpunkterniedrigende Substanzen enthält.