



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251846

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 K 5/00

(22) Přihlášeno 11 10 85
(21) PV 7273-85

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 04 88

(75)
Autor vynálezu

HOLUB LUDĚK ing., MĚLNÍK, HOFMANOVÁ HELENA ing.,
MATĚJKA JINDŘICH dipl. tech., KRALUPY nad Vltavou

(54) Nepěňivá kapalina na bázi 1,2-ethandiolu nebo 1,2-propandiolu
a vody k přenosu tepla

Nepěňivá kapalina na bázi 1,2-ethandio-
lu nebo 1,2-propandiolu a vody k přenosu
tepla obsahuje 0,015 až 0,025 hmot. dílů
stabilizátorů vybraných ze skupiny, kterou
tvorí amonné soli polymeru akrylových kys-
elin o molekulové hmotnosti 10 000 až 20 000
anebo jejich soli s alkalickými kovy.
Dále obsahuje nepěňivá kapalina 0,05 až
0,15 hmot. dílů dusičnanu sodného, 0,10 až
0,20 hmot. dílů dusitanu sodného, 0,15 až
0,25 hmot. dílu benztiazolu, 0,5 až 1,5
hmot. dílu benzoanu sodného, 1 až 3 hmot.
díly tetraboritanu sodného, 0,5 až 1,5 hmot.
dílu vody, 0,005 až 0,015 hmot. dílu poly-
dimetylsiloxanu a do 100 hmot. dílů 1,2-et-
handiolu nebo 1,2-propandiolu s 0,05 až
0,15 hmot. dílu pentahydrátu nebo monohy-
drátu metakřemičitanu sodného. Jako sůl poly-
meru akrylových kyselin s alkalickým kovem
obsahuje nepěňivá kapalina výhodně sodnou
sůl.

Vynález se týká nepěnlivé kapaliny k přenosu tepla určené především k přenosu tepla v chladicích systémech spalovacích motorů.

U spalovacích motorů automobilů je nutné odvádět asi jednu třetinu tepla vzniklého spalováním pohonných hmot. K přenosu tepla u motorů s kapalinovým chlazením se původně používalo vody, která má vysoké měrné teplo, že tedy absorbuje značné množství tepla. Má však značné nedostatky. Především působí korozivně na kovy užívané při konstrukci chladicího systému, mrzne již při 0 °C a při mraznutí zvětšuje svůj objem o 9 %, čímž dochází k porušení chladiče až k eventuálnímu roztřížení bloku motoru.

Funkční vlastnosti vody byly postupně zlepšovány přidávkou snižujících látek teplotu tuhnutí vody a zvyšujících její antikorozi vlastnosti. Přestože již bylo doporučováno použít k výrobě těchto chladicích kapalin řadu různých látek, připravují se stále z aditivovaných vodných roztoků glykolů.

Z ekonomických důvodů se vyrábějí kapaliny jako glykolové koncentráty přísad, které se teprve před vlastním použitím do chladičů ředí vodou podle požadovaného stupně ochrany; obvykle v poměru jeden objemový díl koncentrátu na dva objemové díly vody, t.j. k ochraně před mrazem do -20 °C. Kvalitu nemrznoucích kapalin na bázi glykolů určuje složení a množství přísad, které musí být dokonale rozpustné ve vodných roztocích glykolů a nepodléhají za provozních podmínek chemickým změnám.

Protože chladicí systém automobilů je zkonstruován z více druhů kovů (litina, ocel, hliníková slitina silumin, měkká pájka, mosaz a měď), kde nemrznoucí kapalina působí jako elektrolyt galvanického článku, nehledě k přítomnosti vzdušného kyslíku, kyselých spalných plynů z pohonných hmot a vlivu jakosti vody použité ke zředění glykolové koncentráty, vytvářejí se tu velmi příznivé podmínky ke korozi. Kvalitní nemrznoucí glykolová kapalina obsahuje proto nutný příravek často velmi malých množství inhibitorů koroze, které podstatně zlepšují její antikorozi vlastnosti.

Mechanismus účinků inhibitorů koroze spočívá v jejich chemické reakci s kovovým povrchem, na němž se vytvoří ochranný film, jež má schopnost odolávat účinkům organických i anorganických kyselin a chránit povrch před účinky galvanické koroze.

I když literatura uvádí celou řadu takových látek, je v praxi pro tento účel používáno několik základních typů ve vhodných kombinacích. Obvykle používané inhibitory ve vodných roztocích glykolů jsou zakotveny ve třech britských normách.

- B. S. 3150 - 0,9 až 1,0 % trietanolamoniumpfosfátu
0,2 až 0,3 % merkaptobenzotiazolu sodného
- B. S. 3151 - 0,5 až 7,5 % benzoanu sodného
0,45 až 0,55 % dusitanu sodného
- B. S. 3152 - 2,4 až 3,0 % tetraboritanu sodného

Výsledky zkoušek nemrznoucích kapalin připravených podle uvedených britských norem ukázaly, že kapalina podle B.S. 3150 při intenzivnějším provzdušňování jsou nestálé a jejich zvýšené korozní působení je při tom způsobeno rychlým ochuzováním roztoku o merkaptobenzotiazol sodný. Nevýhodou je rovněž, že fosfát v ní obsažený se sráží tvrdou vodou.

Také nemrznoucí kapaliny dle B.S. 3151 vykazovaly trvalý pokles obsahu dusitanu sodného, který se za provozu rozkládá, zvláště za nepřítomnosti kyslíku v uzavřených chladicích systémech.

Dlouhodobé zkoušky nemrznoucích kapalin podle B.S. 3152 naznačily, že při zvýšeném obsahu kyselých oxidačních produktů dochází k poklesu hodnoty pH při překročení pufrovacího účinku tetraboritanu sodného.

Další nevýhodou je, že nemrznoucí kapaliny podle B.S. 3151 a B.S. 3152 neobsahují důležitě inhibitory koroze mědi a jejích slitin. Ukázalo se, že produkty koroze mědi v nemrznoucí kapalině vyvolávají důlkovou korozi hliníku, poškození pryžového těsnění a katalyzující rezivění železných kovů a oxidaci glykolu na kyseliny glykolové.

Koroze hliníku a železných kovů nastává usazováním izolovaných částic mědi na povrchu těchto kovů a vytvořením lokálních elektrolytických článků. Tyto účinky je schopna vyvolat již koncentrace korozních zplodin mědi 1 mg/litr. Při použití směsných přísad inhibitorů koroze je třeba počítat s možností synergismu, respektive antagonismu v účinku přísad.

Je známo, že po řídání dalšího inhibitoru koroze do inhibovaných glykolových roztoků dochází k tomu, že se mění potenciály kovů elektromechanických článků a může začít koroze některého kovu, který byl předtím pasivní a ztrácí se již dosažené dobré antikorozní vlastnosti.

Z těchto důvodů se musí volit kombinace inhibitorů tak, aby fungovaly ve vzájemné součinnosti. Soustava inhibitorů koroze v glykolových nemrznoucích kapalinách musí také vyhovovat řadě různých značek vozidel v širokém rozsahu provozních podmínek v různých klimatických oblastech země, protože i voda použitá ke zředění koncentráту a k doplňování roztoku má odlišnou agresivitu i stupeň tvrdosti.

Životnost glykolových nemrznoucích kapalin v chladicích systémech automobilů je i tak omezoována a garantována výrobcí na dobu nejvýše dvou roků. V současné době se při konstrukci motorů stále více používá lehkých kovů a jejich slitin v kombinaci s konvenčními železnými a barevnými kovy. Použití hliníku při vývoji chladičů motorových vozidel vyžaduje zcela novou koncepci inhibitorů koroze.

Až dosud používané inhibitory v nemrznoucích kapalinách sabraňovaly korozi železných a barevných kovů, ale jen z části oslabovaly korozi lehkých kovů za nepřítomnosti slitin mědi. Vznikl tedy problém najít inhibitor koroze na hliník v kombinaci s korozní ochranou litiny, oceli, siluminu, měkké pájky, mosazi a mědi.

Z literatury je známo, že jako inhibitory koroze hliníku v etylenglykolu byly použity tyto sloučeniny: wolfram sodný, selenan sodný, molybden sodný, dusitan aminů, chlorečnany, dusitany, dusičnany, boritany, fosforečnany, a benzoan sodný. Jsou také známy antikorozní vlastnosti vodných roztoků křemičitanů sodných a draselných. Protože alkalické křemičitan-y jsou v alkoholech a glykolech nerozpustné, nelze je použít jako inhibitory koroze na hliník v koncentrovaných glykolových nemrznoucích kapalinách.

Hydráty metakřemičitanu sodného se dobře rozpouštějí ve vodě a poskytují alkalické roztoky o pH 11 nebo vyšším, v nichž jsou anionty kyseliny křemičité převážně nízkomolekulární. Tyto roztoky jsou však nestabilní a působením alkoholů nebo glykolů polymerují a v amorfní hydráty kyseliny křemičité, jež se stárnutím vylučují z roztoku jako sol a přecházejí v gel nebo sraženinu v závislosti na koncentraci, teplotě a obsahu solí.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje nepěnlivá kapalina na bázi 1,2-ethandiolu nebo 1,2-propandiolu a vody k přenosu tepla podle vynálezu, která obsahuje 0,015 až 0,025 hmot. dílu stabilizátorů vybraných ze skupiny, kterou tvoří amonné soli polymeru akrylových kyselin o molekulové hmotnosti 10 000 až 20 000 anebo jejich soli s alkalickými kovy.

Dále obsahuje nepěnlivá kapalina 0,05 až 0,015 hmot. dílu dusičnanu sodného, 0,10 až 0,20 hmot. dílu dusitanu sodného, 0,15 až 0,25 hmot. dílu benztriasolu, 0,5 až 1,5 hmot. dílu benzoanu sodného, 1 až 3 hmot. díly tetraboritanu sodného, 0,5 až 1,5 hmot. dílu vody, 0,005 až 0,015 hmot. dílu polydimetylsiloxanu a do 100 hmot. dílů 1,2-ethandiolu nebo 1,2-propandiolu s 0,05 až 0,15 hmot. dílu pentahydrátu nebo nonahydrátu metakřemičitanu sodného.

Nepřemíavá kapalina obsahuje jako sůl polymeru akrylových kyselin s alkalickým kovem sodnou sůl. Přítomný stabilizátor zabraňuje polymeraci aniontů kyseliny křemičité a jejímu vylučování z roztoků, zvyšuje životnost nemrznoucí kapaliny. Výrazné zlepšení stability prokazuje již velmi malý přírůstek 0,02 hmot. dílu rozpustné soli polymerátu akrylových kyselin s minimálním obsahem 30 hmot. dílů kyseliny akrylové.

Znatelně příznivý vliv má tento stabilizátor i na empiricky vyzkoušenou optimální kombinaci přísad. Synergická kombinace sodných solí kyseliny dusité, dusičné, benzoové a tetraborité se stabilizovanou sodnou solí kyseliny metakřemičité, jejichž celkovou dávku lze výhodně zmenšit.

Snížené přírůstky tetraboritanu sodného na 2 hmot. díly, benzoanu sodného na 1 hmot. díl a metakřemičitanu sodného na 0,1 hmot. díl zaručují přitom stále ještě alkalickou rezervu udávanou číslem 12, potřebnou pro neutralizaci kyselých zplodin v glykolových nemrznoucích kapalinách a současně udržují pH v předepsaném rozmezí hodnot 7,5 až 8,5.

Použitím 0,2 hmot. dílu benzotriazolu jako účinného a stálého inhibitoru koroze na měď a mosaz umožňuje inhibovat glykolovou nemrznoucí kapalinu sodných solí kyseliny tetraborité, benzoové a metakřemičité doplněnou dalším přírůstkem 0,1 hmot. dílu dusičnanu sodného a 0,15 hmot. dílu dusitanu sodného - tedy kombinací inhibitorů, které jsou účinné na ostatní kovy, ale byly by jinak příliš agresivní vůči mědi i mosazi.

Vynikající výsledky pro novou kombinaci jsou závislé na přírůstku 0,1 hmot. dílu dusičnanu sodného na úkor snížení obsahu dusitanu sodného na 0,15 hmot. dílu, přičemž musí být zachován hmotnostní poměr přírůstku obou těchto solí. Snížení pěnivosti stabilní nemrznoucí kapaliny se dosahuje ještě přírůstkem odpěňovačů - polydimetylsiloxanu ve velmi malém množství.

Místo sodných solí lze použít solí jiných alkalických kovů nebo solí amonných. Etylen-glykol, zařazovaný z hlediska humánní hygieny mezi ostatní jedy je možno též nahradit propy-lenglykolem, který je zdravotně přípustný.

Nepřemíavá kapalina k přenosu tepla podle vynálezu má nízkou teplotu tuhnutí, ale především oproti dosud používaným přípravkům má zvýšenou stabilitu. Na základě korozních zkoušek podle ASTM D 1384 a ČSN 66 8910 nemrznoucí kapalina připravená podle vynálezu vykazuje korozní úbytek na hliník, užívaný ke konstrukci chladičů automobilů, snížený na 0,01 g/m² den při současně vyhovujících testech korozních úbytků předepsaných pro litinu, ocel, alumin, měkkou pájku, mosaz a měď. Postupem podle vynálezu připravená koncentrovaná, stabilní, neohebná, nemrznoucí kapalina po obvyklém zředění vodou je určena k přenosu tepla v chladičích systémech spalovacích motorů, především automobilů s hliníkovými chladiči a její životnost je delší jak 2 roky.

P ř í k l a d

Kapalina k přenosu tepla podle vynálezu obsahovala :

- 0,02 kg sodné soli polymeru akrylových kyselin s molekulovou hmotností 15 000 s minimálním obsahem 30 hmot. dílů kyseliny akrylové C_2H_3COOH
- 1 kg tetraboritanu sodného $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$
- 1 kg benzoanu sodného C_6H_5COONa
- 0,15 kg dusitanu sodného $NaNO_2$
- 0,1 kg dusičnanu sodného $NaNO_3$
- 0,2 kg benzotriazolu $C_6H_5N_3$
- 0,01 kg polydimetylsiloxanu

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Nepěňivá kapalina na bázi 1,2-ethandiolu nebo 1,2-propandiolu a vody k přenosu tepla vyznačená tím, že obsahuje 0,015 až 0,025 hmot. dílů stabilizátorů vybraných ze skupin, kterou tvoří amonné soli polymeru akrylových kyselin o molekulové hmotnosti 10 000 až 20 000 anebo jejich soli s alkalickými kovy, dále 0,05 až 0,15 hmot. dílu dusičnanu sodného, 0,10 až 0,20 hmot. dílu dusitanu sodného, 0,15 až 0,25 hmot. dílu benztriazolu, 0,5 až 1,5 hmot. dílu benzoanu sodného, 1 až 3 hmot. díly tetraboritanu sodného, 0,5 až 1,5 hmot. dílu vody, 0,005 až 0,015 hmot. dílu polydimetylsiloxanu a do 100 hmot. dílů 1,2-ethandiolu nebo 1,2-propandiolu s 0,05 až 0,15 hmot. dílu pentahydrátu nebo nonahydrátu metakřemičitanu sodného.

2. Nepěňivá kapalina podle bodu 1 vyznačená tím, že jako sůl polymeru akrylových kyselin s alkalickým kovem obsahuje sodnou sůl.