

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97114020.0

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1072252C

[22] 申请日 1997. 6. 26  
 [21] 申请号 97114020.0  
 [30] 优先权  
     [32] 1996. 6. 27 [33] DE [31] 19625692.5  
 [73] 专利权人 巴斯福股份公司  
     地址 联邦德国路德维希港  
 [72] 发明人 L·梅萨洛斯 H·施里姆普夫  
             K·普菲茨纳  
 审查员 那 英

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
                     务所  
             代理人 李 勇

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 无硅酸盐、硼酸盐和硝酸盐的防冻浓缩物  
以及含这些浓缩物的冷却剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及基于烷二醇或其衍生物的新型无硅酸盐、硼酸盐和硝酸盐的防冻浓缩物,该浓缩物主要包含羧酸盐与烃基三唑和/或烃基噻唑的抑制剂的组合。这些防冻浓缩物完全没有作为腐蚀抑制剂的任何无机酸盐。本发明也涉及包含这些防冻浓缩物的备用含水冷却剂组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

---

1.一种无硅酸盐、硼酸盐和硝酸盐的防冻浓缩物，该浓缩物基于烷二醇或其衍生物，并包含：

(a) 基于浓缩物总量计算，0.05-10%（重量）的两种以碱金属盐、铵盐或取代铵盐形式存在的 3-16 个碳原子的一元羧酸的混合物，第一种酸是脂肪族一元羧酸，且第二种酸是选自邻、间或对羟基苯甲酸和邻、间和对（羟甲基）苯甲酸的芳香族一元羧酸，和

(b) 基于浓缩物总量计算，0.01-3%（重量）的至少一种烃基三唑和/或烃基噻唑。

2.权利要求 1 所述的浓缩物，该浓缩物不含其它无机酸盐。

3.权利要求 1 所述的浓缩物，该浓缩物还包含基于浓缩物总量计算至多 2%（重量）的至少一种季铵化咪唑。

4.权利要求 1 所述的浓缩物，该浓缩物还包含基于浓缩物总量计算至多 2%（重量）的至少一种可溶性有机酸镁盐。

5.权利要求 1 所述的浓缩物，该浓缩物还包含基于浓缩物总量计算至多 1%（重量）的基于选自聚丙烯酸、聚马来酸、丙烯酸-马来酸共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基咪唑、乙烯基吡咯烷酮-乙烯基咪唑共聚物和不饱和羧酸与烯烃的共聚物的硬水稳定剂。

6.权利要求 1 所述的浓缩物，其 pH 为 7-10。

7.权利要求 1 所述的浓缩物，该浓缩物基于乙二醇或包含至少 95%（重量）乙二醇的烷二醇混合物。

8.一种凝固点降低了的备用含水冷却剂组合物，该组合物包含水和 10-90%（重量）的权利要求 1 所述的浓缩物。

# 说明书

## 无硅酸盐、硼酸盐和硝酸盐的防冻浓缩物以及 含这些浓缩物的冷却剂组合物

本发明涉及基于烷二醇或其衍生物的新型无硅酸盐、硼酸盐和硝酸盐的防冻浓缩物，它包含主要由羧酸盐与烃基三唑和/或烃基噻唑组成的抑制剂的组合。本发明也涉及包含这些防冻浓缩物的含水冷却剂组合物。

内燃机冷却回路中使用的防冻组合物（例如在汽车中使用的）一般包含烷二醇（特别是乙二醇或丙二醇）作为主要组分。在冷却系统中使用时，它们要用水稀释并要提供不仅是防冰冻的保护作用，而且也要提供好的散热作用。然而，烷二醇/水混合物在内燃机工作温度下是高腐蚀性的，因此必须适当地保护冷却系统中存在的各种金属和它们的合金不受各种腐蚀，例如点腐蚀、裂隙腐蚀、侵蚀或空穴腐蚀。从现有技术知道，在这种冷却系统中用作腐蚀抑制剂的已有许许多多的化学品。

就传热面积上的温度应力、压力、流率和材料的选择而言，如今的现代内燃机对冷却剂的防腐能力要求要比目前能达到的大得多。除了已知的材料诸如铜、黄铜、软焊条、钢和灰铸铁外，铝的合金的使用也在不断增加，因而最近的专利文献包括了更多的早已知道的活性物质的特定组合的叙述，宣称均有特定的防腐作用。

例如，EP - 了 229 440 (1) 叙述了脂肪族  $C_3 - C_{16}$  一元酸盐、 $C_5 - C_{16}$  二元酸盐和烃基三唑的组合作为有效的抑制剂配方用于醇型凝固点降低剂中以保护铝合金不受点腐蚀，另外推荐同时使用其它的常规抑制剂，诸如碱金属的硼酸盐、硅酸盐、苯甲酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、钼酸盐和/或氢化吡唑。

EP - A308 037 (2) 公开了特别是保护汽车散热器的防冻组合物，该组合物包含水溶性的液体醇型凝固点降低剂、脂肪族  $C_6 - C_{12}$  一元酸盐、碱金属硼酸盐和烃基三唑的组合，这种组合物能保护金属特别是不受点蚀，如由电化学测量所证实。在此文献中也可以采用另外的常规抑

制剂，诸如碱金属的苯甲酸盐、硅酸盐、硝酸盐和钼酸盐。

GB - B 1004 259 (3) 公开了烃基三唑（如苯并三唑）与二元羧酸（如癸二酸）的组合，例如以胺盐的形式作为腐蚀抑制剂。文献也推荐同时使用另外的无机抑制剂，诸如硼砂。

EP - A 035 834 (4) 公开了一种腐蚀抑制剂混合物，它包含三唑、碱金属硼酸盐、碱金属苯甲酸盐、碱金属硅酸盐和碱金属 C<sub>7</sub> - C<sub>13</sub> 二元羧酸盐。

US - A 4 587 028 (5) 公开了一种包含作为腐蚀抑制剂的碱金属苯甲酸盐、碱金属硝酸盐和碱金属 C<sub>8</sub> - C<sub>12</sub> 二元羧酸盐的无硅酸盐的防冻组合物。

EP - B 251 480 (6) 叙述了一种防冻浓缩物，它的防腐抑制剂是烷基苯甲酸或其盐、脂族 C<sub>8</sub> - C<sub>12</sub> 一元酸或其盐和烃基三唑。也推荐同时使用诸如碱金属的硼酸盐、硅酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐或钼酸盐的其它抑制剂。

EP - A 369 100 (7) 叙述了用于包含乙二醇和二甘醇 (90: 10) 作为醇型凝固点降低剂的冷却剂组合物中的腐蚀抑制剂，它为癸二酸、十二烷二酸和甲苯三唑的混合物。

已知硼酸盐在热表面作用下对铝的腐蚀保护作用有很不利的影响，如果有硅酸盐存在，此不利影响不会发生。因此在最佳条件下，硼酸盐与硅酸盐是处于平衡比率的。如果硅酸盐/硼酸盐的比率太低，则整个混合物抑制腐蚀的作用受到损害。作为不溶性硅酸盐变体沉淀的结果（例如不足的硅酸盐稳定作用，导致可溶性硅酸盐的量降低），在使用过程中也可产生原存在于冷却剂配方中的硅酸盐量不足的缺陷。

因此，本发明的一个目的是提供冷却剂组合物的抑制剂体系，它有效但不含此类敏感的无机抑制剂物质，即不含无机酸盐，特别是无碱金属硼酸盐和碱金属硅酸盐，而且它提供对制造发动机所用的所有金属的适宜的抗腐蚀保护，特别是处于高热表面应力下的铝。

现已发现，这一目的通过使用基于烷二醇或其衍生物的无硅酸盐、硼酸盐和硝酸盐的防冻浓缩物达到，它包含：

(a) 0.05-10 重量%、优选 0.1-5 重量% (基于浓缩物总量计算) 的至少一种碱金属盐、铵盐或取代的铵盐形式的 3-16 个碳原子的羧酸,

(b) 0.01-3 重量%、优选 0.05-1 重量% (基于浓缩物总量计算) 的至少一种烃基三唑和/或烃基噻唑, 特别是苯并三唑和/或甲苯三唑。

在一优选的具体实施方案中, 本发明防冻浓缩物完全没有作为有效腐蚀抑制剂的任何无机酸盐, 特别是它们不含碱金属磷酸盐、碱金属钼酸盐和碱金属亚硝酸盐。

在又一优选的具体实施方案中, 组分(a)是至少两种羧酸的混合物。如果混合物包含例如两种羧酸, 则其重量比通常为 1: 99 至 99: 1, 特别是 3: 97 至 97: 3。

特别优选(a)是两种二元羧酸的混合物, 特别是两种脂肪族二元羧酸的混合物。

也特别优选(a)是两种一元羧酸的混合物, 特别是一种脂肪族一元羧酸和一种芳香族一元羧酸的混合物。

也特别优选(a)是一元羧酸和二元羧酸的混合物, 特别是一种有支链的脂肪族一元羧酸和一种脂肪族二元羧酸的混合物。

特别适合的二元羧酸是 4-16 个碳原子、特别是 8-12 个碳原子的二元羧酸, 例如辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、二环戊二烯基二酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸。

特别适合的直链和支链脂肪族一元羧酸是 5-12 个碳原子的一元羧酸, 例如戊酸、己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、2-乙基己酸和异壬酸。

特别适合的芳族一元羧酸是 7-16 个碳原子的, 特别是苯甲酸、侧链是 1-8 个碳原子的烷基苯甲酯, 例如邻-、间-或对-甲基苯甲酸, 和羟基芳族一元羧酸, 例如邻-、间-或对-羟基苯甲酸和邻-、间-或对-羟甲基苯甲酸。

这些羧酸是以它们的碱金属盐、特别是钠盐或钾盐的形式存在的, 或以铵盐或取代铵盐(胺盐)的形式存在, 例如与三烷基胺或三烷醇胺形成的盐。

本发明中可使用的羧酸一般不含除羧基外的官能基，也许有羟基。这些羧酸最多可包含醚氧原子和/或羰基官能基，但它们不能包含卤素或诸如硝基或氨基之类的含氮官能基。

本发明的无硅酸盐、硼酸盐和硝酸盐的防冻浓缩物可包含另外的腐蚀抑制剂，其量至多可为浓缩物总量的 2%（重量），特别是 0.001-1%（重量），这些抑制剂包括至少一种季铵化咪唑，这种季铵化咪唑叙述于 DE - A 196 05 509 中，其实例是用苄基氯、苄基溴、甲基氯、甲基溴、乙基氯、乙基溴、硫酸二乙酯或特别是硫酸二甲酯季铵化的 1 - 甲基咪唑、1 - 乙基咪唑、1 - ( $\beta$  - 羟乙基) 咪唑、1, 2 - 二甲基咪唑、1 - 苄基咪唑、苄并咪唑和特别是 N - 乙烷基咪唑。

本发明的无硅酸盐、硼酸盐和硝酸盐的防冻浓缩物还可进一步包含另外的腐蚀抑制剂，其量至多可为浓缩物总量的 2%（重量），特别是 0.001 - 1%（重量），这些抑制剂包括至少一种可溶性有机酸镁盐，特别是羧酸镁盐。这种镁盐的实例是苯磺酸镁、甲磺酸镁、乙酸镁和丙酸镁。

除上述抑制剂组分外，例如也可以使用常规量的氯化吡啶。

总腐蚀抑制剂组分可占浓缩物总量的至多 15%（重量）、特别是至多 10%（重量），各组分的浓度至多为 10%（重量），特别是至多 5%（重量）。

再者，本发明的无硅酸盐、硝酸盐和硼酸盐的防冻浓缩物可另外包含至多 1%（重量）、特别是 0.01-0.5%（重量）（基于浓缩物总量计算）的基于聚丙烯酸、聚马来酸、丙烯酸 - 马来酸共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基咪唑、乙烯基吡咯烷酮 - 乙烯基咪唑共聚物和/或不饱和羧酸与烯烃的共聚物的硬水稳定剂。

本发明的无硅酸盐、硼酸盐和硝酸盐的防冻浓缩物的 pH 通常是 7 - 10、优选 7.5-9.5，特别是 8.0-9.0。所要求的 pH 一般是在配方中加入碱金属氢氧化物、氨或胺达到的，固体氢氧化钠和氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化钾水溶液特别适合于此目的。

脂肪族或芳香族一元羧酸和/或二元羧酸最有利地是以已成为其相应的碱金属盐的形式加入，以自动达到要求的 pH 范围，但也可以加入游

离羧酸，然后用碱金属氢氧化物、氨或胺去中和它们，并达到所要求的 pH 范围。

适合作为本发明防冻浓缩物的主要成分（一般至少为 80 %（重量），特别是至少 90 %（重量））液体醇型凝固点降低剂的是烷二醇或它们的衍生物，特别是丙二醇，更特别的是乙二醇。但高级二醇和二醇的醚也是适合的，其示例是二甘醇、二丙二醇和二醇的单醚，诸如乙二醇、丙二醇、二甘醇和二丙二醇的甲基醚、乙基醚、丙基醚和丁基醚。也可以使用这些二醇和二醇醚的混合物。优选单独使用乙二醇或烷二醇混合物，即乙二醇、丙二醇、高级二醇和/或二醇醚的混合物，其中包含至少 95 %（重量）的乙二醇。

本发明也涉及凝固点降低了的备用含水冷却剂组合物，特别是汽车工业保护散热器的冷却剂组合物，该组合物包含水和 10 - 90 %（重量），优选 20 - 60 %（重量）的本发明无硅酸盐、硼酸盐和硝酸盐的防冻浓缩物。

#### 实施例

本发明现参照本发明实施例 A、B、D 和比较例 C 进行说明。表 1 所示为乙二醇中的说明性抑制剂混合物的组成。这些防冻浓缩物用水稀释并进行常规的腐蚀试验。C 是市售先有技术防冻剂，除含苯甲酸盐和甲苯三唑外，还含相当量的无机抑制剂组分。

实施例 A - D 组合物的防冻浓缩物的抗腐蚀保护能力是用 ASTM D4340 腐蚀试验和 MTU（德国发动机与涡轮机协会）热腐蚀试验进行测试的。

表 1 - 防冻浓缩物的组成（重量 %）

组分	实施例 C	实施例 A	实施例 B	实施例 D
甲苯三唑	0.105	0.20	0.20	0.20
苯甲酸钠	3.390	-	-	-
硼砂	1.094	-	-	-
硝酸钠	0.380	-	-	-
亚硝酸钠	0.540	-	-	-

水玻璃(36%(重量))	0.123	-	-	-
水	1.210	-	-	-
常规硬水稳定剂 (20%(重量), 于水中)	0.413	-	-	-
己二酸钠	-	0.65	-	-
癸二酸钠	-	3.65	-	1.70
2-乙基己酸钠	-	-	4.11	-
异壬酸钠	-	-	-	3.42
单乙二醇	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100

表 2 所示结果证明, 对铝有极好的保护性。本发明组合物 A 和 B 在 ASTM D4340 试验中的重量增加表示稳定保护层的形成, 而配方 C 特别显示了在试验条件下有显著的重量损失, 即, 使材料消失。在更严格的 MTU 热腐蚀试验条件下, 配方 C 显现了重大缺陷, 而本发明产品 A、B 和 D 显示了显著的较好保护作用, 即材料消失较少。

表 2 - 试验结果

腐蚀试验	实施例 C	实施例 A	实施例 B	实施例 D
按 ASTM D 4340 在铸铝上的静态热表面试验	重量变化 (毫克/厘米 <sup>2</sup> ·周)			
	-6.53	+0.07	+0.14	-0.71
按 MTU 热腐蚀试验在铸铝上的动态热表面试验	重量变化 (毫克/相同重量样品)			
	- 214.8	-16.5	-23.5	-52.8