

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510084559.8

[51] Int. Cl.

C09K 5/00 (2006.01)

C09K 5/20 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 2 月 15 日

[11] 公开号 CN 1733862A

[22] 申请日 2005.7.27

[21] 申请号 200510084559.8

[30] 优先权

[32] 2004.8.12 [33] DE [31] 102004039149.1

[71] 申请人 科莱恩有限公司

地址 德国美因河畔法兰克福

[72] 发明人 M·哈夫纳 A·斯坦克维克

[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 刘明海

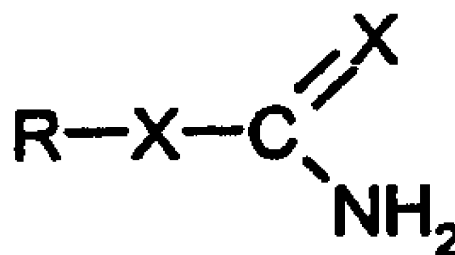
权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

具有改善的腐蚀性能的基于有机酸和氨基甲酸酯的无硅酸盐冷却液

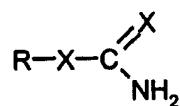
[57] 摘要

本发明涉及一种冷却剂或防冻剂浓缩物，其含有：a) 0.05 - 5wt% 的一种或多种右式的氨基甲酸酯或其铵盐，其中 X 是 O 或 S，R 是 C₁ - C₈ - 烷基或 C₆ - C₁₈ - 芳基，b) 0.05 - 4wt% 的三元羧酸和/或三嗪三亚氨基羧酸，c) 0.05 - 8wt% 的含 4 - 16 个碳原子的一元和/或二元羧酸，其为碱金属盐或铵盐形式，d) 0.01 - 2wt% 的烃 - 三唑或烃 - 噻唑，e) 0.01 - 2wt% 的水溶性碱金属盐和/或碱土金属盐和 f) 80 - 99wt% 的亚烷基二醇、聚二醇或丙三醇。



1、 一种冷却剂或防冻剂浓缩物，其含有：

a) 0.05-5wt % 的一种或多种下式的氨基甲酸酯或其铵盐，



其中

X 是 O 或 S，

R 是 C₁-C₈-烷基或 C₆-C₁₈-芳基，

b) 0.05-4wt % 的三元羧酸和/或三嗪三亚氨基羧酸，

c) 0.05-8wt % 的含 4-16 个碳原子的一元和/或二元羧酸，其为碱金属盐或铵盐形式，

d) 0.01-2wt % 的烃-三唑或烃-噻唑，

e) 0.01-2wt % 的水溶性碱金属盐和/或碱土金属盐和

f) 80-99wt % 的亚烷基二醇、聚二醇或丙三醇。

2、 权利要求 1 的组合物，其中含有最多至 4wt % 的选自碱金属亚硝酸盐、胺、碱金属磷酸盐、碱金属胂酸盐、碱金属硼酸盐和碱金属钼酸盐的化合物，作为组分 h)。

3、 权利要求 1 和/或 2 的组合物，其中另外含有最多至 6wt % 的水。

4、 权利要求 1-3 中一项或多项的组合物，其中另外含有最多至 6wt % 的水。

5、 一种混合物，其由 5-90wt % 的权利要求 1 的组合物和 10-95wt % 的水组成。

具有改善的腐蚀性能的基于有机酸 和氨基甲酸酯的无硅酸盐冷却液

本发明涉及基于二醇、聚二醇或丙三醇的无硅酸盐的新型冷却液。除了其它添加剂之外，它们主要包含有机酸和用于保护黑色金属及轻金属或轻金属合金的新型活性抑制剂。

冷却液的使用，例如在用于冷热交换的技术系统中或在现代机动车发动机中非常成问题。由于在那里占优势地位的高加热面负荷和冷却介质的高流速，对冷却液提出最高的防止所有可想象类型的腐蚀的要求。在冷却液的开发方面，由于使用金属诸如铝、铁或钢、铸铁(灰口铸铁)、铜、黄铜、铅、锡、锌及其合金(如软焊料)，所以也必须考虑目前常用的混合构造。

由于含硼酸盐的传热液体对铝及其合金具有差的腐蚀特性，所以正逐渐地将其废弃。为了达到冷却液的必要的储备碱度，不得已而采用有机酸技术(所谓 OAT 液，有机酸技术)。OAT 液通常也不含硅酸盐。而含有少量硅酸盐的“混杂 OAT 液”是个例外。在汽车领域中，OAT 液容许延长的更换间隔时间或所谓的填充寿命。然而，由于缺少硅酸盐，残留的轻金属保护作用也时常太不足，或在极端情况下，完全没有。

特别在 EP-A-0 816 467 和 DE 199 30 682 A1 中，描述了无硅酸盐的冷却剂配方。后者公开了所述冷却剂的防腐蚀性能的改进，其中使用三嗪三亚氨基羧酸和其它添加剂。

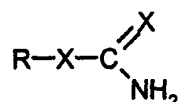
DE 102 35 390 A1 描述了用于保护轻金属冷却循环，特别是含镁和铝的循环的防冻剂浓缩物。这里，通过磺化的或硫酸化的聚二醇和/或相应的氨基甲酸酯及其它添加剂的合适组合，从而实现腐蚀保护。

本发明的一个目的是，改善现有的无硅酸盐的传热液体的轻金属腐蚀保护。

令人惊奇地, 现已发现正是氨基甲酸酯与一元、二元和三元羧酸以及还与三嗪三亚氨基羧酸的组合提供了对轻金属及黑色金属的优异腐蚀保护。这特别适用于当在这些金属上存在高热负荷时, 例如在汽车发动机中就是这样的情况。

因此, 本发明提供冷却剂或防冻剂浓缩物, 其含有:

- a) 0.05-5wt % 的一种或多种下式的氨基甲酸酯或其铵盐,



其中

X 是 O 或 S,

R 是 C_1 - C_8 -烷基或 C_6 - C_{18} -芳基,

- b) 0.05-4wt % 的三元羧酸和/或三嗪三亚氨基羧酸,
c) 0.05-8wt % 的含 4-16 个碳原子的一元和/或二元羧酸, 其为碱金属盐或铵盐形式,
d) 0.01-2wt % 的炔-三唑或炔-噻唑,
e) 0.01-2wt % 的水溶性碱金属盐和/或碱土金属盐和
f) 80-99wt % 的亚烷基二醇、聚二醇或丙三醇。

本发明进一步提供含水的冷却剂组合物, 其除了含有 5-90wt %、优选 5-80wt % 的根据本发明的上述组合物之外, 还含有 10-95wt %, 优选 20-95wt % 的水。

本发明进一步提供一种根据本发明的上述组合物作为冷却剂的用途。

组分 a) 优选以 0.08-2wt % 的量存在。合适的氨基甲酸酯的例子是氨基甲酸甲酯、氨基甲酸苄酯、氨基甲酸铵和二甲基氨基甲酸二甲基铵。在本发明特别优选的实施方式中, 使用氨基甲酸甲酯。

组分 b) 包含具有脂族或芳族结构的三元羧酸和三嗪三亚氨基羧酸, 其优选以 0.1-2wt % 的浓度。特别优选的这类化合物是 6, 6', 6''-(1, 3, 5-三嗪-2, 4, 6-三基三亚氨基)三己酸、2-羟基-1, 2, 3-丙烷三羧酸(柠檬酸)和苯-1, 3, 5-三羧酸。组分 b) 的酸可作为碱金属

盐或铵盐形式存在。三元羧酸也可作为具有任何希望比例的混合物包含于防冻剂中。优选地，根据本发明的组合物含有 0.1-4.5wt%，特别地 0.5-4wt% 的组分 b)。

支链和/或直链、脂族和/或芳族的一元和二元羧酸适宜作为组分 c)。这样的一元羧酸的例子是戊酸、己酸、庚酸、2-乙基己酸、壬酸、异壬酸、癸酸、十一烷酸和十二烷酸。优选地，苯甲酸、4-叔丁基苯甲酸或 4-甲氧基丁基苯甲酸适宜作为芳族的一元羧酸。二元羧酸的例子特别是具有 4-12 个碳原子的那些，诸如辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸，还有邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。此外，所述的羧酸也可包含其它官能团。这些官能团特别包括醚、羟基和羰基。在每种情况下，这些羧酸以其碱金属盐或以其相应铵盐的形式存在于根据本发明的冷却剂中。一元和二元羧酸也可作为具有任何希望比例的混合物包含于防冻剂中。优选地，根据本发明的组合物含有 0.1-4.5wt%，特别地 0.5-4wt% 的组分 c)。

优选地，烃-三唑诸如甲苯基三唑、苯并三唑适宜作为组分 d)，而且合适的咪唑、噻唑或嘧啶也适宜作为组分 d)。优选地，根据本发明的组合物含有 0.05-1wt% 的烃-三唑或烃-噻唑。

组分 e) 用作辅助抑制剂并优选地包含水溶性镁或钾盐，其例如作为硝酸盐形式使用。通常地，以 0.05-1wt%，特别优选地 0.1-0.5wt% 的浓度使用组分 e)。

除了单乙二醇和 1,2-丙二醇以外，合适的聚二醇或丙三醇或其混合物也适合作为组分 f)。而单乙二醇和 1,2-丙二醇是优选的。

在进一步优选的实施方式中，组分 a)-f) 共计 100wt%。

在特定情况下，水(组分 g)用作特定添加剂的增溶剂，并且根据本发明的组合物可任选地含有最多至 6wt% 的水。

根据本发明的冷却液也可任选地含有最多至 4wt% 的选自碱金属亚硝酸盐、胺、碱金属磷酸盐、碱金属膦酸盐、碱金属硼酸盐和碱金属钼酸盐的化合物，作为组分 h)。

根据本发明的冷却液也可任选地含有最多至 1wt% 的合适的硬水

稳定剂和/或其它合适的添加剂。

上述组合物在汽车冷却循环中的用途，或作为抑制腐蚀的防冻剂在工业用热冷循环，尤其是在含轻金属或其合金的那些循环中的用途，是特别优选的。

优选地，防冻剂浓缩物的 pH 值在水稀释 (1:2) 下为 5-12，特别地为 7.5-9.5。

根据本发明的冷却液包含作为浓缩物的占优势比例的亚烷基二醇，以及合适的聚二醇或丙三醇。为了在冷却循环中应用，通常将相应的冷却剂用水稀释。这里，用水稀释是为了确保最适宜地移除热。在特别的实施方式中 - 作为水溶性腐蚀保护浓缩物 (所谓的“化学制剂 (Chemical)”) - 进行用水不成比例的稀释。

这种新型流体的潜在应用领域是，用于冷热交换的技术系统，诸如冷藏柜、空调系统、恒温槽、加热系统、热泵、太阳能装置，和用于汽车工业的防冻剂或腐蚀保护剂浓缩物，而且还包括用于金属加工的含水冷却剂。

实施例

列于表 1 中的金属烧蚀值，是通过在传热条件下所谓的热腐蚀试验或根据 ASTM D 1384 的腐蚀试验获得的。有关热腐蚀的条件为：95℃，超压 1.5 巴，测试持续时间 47 小时，流速 210 升/小时，加热面负荷 78 瓦/平方厘米。根据 ASTM D 1384 的标准条件是：88℃，测试持续时间 336 小时，通入 6 升空气/小时。

无亚硝酸盐、无胺和无磷酸盐的冷却剂 (参见表 1，实施例 1-4) 都各自是在软化水 (热腐蚀试验) 或在 ASTM 水 (根据 ASTM D 1384) 中，在欠浓缩 (20 体积%) 的情况下进行的。

在所有实施例中，溶液的 pH 值统一调节至 pH 8.5 (在软化水中 1:2)。

表 1:

示例性浓缩物配方的金属烧蚀值, 根据热腐蚀或 ASTM D 1384 测定

组分 [wt%]	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
单乙二醇	余量至 100	余量至 100	余量至 100	余量至 100
甲苯基三唑	0.05	0.05	0.05	0.05
硝酸钠	0.10	0.10	0.10	0.10
2-乙基己酸钠盐	0.92	0.92	0.92	0.92
癸二酸钠盐	0.37	0.37	0.37	0.37
Irgacor®L 190 plus*钠盐		0.17	0.17	
氨基甲酸甲酯			0.15	0.15
铝 (AlSi ₁₀ Mg wa)	热腐蚀试验后的腐蚀速率或重量变化 [mg/板]			
在 AlSi ₁₀ Mg 板清洗**后的重量变化 [mg/板]	-171	-25	-31	-116
	腐蚀速率或重量变化 [g/m ²]; ASTM D 1384 试验			
铜 (纯的)	-0.7	-0.7	-0.7	-0.9
软焊料 (WL 30)	-2.6	-3.4	-3.0	-2.8
黄铜 (MS 63)	-0.7	-0.8	-1.1	-2.6
钢 (CK 22)	-6.9	±0	-0.9	-0.1
灰口铸铁 (GG 25)	-72	±0	-0.5	-61
铸铝 (AlSi ₆ Cu ₃)	-27	-33	-12	-11

* “Irgacor®L 190 plus” 含有 6,6',6''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三亚氨基)三己酸

**清洗方法: 用 56% 硝酸酸洗 (10 分钟), 水, 刷

实施例 1 显示了常规配制的防冻剂，其包含了以通常浓度的常用成分并具有平均的腐蚀抑制作用。从实施例 2 与实施例 1 的比较中，可以清楚地看到所用的三嗪三亚氨基羧酸对黑色金属是一种优异的腐蚀抑制剂。在对黑色金属的 ASTM 腐蚀试验中，该冷却剂配方明显地超过了实施例 1 的效力；在热腐蚀试验中的金属烧蚀同样也有显著的改善。然而，在 ASTM 测试中，对铸铝的抑制仍不够充分。

通过加入氨基甲酸甲酯(实施例 3)，也决定性地改善了在 ASTM 腐蚀试验中的铝合金的腐蚀行为。

从实施例 3 与实施例 4 的比较中，可以清楚地看到氨基甲酸甲酯与羧酸的组合引发了协同效应，其在作用上明显超过了单独组分。在对两个实施例配方的热腐蚀试验的结果的比较中，这种效果表现得最明显。

因此，适宜定向配制的防冻剂配方能够显著地改善常用配方在热腐蚀试验和 ASTM 腐蚀试验中的腐蚀速率。