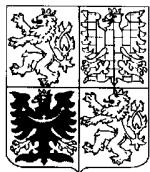


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.10.1998**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.10.1997**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19745461**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.02.2001**
(Věstník č. 2/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/EP98/06367**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/19418**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1366

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 09 K 5/00
C 23 F 11/12
C 23 F 11/14
C 23 F 11/167

(71) Přihlašovatel:

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;

(72) Původce:

Brinck Carmen, Möser, DE;
Dühring Egon, Irxleben, DE;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Chladicí kapalina k chlazení součástí s obsahem
hořčíku**

(57) Anotace:

Chladicí kapalina obsahuje a) 0,005 až 0,5 % hmotn. tolyltriazolu, b) 0,005 až 0,5 % hmotn. benzotriazolu, c) 0,005 až 10 % hmotn. alespoň jednoho inhibitoru koroze ze skupiny alifatických karboxylových kyselin s rozvětveným řetězcem o 6 až 11 atomech uhlíku a alkanolaminofosfátů, d) 7 až 99, 985 % hmotn. ve vodě rozpustného kapalného alkoholu s teplotou varu za atmosférického tlaku vyšší než 100 °C, přičemž zbytek do 100 % tvoří voda, zásady a/nebo další účinné látky. Použití kapaliny je k chlazení stavebních prvků, vyrobených z hořčíku a/nebo ze slitin hořčíku.

Použití Chladicí kapaliny⁹ k chlazení součástí s obsahem hořčíku

Oblast techniky

Vynález se týká chladicí kapaliny na bazi alkoholu. Tuto kapalinu je možno použít v chladicích systémech pro klimatizaci, ve výměnících tepla a zejména v chladicích systémech pro spalovací motory. Chladicí kapalina je zvláště určena pro chlazení prvků, zvláště částí spalovacích motorů, obsahujících hořčík a/nebo slitiny hořčíku.

Dosavadní stav techniky

Chladicí systémy obecně a zvláště chladicí systémy pro spalovací motory, např. pro motory vozidel jsou vyrobeny z různých kovů, jako jsou měď, mosaz, ocel, železná litina, hliník a také hořčík a slitiny těchto kovů. Dále je pro tyto součástky výhodné použít kovy, které je možno pájet, například cín. Při tomto složení materiálu však vznikají problémy s korozi, zvláště v chladicích systémech pro automobily, kde jsou chladicí systémy vystaveny vysokým teplotám, vysokému tlaku a značné rychlosti průtoku kapaliny. Koroze zkracuje životnost chladicích systémů a vede ke tvorbě nežádoucích usazenin a tím ke snížení účinnosti těchto systémů. Chladicí kapaliny, které jsou vhodné pro chladiče automobilů však musí mít nejen teplotu tuhnutí, která leží podstatně pod teplotou 0 °C, např. v rozmezí -20 až -30 °C, nýbrž také účinnost proti korozi, aby bylo možno touto kapalinou současně chránit systém před korozi.

Původně byly užívány v automobilovém průmyslu k těmto účelům především šedá litina nebo hliník. Pro motory, vyrobené z těchto materiálů jsou známy, jak bude dále uvedeno, vhodné chladicí kapaliny, které současně brání korozi.

Ke snížení bodu tuhnutí nebo mrznutí se obvykle užívají ve vodě rozpustné kapalně alkoholy, zvláště ethylenglykol. Kromě těchto alkoholových složek je možno do chladicí kapaliny zařadit ochranné prostředky proti korozi. Právě na tyto prostředky se v současné době klade důraz a bylo by zapotřebí užívat prostředky, které by byly účinné v nízké koncentraci a současně nebyly toxické a/nebo nezatěžovaly životní prostředí.

Jsou známa ochranná činidla pro chladicí systémy, užívané v motorech, vyrobených z litiny nebo hliníku. Tyto mrazuvzdorné kapaliny obsahují kromě alkoholové složky také ochranný systém proti korozi, založený na kombinaci určité skupiny karboxylových kyselin a triazolů. Účinnost tohoto systému je zvyšována dalšími přísadami pro ochranu proti korozi, jako jsou boritany, fosforečnany nebo křemičitany.

Podle EP-A-251 480 je např. možno použít koncentrát mrazuvzdorné kapaliny, současně chránící proti korozi, tento koncentrát obsahuje 90 až 99 % hmotnostních alkoholu, 0,1 až 5 % hmotnostních alkylbenzoové kyseliny nebo její soli, 0,1 až 5 % hmotnostních alifatické monokarboxylové kyseliny o 8 až 12 atomech uhlíku a 0,1 až 0,5 % hmotnostních triazolu.

Z EP-B-229 440 je znám koncentrát nemrznoucí směsi s ochranným činidlem na bázi alkoholu, který obsahuje 0,1 až 15 % hmotnostních alifatické monokarboxylové kyseliny o 5 až 16 atomech uhlíku, 0,1 až 15 % hmotnostních dikarboxylové kyseliny o 5 až 16 atomech uhlíku a 0,1 až 0,5 % hmotnostních triazolu, vztaženo na množství obsaženého kapalného alkoholu. Jako alkoholovou složku obsahuje uvedená směs s výhodou ethylenglykol, použitým triazolem je s výhodou benzotriazol nebo tolyltriazol. V DD-A-218 635 se navrhuje jako ochranný systém proti korozi pro chladicí kapaliny a

prostředky pro přenos tepla směs, která obsahuje 2-ethylhexanovou kyselinu, merkaptobenzthiazol a karboxymethylcelulózu, popř. deriváty těchto tří složek.

V DE-A-195 46 472 se navrhuje koncentrát mrazuvzdorné kapaliny s ochrannými látkami proti korozi, v němž ochranný systém proti korozi obsahuje 0,005 až 5 % hmotnostních alifatické karboxylové kyseliny s rozvětveným řetězcem o 6 až 11 atomech uhlíku a synergní kombinaci vždy 0,005 až 0,04 % hmotnostních tolyltriazolu a benzotriazolu.

Tyto prostředky s mrazuvzdornými vlastnostmi s obsahem ochranného činidla uspokojivě splňují při svém použití pro chlazení motorů z šedé litiny a ze slitin hliníku technické požadavky, které jsou na ně kladeny. V automobilovém průmyslu však v současné době dochází ke snaze snížit hmotnost spalovacích motorů tak, že se do materiálů pro výrobu těchto motorů přidává hořčík a/nebo slitiny hořčíku. Hořčík při tom může tvořit značný podíl materiálu. Pokusy prokázaly, že vzhledem ke zvýšené chemické reaktivitě těchto materiálů vyvolávají běžné mrazuvzdorné kapaliny s přísadou ochranného činidla, ředěné velkým množstvím vody korozi a nemohou splnit obvyklé technické požadavky. Vynález si proto klade za úkol navrhnout chladicí kapalinu, použitelnou pro spalovací motory na bázi hořčíku a/nebo slitin hořčíku, aniž by docházelo k nepřijatelnému poškození prvků těchto motorů korozi.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří použití chladicí kapaliny, obsahující

- a) 0,005 až 0,5 % hmotnostních tolyltriazolu,
- b) 0,005 až 0,5 % hmotnostních benzotriazolu,

- c) 0,005 až 10 % hmotnostních alespoň jednoho inhibitoru koroze ze skupiny alifatických karboxylových kyselin s rozvětveným řetězcem o 6 až 11 atomech uhlíku a alkanolaminfosfátů,
- d) 70 až 99,985 % hmotnostních ve vodě rozpustného kapalného alkoholu s teplotou varu za atmosférického tlaku vyšší než 100 °C, přičemž zbytek do 100 % tvoří voda, zásady a/nebo další účinné látky, k chlazení stavebních prvků, vyrobených z hořčíku a/nebo ze slitin hořčíku.

Pro výrobu spalovacích motorů obvykle nepadá v úvahu čistý hořčík, nýbrž slitiny hořčíku. Jako příklad takových slitin je možno uvést AS 21 a AZ 91.

Použití podle vynálezu se liší od použití podobných známých kapalin pro jiné materiály než hořčík a slitiny hořčíku tím, že chladicí kapalina se svrchu uvedenými složkami se užívá jako taková, tzn., že se neředí vodou. Podíl vody v chladicí kapalině při použití podle vynálezu je přitom maximálně 30 % hmotnostních a s výhodou je nižší. S výhodou obsahuje tato kapalina nejvýš 15 % hmotnostních vody. Kapalina pro použití podle vynálezu zvláště obsahuje méně než 5 % hmotnostních vody.

V případě, že se užije jako inhibitor koroze karboxylová kyselina, je možno obecně takové kyseliny použít jako takové nebo ve formě jejich aniontů. Rovnovážný stav kyselin při odštěpení protonu je možno nastavovat podle hodnoty pH kapaliny a podle konstanty příslušné kyseliny.

Kapalina pro použití podle vynálezu s výhodou obsahuje ve skupině c) 0,5 až 4 % hmotnostních alifatických karboxylových kyselin s rozvětveným řetězcem a 0,005 až 0,05 % hmotnostních tolyltriazolu a benzotriazolu. V případě, že se jako inhibitor koroze ve skupině c)

užije alkanolaminfosfát, pohybuje se koncentrace této látky s výhodou v rozmezí 0,1 až 10 % hmotnostních. V tomto případě se jako alkanolaminfosfát s výhodou užije trialkanolaminfosfát a zvláště triethanolaminfosfát.

Ve vodě rozpustný kapalný alkohol má mít za atmosférického tlaku teplotu varu vyšší než 100 a zvláště vyšší než 120 °C. Pod pojmem „kapalný“ se rozumí, že zvolený alkohol je kapalný jak v případě, že spalovací motor není v provozu, tak v případě, že chladicí agregát je v provozu. Jde tedy o teploty v rozmezí -35 až 110 °C. Kapalina může být použita v uzavřeném chladicím systému, v němž se vyskytuje při provozu chladicího agregátu tlak, který je podstatně vyšší než atmosférický tlak. Použitý alkohol tedy musí být kapalný za všech uvedených podmínek.

Ve vodě rozpustný kapalný alkohol se s výhodou volí ze skupiny alkylenglykoly, s výhodou monoethylenglykol, diethylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol a/nebo s vodou mísitelné monoethery těchto glykolů. S výhodou jde o monomethylether, monoethylether, monopropylether a monobuthylether uvedených glykolů. Zvláště výhodnými látkami jsou monoethylenglykol a/nebo propylenglykol.

V případě, že se jako ochranná složka c) proti korozi užije alifatická karboxylová kyselina s rozvětveným řetězcem, volí se tato kyselina s výhodou ze skupiny kyseliny 2-ethylhexanové, 2,2-dimethyloktanové a 3,5,5-trimethylhexanové nebo směsí těchto kyselin. Vzhledem ke snadné dostupnosti a dobrému ochrannému účinku proti korozi je zvláště výhodná kyselina 2-ethylhexanová.

Dále je výhodné, aby chladicí kapalina jako další účinnou látku navíc obsahovala 0,5 až 15 % hmotnostních alespoň jedné nasycené nebo nenasycené alifatické, aralifatické nebo aromatické, jednosytné

nebo vícesytné karboxylové kyseliny s přímým řetězcem o 4 až 20 atomech uhlíku. Tím dochází k podstatnému zlepšení ochranného účinku proti korozi. Spodní hranice počtu uhlíkových atomů jsou pro alifatické karboxylové kyseliny 4 atomy uhlíku. Aromatické karboxylové kyseliny musí obsahovat nejméně 7 atomů uhlíku. Z těchto navíc přiváděných karboxylových kyselin jde s výhodou o kyselinu sebakovou, kaprylovou, nonanovou, dekanovou, undekanovou, benzoovou, skořicovou, glukonovou nebo o směsi těchto kyselin. Zvláště výhodnými kyselinami jsou kyselina sebaková, kaprylová a skořicová. Kromě těchto kyselin může chladicí kapalina obsahovat vícesytné karboxylové kyseliny s vyjádřeným komplexotvorným účinkem, jde např. o kyselinu vinnou a zvláště citronovou.

Jako další účinnou složku, zlepšující ochranný účinek proti korozi, zejména u složek, obsahujících barevné kovy je možno použít merkaptobenzthiazol, který je možno přidávat do chladicí kapaliny v množství 0,0001 až 0,5, s výhodou 0,002 až 0,05 % hmotnostních. Účinnost merkaptobenzthiazolu se dále zesiluje současným použitím karboxymethylcelulózy. Je proto výhodné, aby chladicí kapalina obsahovala jako další účinnou látku ještě 0,0001 až 0,5, s výhodou 0,002 až 0,05 % hmotnostních karboxymethylcelulózy. Při tom mohou být merkaptobenzthiazol a karboxymethylcelulóza přidávány do chladicí kapaliny nezávisle. Podle DD 218 635 je však výhodné použít alifatické karboxylové kyseliny s rozvětveným řetězcem ze skupiny c), merkaptobenzthiazol a karboxymethylcelulózu jako předběžnou směs, připravenou při vyšší teplotě 50 až 65 °C tak, aby došlo k parciální reakci mezi těmito složkami. Tento předprodukt se s výhodou připravuje tak, že se jako předloha užije koncentrovaný alkalický vodný roztok karboxymethylcelulózy a k tomuto roztoku se za míchání při teplotě 50 až 65 °C přidá merkaptobenzthiazol, směs se nechá reagovat několik hodin a nakonec se přidá alifatická karboxylová kyselina s rozvětveným řetězcem. Při tom je hmotnostní podíl

karboxymethylcelulózy, merkaptobenzthiazolu a karboxylové kyseliny s rozvětveným řetězcem s výhodou v rozmezí 1:1:1 až 1:5:50. V případě, že má být množství alifatické karboxylové kyseliny s rozvětveným řetězcem vyšší, než odpovídá těmto poměrům, je možno kyselinu přidat navíc odděleně.

Chladicí kapalina může ještě obsahovat další známé inhibitory. Může jít o soli zinku nebo o molybdenát alkalického kovu nebo molybdenát amonný, tyto látky se užívají obvykle v množství 0,01 až 2 % hmotnostní. Je však nutno použít takový podíl vody v chladicí kapalině, aby se tyto složky rozpustily.

Chladicí kapalina pro použití podle vynálezu je s výhodou prostá dusitanů, boritanů a křemičitanů.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které však nemají sloužit k omezení rozsahu vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

V následující tabulce 1 jsou uvedeny příklady bezvodých chladicích kapalin pro použití podle vynálezu. Složení je uvedeno v % hmotnostních. Pojem „bezvodý“ znamená, že se do chladicí kapaliny nepřidává žádná voda. Není však vyloučeno, že chladicí kapalina obsahuje určitý malý podíl vody vzhledem k tomu, že monoethylenglykol, který je v kapalině obsažen, je hygroskopický.

Tabulka 1: Bezvodé chladicí kapaliny

Složení je uvedeno v % hmotnostních, zbytek do 100 %
tvoří monoethylenglykol

	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3
Benzotriazol	0,02	0,01	0,015
Tolyltriazol	0,02	0,01	0,01
Kys. 2-ethylhexanová	2,5	3,8	-
Kys. sebaková	1	-	-
Kys. kaprylová	-	1	-
Merkaptobenzthiazol	-	-	0,03
Karboxymethylcelulóza	0,0001	0,0002	-
Triethanolaminfosfát	-	-	2

Ochranný účinek proti korozi byl podroben zkouškám podle normy ASTM D 1384-70. Byly připraveny zkušební vzorky z kovů, které typicky padají v úvahu v chladicích systémech pro spalovací motory a tyto vzorky byly ponořeny na 336 hodin do chladicí kapaliny s ochranným činidlem proti korozi. Teplota roztoku byla udržována na 88 °C. Ochranné vlastnosti roztoků proti korozi byly vyhodnoceny na základě hmotnostních změn vzorků po uvedené době. Každý pokus byl prováděn ve trojím opakování a pro každý kov byla stanovena průměrná hodnota z těchto tří vzorků. Před počátkem pokusu byly vzorky naleštěny při použití mleté pemzy, vyleštěny kartáčem, opláchnuty vodou a nakonec acetonem, usušeny a zváženy. Po ukončení pokusu byly produkty koroze ze vzorků odstraněny okartáčováním a ponořením do roztoku kyseliny. Pak byly vzorky znovu opláchnuty, usušeny a zváženy. V následující tabulce 2 jsou uvedeny hmotnostní ztráty v g/m² pro různé kovy při použití různých roztoků a srovnávacích roztoků.

Jako zkušební roztoky byly použity roztoky podle příkladů 1 až 3, které byly navíc míseny s různým množstvím vody. V tabulce 2 jsou uvedena množství složek ve výsledných směsích v % hmotnostních. Dále byly užity následující kapaliny: bezvodá kapalina podle příkladu byla smísena s 10, 20 nebo 30 % hmotnostními vody, kapalina z příkladu 2 byla smísena s 10 % hmotnostními vody a kapalina z příkladu 3 byla smísena s 5 % hmotnostními vody. Ve srovnávacím příkladu byla kapalina podle příkladu 1 smísena s 50 % hmotnostními vody.

Sledování koroze na uváděných kovech prokázalo, že kromě hořčíku jako takového bylo možno dosáhnout v případě všech zkoumaných kapalin včetně srovnávacího roztoku uspokojivé ochrany proti korozi. V případě hořčíku jako takového bylo možno pozorovat přijatelnou ochranu proti korozi pouze v tom případě, že chladicí kapalina obsahovala nejvýš 30 % hmotnostních vody. Jak ukazují výsledky srovnávacího příkladu, dochází při 50 % hmotnostních vody v chladicí kapalině k velmi silné korozi hořčíkových částí, takže vyvíjí vyhloubení povrchu.

Tabulka 2: Ochranný účinek proti korozi podle ASTM-D 1384
(Ztráta hmotnosti v g/m^2)

	Příklady					Srovn. příklad
Kovy	90 % P1 10%vody	80 % P1 20%vody	70 % P1 30%vody	90 % P2 10%vody	95 % P3 5% vody	50 % P1 50%vody
Měď	0,2	1,1	0,6	0,3	1,4	0
Pájka	1,1	2,3	1,7	0,9	0,9	0,55
Mosaz	0,3	0,6	0,2	0,5	0,4	0
Ocel	0	0	0	0	0	0
Litina	0	0	0	0,1	0	0
AlSiCu	1,2	1,8	0,4	1,1	0	0
Mg (AS21)	0,4	2,3	2,9	0,6	0	29 hluboká koroze

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití ⁶chladič⁷í kapaliny, obsahující⁸
 - a) 0,005 až 0,5 % hmotnostních tolyltriazolu,
 - b) 0,005 až 0,5 % hmotnostních benzotriazolu,
 - c) 0,005 až 10 % hmotnostních alespoň jednoho inhibitoru koroze ze skupiny alifatických karboxylových kyselin s rozvětveným řetězcem o 6 až 11 atomech uhlíku a alkanolaminfosfátů,
 - d) 70 až 99,985 % hmotnostních ve vodě rozpustného kapalného alkoholu s teplotou varu za atmosférického tlaku vyšší než 100 °C, přičemž zbytek do 100 % tvoří voda, zásady a/nebo další účinné látky, k chlazení stavebních prvků, vyrobených z hořčíku a/nebo ze slitin hořčíku.
2. Použití podle nároku 1, při němž se jako ve vodě rozpustný kapalný alkohol užije alkylenglykol.
3. Použití podle nároku 2, při němž se ve vodě rozpustný kapalný alkohol volí ze skupiny monoethylenglykol, diethylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol a/nebo monomethylether, monoethylether, monopropylether a monobutylether uvedených glykolů.
4. Použití podle některého z nároků 1 až 3, při němž se inhibitor koroze volí ze skupiny kyseliny 2-ethylhexanové, 2,2-dimethyloktanové a 3,5,5-trimethylhexanové nebo ze směsí těchto kyselin.
5. Použití podle některého z nároků 1 až 3, při němž se jako inhibitor koroze užije triethanolaminfosfát.
6. Použití podle některého z nároků 1 až 5, při němž chladicí kapalina obsahuje jako další složku 0,5 až 15 % hmotnostních alespoň

jedné nasycené nebo nenasycené alifatické, aralifatické nebo aromatické jednosytné nebo vícesytné karboxylové kyseliny s přímým řetězcem o 4 až 20 atomech uhlíku.

7. Použití podle některého z nároků 1 až 6, při němž obsahuje chladicí kapalina jako další účinnou složku 0,0001 až 0,5 % hmotnostních merkaptobenzthiazolu.

8. Použití podle některého z nároků 1 až 7, při němž obsahuje chladicí kapalina jako další účinnou složku 0,0001 až 0,5 % hmotnostních karboxymethylcelulózy.

9. Použití podle některého z nároků 1 až 8, při němž je chladicí kapalina prostá dusitanů, boritanů a křemičitanů.

Zastupuje: