

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2011 (01.09.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/104341 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 5/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/052814

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2011 (25.02.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 002 341.8
25. Februar 2010 (25.02.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BEHR GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Mauser-
str. 3, 70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MAMBER, Oliver**
[DE/DE]; Lemberger Weg 2, 71706 Markgröningen (DE).
KOCH, Hans [DE/DE]; Schönblickstr. 10, 71254 Ditzin-
gen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

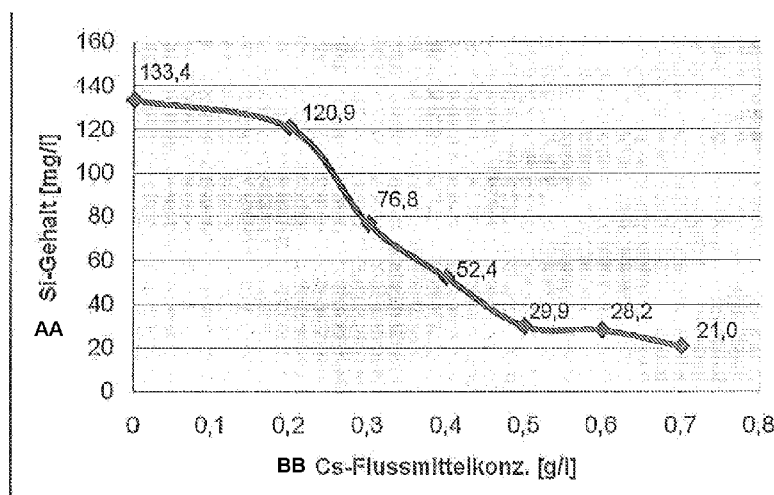
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: HEAT EXCHANGER AND COMPONENTS FOR MOTOR VEHICLE COOLING CIRCUITS

(54) Bezeichnung : WÄRMEÜBERTRAGER UND BAUTEILE FÜR KFZ-KÜHLKREISLÄUFE

Figur 1



AA Si content [mg/l]

BB Cs flux concentration [g/l]

Dabei wird die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung vor oder während des Betriebs des Kühlkreislaufts einmalig,
kontinuierlich oder in Intervallen an das Kühlmittel abgegeben.

(57) Abstract: The present invention re-
lates to a method for improving the acti-
on of a cooling circuit in a motor vehi-
cle. Here, at least one component of a
cooling circuit of a motor vehicle is pro-
vided which comprises at least one, pre-
ferably a plurality of, deposit(s) with at
least one compound or composition
which acts as a stabilizing additive for a
coolant. Here, the at least one com-
pound or composition is released into
the coolant once, continuously or at in-
tervals before or during the operation of
the cooling circuit.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegen-
de Erfindung betrifft ein Verfahren zur
Verbesserung der Wirkung eines Kühl-
kreislaufes in einem Kraftfahrzeug. Da-
bei wird zumindest eine Komponente
eines Kühlkreislaufes eines Kraftfahrzeu-
ges bereitgestellt, welche zumindest ein,
vorzugsweise mehrere, Depot(s) mit zu-
mindest einer Verbindung oder Zusam-
mensetzung umfasst, welche als Stabili-
sierungszusatz für ein Kühlmittel wirkt.

5

10

Wärmeübertrager und Bauteile für Kfz-Kühlkreisläufe

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Wirkung eines Kühlkreislaufs in einem Kraftfahrzeug. Dabei wird zumindest eine Komponente eines Kühlkreislaufs eines Kraftfahrzeuges bereitgestellt, welche zumindest ein, vorzugsweise mehrere, Depot(s) mit zumindest einer Verbindung oder Zusammensetzung umfasst, welche als Stabilisierungszusatz für ein Kühlmittel wirkt.

20

Dabei wird die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung vor oder während des Betriebs des Kühlkreislaufs einmalig, kontinuierlich oder in Intervallen an ein Kühlmittel abgegeben.

25

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung ein System umfassend zumindest eine Komponente eines Kühlkreislaufs und zumindest ein Depot umfassend zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für ein Kühlmittel wirkt.

30

Ein "Depot" ist vorliegend ein nicht notwendigerweise ursprünglich im

- 2 -

Kühlmittel vorliegender Zusatz zum Kühlmittel, welcher zumindest zu einem Zeitraum in einem räumlich abgegrenzten Bereich im Kühlkreislauf vorliegt. Dabei umfasst das Depot zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für ein Kühlmittel wirkt.

5

Wassergekühlte Motoren mit Komponenten sowohl aus Aluminium (z.B. Zylinderkopf, Kurbelgehäuse, Wärmeübertrager) als auch Motoren mit Komponenten in Mischbauweise, beispielsweise umfassend Eisen- und Buntmetallwerkstoffe, müssen dauerhaft vor Korrosion geschützt werden.

10

In vielen Fällen werden dazu (z.B. als Bestandteil handelsüblicher Kühlerschutzmittel) lösliche Silikate als Korrosionsinhibitoren gegen Aluminiumkorrosion zugesetzt.

15

In Verfahren nach Stand der Technik werden zur Inhibierung von Korrosion in Kühlkreisläufen oftmals leicht lösliche Gläser eingesetzt (siehe beispielsweise US 4 508 684). Dies ist allerdings mit dem Nachteil verbunden, dass aus den gesättigten Silikatlösungen bei kaltem Kreislauf Ausfällungen von Silikaten bzw. von Aluminium-Korrosionsprodukten auftreten, die negative Folgewirkungen haben können, beispielsweise eine Beeinträchtigung des Wärmeübergangs durch Belegung von Wärmetauscherflächen.

20

Andere Verfahren aus dem Stand der Technik setzen daher schwerlösliche Gläser, Quarz oder Silikagel in Verbindung oder Zusammensetzung mit Beizfarbstoffen ein, wobei durch die Schwerlöslichkeit der silikatgebenden Verbindung (Glas, Quarz, Silikagel) eine Übersättigung der Lösung vermieden wird. Zusätzlich wird ein Beizfarbstoff zur Bindung der bereits im System befindlichen Aluminiumkorrosionsprodukte eingesetzt (siehe beispielsweise DE 35 14216 C2).

25

30

Die Verfahren nach Stand der Technik sind ausreichend, um in herkömmlichen Kühlsystemen, in welchen keine oder nur geringe lokale Überhitzungen

- 3 -

der kühlmittelführenden Komponenten auftreten, der Aluminiumkorrosion ausreichend vorzubeugen. In solchen Kühlsystemen stellen sich während des Betriebs Restkonzentrationen von mindestens 25 mg/l Silikationen ein, bevorzugterweise mindestens 40 mg/l. Dies ist ausreichend, um die
5 Aluminium-Korrosion unter diesen Umständen zu unterdrücken.

In neuen Diesel- oder Otto-Hochleistungsmotoren, insbesondere solchen mit ein- oder mehrstufiger Turbo- oder Kompressor-Aufladung, liegen teilweise Oberflächenbereiche der kühlmittelkontaktierenden Komponenten (z.B. Motorblock, Zylinderkopf, Laufbüchsen, Abgaskühler, Ölkühler, Ladeluftkühler)
10 vor, an denen eine Überhitzung des Kühlmittels mit begleitendem Blasenbeziehungsweise Filmsieden auftreten kann. Die kühlmittelkontaktierende Oberfläche kann dabei Temperaturen von $> 180^{\circ}\text{C}$ erreichen. Durch Blasenbeziehungsweise Filmsieden kann es zu einer Verringerung der Löslichkeit
15 der Silikate und zu einem beschleunigten Abbau der Korrosionsinhibitoren kommen.

Insbesondere bei hohen Temperaturen neigen Silikate zur Polymerisation, also zur Bildung von verzweigten beziehungsweise kettenförmigen Polymerisaten, wodurch die Löslichkeit der Silikate sinkt und ihre Wirkung als Inhibitor ausfällt. Auch beim Einsatz von Depots mit schwerlöslichen Silikatspendern können durch Überhitzung Polymerisate ausfallen. Mit der Zeit liegen
20 genügend große Mengen an ausgefallenen Polymerisaten vor, so dass die Gefahr einer Verstopfung des Kühlkreislaufts beziehungsweise einer Beeinträchtigung des Wärmeübergangs besteht.
25

Zusätzlich hierzu kann in Kühlmittelkreisläufen nach dem Stand der Technik noch eine weitere Komplikation eintreten: In momentan üblichen Herstellungsverfahren von Aluminium-Wärmetauschern wird das sogenannte CAB
30 (*Controlled Atmosphere Brazing*)-Verfahren eingesetzt, um eine Oxidation der Oberflächen zu verhindern, und zwar unter Verwendung von Kalium-

- 4 -

Fluoroaluminaten (z.B. "Nocolok®") als Lötflussmittel. Nach dem Löten verbleiben gegebenenfalls Kalium, Aluminium- und Fluor-Verbindung oder Zusammensetzungen auf den Oberflächen. Diese Verbindung oder Zusammensetzungen sind teilweise im Kühlmittel löslich. Gerade in Hochleistungsmotoren (aber auch in anderen Motoren) können sich während des Betriebs im Kühlkreislauf Flussmittelrückstände von der Aluminiumoberfläche ablösen. Diese Rückstände können Reaktionen mit Bestandteilen des Kühlmittels eingehen (z.B. Silikate), woraus gleichfalls eine Verarmung der Silikate und somit mangelnder Korrosionsschutz folgen kann. Diese Problematik existiert nicht nur bei hohen, sondern auch bei mittleren und niedrigen Temperaturen.

In silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln können sich die negativen Einflüsse von Polykondensation der Silikate und Reaktion der Silikate mit Flussmittelrückständen wechselseitig verstärken (synergetische Effekte).

Schließlich ist ein weiteres Problem für Kühlkreisläufe zu benennen: Geringes Puffervermögen für saure Wasserqualitäten im Mischungsansatz begünstigt gleichfalls die Korrosion (insbesondere in den asiatischen Märkten sind saure Leitungswasserqualitäten nicht auszuschließen; zudem fordern asiatische OEMs meist einen Funktionsnachweis für Kühlkreislauf-Komponenten auch für saures Wasser bei einem pH = 3,0). Außerdem erweist sich insbesondere ein geringes Puffervermögen bei alkalischen Verunreinigungen im Kühlkreislauf, wie beispielsweise durch die teilweise von Werkstätten und OEM's eingesetzten alkalischen Reinigungsmitteln für Kfz-Kühlkreisläufe, als problematisch.

In der DE 35 14216 C2 ist ein Verfahren für die Nachdosierung von Silikaten in Motorkühlkreisläufen beschrieben. Allerdings ist die Wirksamkeit dieses Verfahrens auf silikathaltige Kühlmittelformulierungen beschränkt. Viele OEMs verwenden zur Erstbefüllung des Kühlkreislaufes jedoch auch soge-

- 5 -

nannte "OAT" (Organic Acid Technology) Kühlmittelformulierungen (gilt insbesondere für Japan und Europa). Der Ansatz gemäß DE 35 14216 ist mit dem weiteren Nachteil verbunden, dass durch einfaches Nachdosieren kein Schutz gegenüber thermischen Kühlmittelbelastungen gegeben ist.

5

Die genannten OAT-Kühlmittelzusammensetzungen, welche oftmals Carbonsäure als Korrosionsinhibitor enthalten, sind u.a. beschrieben in WO 2000/50532 und JP 08085782. Aufgrund der Abwesenheit von Silikaten ist in diesen Kühlmitteln jedoch der verbleibende Leichtmetallschutz allzu oft
10 unzureichend, oder im Extremfall gar nicht vorhanden. Bei sogenannten Hybrid-OAT-Kühlmitteln handelt es sich um OAT-Kühlmittel, denen zusätzlich Carboxylate oder Silikate zugegeben werden, beschrieben u.a. in EP 863 960 und WO 2003/054108. Solche Hybrid-OAT-Kühlmittel, welche neben Silikaten auch andere Korrosionsinhibitoren enthalten, beispielsweise
15 Carbonsäuren, sind auch als "silikathaltige Heiz- und Kühlmittel" zu verstehen.

In den USA werden dem Kühlmittel oftmals "supplemental coolant additives" ("SCA") hinzugefügt, welche meist über Filter im Teilstrom zudosiert werden.
20 Nachteilig an diesem Ansatz ist, dass diese Inhibitoren auf das Kühlmittel im Kühlmittelkreislauf abgestimmt sein müssen. Die Inhibitoren müssen in Serviceintervallen regelmäßig analysiert und nachdosiert werden. Auch diese Zusätze bieten keinen Schutz gegen thermische Kühlmittelbelastungen.

25 Viele Originalgerätehersteller (OEMs) fordern für Kühlkreisläufe in Kraftfahrzeugen (Kfz) ungestörte Funktionalität über die gesamte Fahrzeuglebensdauer (meist PKW: 15 Jahre oder 250.000 km / NKW: 3 Jahre oder 500.000 km). Die oben genannten Ansätze aus dem Stand der Technik können diese Anforderung nur ungenügend lösen.

30

Ausgehend vom Stand der Technik ist es somit eine Aufgabe dieser

- 6 -

Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit welchem möglichst umfassend mehrere, wenn nicht alle der oben genannten Funktionseinschränkungen von Kühlmitteln in Heiz- und Kühleinrichtungen und insbesondere Kühlkreisläufen überwunden werden.

5

Insbesondere soll die ordnungsgemäße Funktion der Heiz- und Kühleinrichtung unabhängig von der Kühlmitteltechnologie (beispielsweise unabhängig von der Frage, ob OAT-Kühlmittel oder silikathaltige Kühlmittel vorliegen), unabhängig vom Ansetzwasser, vom Wartungsintervall und von den Betriebseinflüssen (z.B. pH-Wert) über einen verlängerten Zeitraum sichergestellt werden.

10

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass zumindest eine Komponente eines Kühlkreislaufts eines Kraftfahrzeuges bereitgestellt wird, welches zumindest ein, vorzugsweise mehrere, Depot(s) mit zumindest einer Verbindung oder Zusammensetzung umfasst, wobei besagte Verbindung als Stabilisierungszusatz für ein Kühlmittel im Kühlkreislauf wirkt.

15

Ein "Depot" ist vorliegend ein nicht notwendigerweise ursprünglich im Kühlmittel vorliegender Zusatz zum Kühlmittel, welcher zumindest zu einem Zeitraum in einem räumlich abgegrenzten Bereich im Kühlkreislauf vorliegt. Dabei umfasst das Depot zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für ein Kühlmittel wirkt.

20

Dabei wird die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung aus dem Depot vor oder während des Betriebs des Kühlkreislaufts einmalig, kontinuierlich oder in Intervallen an das Kühlmittel abgegeben. Bevorzugt wird die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung aus dem Depot während des Betriebs des Kühlkreislaufts kontinuierlich oder in Intervallen an das Kühlmittel abgegeben.

25

30

- 7 -

Diese Aufgabe wird auch gelöst durch ein System umfassend zumindest eine Komponente eines Kühlkreislaufts und zumindest ein Depot umfassend zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für ein Kühlmittel wirkt.

5

Dabei ist der Kühlkreislauf vorzugsweise ein Kühlkreislauf für Kraftfahrzeuge.

Die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für ein Kühlmittel wirkt, hat unter anderem zumindest eine der folgenden Funktionalitäten, vorzugsweise zumindest zwei der folgenden Funktionalitäten:

10

- Falls Silikate im Kühlmittel vorhanden sind: Verringern der Kondensation von Silikaten, insbesondere bei hohen Temperaturen;

15

- Komplexierung der löslichen Bestandteile von fluoroaluminathaltigen Flussmittelrückständen zur Verhinderung oder zum Minimieren von Reaktionen dieser Flussmittelrückstände mit Komponenten des Kühlmittels, insbesondere mit Korrosionsinhibitoren wie beispielsweise Carbonsäuren (OAT Kühlmittel) oder Silikaten (silikathaltige Kühlmittel);

20

- Zusatz zum im Kühlmittel vorhandenen Puffer zur Stabilisierung des pH-Werts im Kühlmittel gegenüber sauren und alkalischen Einflüssen, insbesondere gegenüber sauren Einflüssen (Erhöhen der "Reservealkalität").

25

Durch diese(s) Depot(s) mit Zusätzen werden Standzeitverlängerungen für handelsübliche Kühlmittelmischungen erreicht. Insbesondere wird der Verschlammung, Belagsbildung und Verstopfung im Kühlkreislauf vorgebeugt.

30

Die erfindungsgemäße Applikation eines Depots erfolgt bevorzugt in Alumi-

- 8 -

nium-Komponenten des Kühlkreislaufts, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie mindestens eine kühlmittelführende Seite aufweisen, insbesondere Wärmeübertrager-Komponenten (insbesondere Kühlmittelkühler, Heizkörper, Abgaskühler, Ladeluftkühler, Ölkühler).

5

Die erfindungsgemäße Applikation eines Depots erfolgt auch bevorzugt in Komponenten, die ausgewählt sind aus der folgenden Liste: Fahrzeugleitungen (Metallrohre, Kunststoffleitungen, Schläuche), Ausgleichsbehälter (Kunststoff oder Metall), Wasserpumpen, Thermostatgehäuse, Motorenblö-

10

Gemäß einer Ausführungsform gibt das Depot während des Betriebs des Kühlkreislaufts die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt, kontinuierlich, bevor-

15

Gemäß einer anderen Ausführungsform gibt das Depot während des Betriebs des Kühlkreislaufts die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt, diskontinuierlich ab, bevorzugt vermittelt durch eine elektrische oder mechanische Steuerung (z.B. über einen regelbaren Verschluss zur Kühlmittelseite). Die Dosierung des Zusatzes erfolgt dabei vorzugsweise in Abhängigkeit von einer weitergehenden Messung oder Analyse des Kühlmittels, die vorzugsweise durch einen automatischen Prozess im Fahrzeug erfolgt ("on board Diagnose"), vorzugsweise durch Probenentnahme und anschließende Messung in einer Analyseneinheit.

20

25

Gemäß einer anderen Ausführungsform wird die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt, vor Betrieb des Kühlkreislaufts einmalig an das Kühlmittel abgegeben.

30

- 9 -

5 Bevorzugt umfasst das Depot nicht nur die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt, sondern auch zumindest einen Hilfsstoff oder Zusatzstoff oder Trägerstoff, welcher die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung stabilisiert und/oder deren Auflösung/Abtrag befördert oder vermindert. Hierdurch kann erreicht werden, dass die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung über einen längeren Zeitraum oder gleichmäßiger an das Kühlmittel abgegeben wird.

10 Bevorzugt umfasst das Depot zumindest zwei Verbindungen oder Zusammensetzungen, welche jeweils als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirken. Die zumindest zweite Verbindung oder Zusammensetzung kann dabei gegebenenfalls auch getrennt von der ersten Verbindung oder Zusammensetzung – in einem getrennten Depot - an den Kühlkreislauf abgegeben werden.

15 Im Zusammenhang mit allen genannten Ausführungsformen wird die Abgabe der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung aus dem Depot bevorzugt über die Geschwindigkeit der Auflösung der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung, gegebenenfalls der Auflösung einer Trägersubstanz, oder über das Erreichen bestimmter Umgebungsbedingungen (Temperatur, pH-Wert) gesteuert.

20 Die Applikation der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung im Depot kann auf unterschiedlichem Wege erfolgen.

25 Bevorzugt ist der Einsatz in Form eines wässrigen Depots (Konzentrat), welches dem Kühlmittel im Kreislauf in einem vorgegebenen Mischungsverhältnis zugesetzt wird. Beispielsweise wird ein vorgegebenes Volumen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung pro Liter Kühlmittel in den Einfüllstutzen dosiert. Somit ist das Depot als Lösung im Kühlmittel realisiert.

- 10 -

5 Eine weitere bevorzugte Applikationsform ist die Dosierung der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung als wasserlösliches Pulver. Dieses kann in Verpackungseinheiten wie z.B. Folienbeuteln, vorzugsweise aus wasserlöslichen Polymeren wie z.B. Polyvinylalkohol, vorkonfektioniert werden oder über Messbecher bzw. Einwaage abgemessen und dem Kühlkreislauf zugesetzt werden.

10 Eine weitere bevorzugte Applikationsform ist das Verpressen der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung in Form einer löslichen Tablette, beispielsweise konfektioniert pro Liter Kühlmittel, wobei diese Tablettierung die Dosierung in den Kühlkreislauf erleichtert.

15 Die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung ist vorzugsweise verkapselt bzw. mikroverkapselt, um dadurch ihre Löslichkeit gezielt zu steuern.

20 Die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung ist vorzugsweise in einem (nachfüllbaren) Behälter als Depot untergebracht und wird über eine automatische Kühlmittelkontrolle gezielt dem Kühlmittel zudosiert (z.B. über eine Dosierpumpe).

25 Eine weitere bevorzugte Anwendungsform ist das Einbringen der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung in einen wasserdurchlässigen Gewebebeutel, Gefäß oder Patrone, welcher/welches/welche bevorzugt im Ausgleichsbehälter in den Kühlkreislauf angebracht wird, und aus welchem die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung während des Betriebs des Kühlkreislaufs nach und nach abgegeben wird. Dieses Depot wird vorzugsweise bereits in eine Komponente des Kühlkreislaufs, z.B. den Ausgleichsbehälter, integriert. Der Gewebebeutel/das Gefäß/die Patrone ist vor-

30

- 11 -

zugsweise so ausgeführt, dass ein Austausch ohne Ablassen des Kühlmittels möglich ist.

5 Eine weitere bevorzugte Anwendungsform ist das Einbringen der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung in Form eines Formteils oder Körpers, vorzugsweise gebunden in einer wasserdurchlässigen Kunststoffmatrix, in einem keramikartigen Material (z.B. Zeolith) oder Metallen, wobei das Formteil / der Körper vorzugsweise im Ausgleichsbehälter in den Kühlkreislauf eingebracht ist. Aus dem Formteil/Körper wird die zumindest eine
10 Verbindung oder Zusammensetzung bevorzugt während des Betriebs des Kühlkreislaufs nach und nach abgegeben. Dieses Formteil bzw. dieser Körper kann sich dabei im Laufe der Zeit auflösen. Dieses Formteil bzw. dieser Körper wird vorzugsweise in eine Komponente des Kühlkreislaufs integriert, z.B. in den Ausgleichsbehälter, Wasserkasten oder Schlauch. Das besagte
15 Material löst sich dabei vorzugsweise im Laufe der Zeit ganz oder teilweise auf.

Es ist auch bevorzugt, dass die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung Bestandteil einer Komponente oder eines Materials des Kühlkreislaufes ist, beispielsweise von Ausgleichsbehälter, Wasserkasten oder
20 Schlauch. Das besagte Material löst sich dabei vorzugsweise im Laufe der Zeit ganz oder teilweise auf.

Eine weitere bevorzugte Anwendungsform ist das Einbringen der zumindest
25 einen Verbindung oder Zusammensetzung in Form einer Beschichtung, wobei die zumindest eine Verbindung vorzugsweise mit einem wasserdurchlässigen oder porösen Binder fixiert wird. Dabei wird die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung während des Betriebs des Kühlkreislaufs nach und nach aus der Beschichtung abgegeben. Diese Beschichtung kann sich
30 dabei im Laufe der Zeit auflösen, oder auch direkt nach der Befüllung mit Kühlmittel. Die Beschichtung wird vorzugsweise bereits in einer Komponente

- 12 -

des Kühlkreislafs, z.B. Wärmetauscher, Wasserkasten, Ausgleichsbehälter oder dergleichen aufgebracht.

Wie bereits oben erwähnt wurde, hat die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt, unter anderem die folgende Funktionalität:

- falls Silikate im Kühlmittel vorhanden sind:
Verringern der Kondensation von Silikaten, insbesondere bei hohen Temperaturen.

10

In wässriger Lösung ist Si im Silikat in Bezug auf die Sauerstoff-Atome vierfach koordiniert (*Volosovos et al., Temperatures Along the Lower Three-phase Curve, Geokhimiya, No. 5, 575-591*) und kann als Monomer, Polymer oder als amorphe Siliziumsäure vorliegen (*R. K. Iler, The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica, John Wiley & Sons, 1979*). Silikate können durch Polykondensation auch Aggregate beziehungsweise Gele bilden, die als Niederschlag ausfallen und zur sogenannten Verschlammung von Kühlmittelkreisläufen führen. Hierbei spielt das $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ – Verhältnis eine wesentliche Rolle (*M. Dietzel, Depolymerization of soluble silicate in dilute aqueous solutions from Colloid & Polymer Science, Nr. 6, Vol. 273, 517-606, 1995*). Bei den Polykondensationsprodukten (Niederschlag) handelt es sich vielfach um Silikatverbindungen, z.B. hydratisiertes Silikatgel mit amorpher Polykieselsäurestruktur, die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit und Größe aus dem Kühlmittel ausfallen und dann dem Kühlsystem als Korrosionsinhibitoren fehlen. Die Aluminiumoberflächen sind somit nicht mehr ausreichend geschützt, und es können sich Korrosionsprodukte wie z.B. Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und Aluminiummetahydroxid bilden, welche den Heiz- und Kühlkreislauf verstopfen können. Verschlammung von Kühlsystemen in Fahrzeugen wird insbe-

15

20

25

- 13 -

sondere nach einem Silikatabbau beobachtet, der zu einem Silikatanteil von deutlich weniger als 30 mg/L führt.

5 Kritisch für einen guten Korrosionsschutz von Kraftfahrzeugen ist demnach die kontinuierliche Verfügbarkeit von löslichen Silikaten in Heiz- und Kühlmitteln. Nach einer gewissen Kilometerzahl sinkt der Siliziumgehalt eines handelsüblichen silikathaltigen Kühlmittels von z.B. 140 auf ca. 70 mg/l. Der Korrosionsschutz bleibt bei günstigen Bedingungen durch die Bildung von Passivierungsschichten z.B. durch $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Gegenwart von Silikaten, erhalten.

10 Die Ansprüche an Heiz- und Kühlmittel sind allerdings durch die Betriebsbedingungen von modernen Kraftfahrzeugmotoren bezüglich Temperaturbelastung, Fließgeschwindigkeit und Druck stark gestiegen. Heißkorrosionsuntersuchungen haben gezeigt, dass eine mehrstündige Überschreitung der Temperatur von ca. 180°C mit einem Masseverlust der beheizten Aluminiumprobe von 100 mg und mehr, verbunden sein kann. Daher kann diese

15 Temperatur als Grenztemperatur für eine Korrosionsschutzwirkung angesehen werden. Es ist bekannt, dass Hitzeeinwirkung zu beschleunigten Polykondensationsreaktionen und gleichzeitig zu einer Verringerung der Löslichkeit der als Korrosionsinhibitoren eingesetzten Silikate führen kann.

20 Vorzugsweise ist diese zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche im Depot als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt (hier vermittelt über den Mechanismus des Verringerns der Polykondensation) dadurch gekennzeichnet, dass sie das Silizium im Silikat besser komplexieren kann als der Sauerstoff als Ligand in O-Si-O-Ketten. Dies ist gleichbedeutend mit der Feststellung, dass die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Komplexen von Si mit der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung größer ist als die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Si-O-Si-Komplexen in Polykondensationsprodukten der Silikate.

25

30

- 14 -

Vorzugsweise weist diese zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche im Depot als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt (hier vermittelt über den Mechanismus des Verringerens der Polykondensation) die folgenden Eigenschaften auf:

- 5 • Die Verbindung oder Zusammensetzung geht mit den Heiz- und Kühlmittelbestandteilen keine Reaktion in nennenswertem Umfang ein.
- Die Verbindung oder Zusammensetzung beeinflusst den pH-Wert des Heiz- und Kühlmittelgemisches und seine Pufferkapazität
10 nicht negativ.
- Der Ks-Wert (Säurekonstante) der Verbindung oder Zusammensetzung in einer wässrigen Lösung ist größer als 10^{-4} .
- Die thermische Zersetzungstemperatur der Verbindung oder Zusammensetzung liegt über 200°C, bevorzugt über 250°C.
- 15 • Die Addukte der Verbindung oder Zusammensetzung im Heiz- und Kühlmittel sind unter Temperaturbelastung stabil.
- Die Verbindung oder Zusammensetzung bildet mit Wasserbestandteilen, Metallionen sowie metallischen Verbindung oder Zusammensetzungen im Heiz- und Kühlmittelkreislauf keinen
20 schwerlöslichen Niederschlag aus.

Bevorzugt wird diese mindestens eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche im Depot als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt (hier vermittelt über den Mechanismus des Verringerens der Polykondensation) ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

25

Oxide, Fluoride, Hydroxide oder Polyanionen oder Heteropolyanionen von Halbleitern oder (Übergangs)-metallen, wobei diese Oxide, Fluori-

- 15 -

de, Hydroxide oder Polyanionen bevorzugt Mineralien sind, weiter bevorzugt Acuminat ($\text{Sr}[\text{AlF}_4(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$), Apatit ($\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3]$), Kogarkoit ($\text{Na}_3[\text{FSO}_4]$), Mullit ($\text{Al}_6[(\text{O}, \text{OH}, \text{F})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]_4$), Goyazit ($\text{SrAl}_3[(\text{OH}, \text{F})_6\text{PO}_4]$), Topas ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$), Weberit ($\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$), Charoit ($\text{K}(\text{Ca}, \text{Na})_2[(\text{OH}, \text{F})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$).

Bevorzugt ist, dass zumindest eine dieser Verbindungen mit einem Molybdat vermischt wird, vorzugsweise Natriummolybdat. Die bevorzugte Menge an zugegebenem Molybdat reicht von 0,01 bis 10 Gew. %, vorzugsweise von 0,05 bis 3,0 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge des Kühlmittelgemisches, wobei das Verhältnis der Verbindung zum Molybdat vorzugsweise 70:30, 60:40, 90:10 oder 80:20 beträgt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird diese mindestens eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche im Depot als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt (hier vermittelt über den Mechanismus des Verringerns der Polykondensation) ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

fluorierte Alkane, vorzugsweise mehrfach fluorierte Alkane, vorzugsweise 2-((2-Methyl-3-(trifluormethyl)phenyl)amino)-pyridin-3-carbonsäure, 1-(2-Desoxy-2-fluor- β -L-arabinofuranosyl)thymine, Decafluor-Verbindungen wie (1,1,2,2,3,3,4,5,5,6-Decafluor-4,6-bis(trifluormethyl)cyclohexan) oder 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-Decafluor-3-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-4-(trifluormethyl)pentan) oder fluoraromatische Verbindungen, vorzugsweise 4-[4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidino]-4-fluorbutyrophenon, 8-[4,4-Bis(4-fluorphenyl)butyl]-1-phenyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-4-on, (3R,5S,6E)-7-[4-(4-Fluorphenyl)-5-(methoxymethyl)-2,6-bis(1-methylethyl)-3-pyridinyl]-3,5-dihydroxy-6-heptansäure, 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol, (RS)-1-Ethyl-6,8-

- 16 -

difluor-1,4-dihydro-7-(3-methyl-1-piperaziny)-4-oxo-3-chinolincarbonsäure.

Die bevorzugte Menge an dieser zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung reicht von 0,01 bis 10 Gew. %, vorzugsweise von 0,1 bis 2,0 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge des Kühlmittelgemisches, wobei diese Menge stationär während der Abgabe aus dem Depot erreicht werden soll.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird diese mindestens eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche im Depot als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt (hier vermittelt über den Mechanismus des Verringerns der Polykondensation) ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

die Polykondensation von Silikaten verringert, ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

fluorhaltige anorganische Salze, vorzugsweise Alkali- oder Ammonium- Tetrafluoroborat, -Fluoroberyllat, -Hexafluorosilikat, -Hexafluoroferrat; -Hexafluorozirkonat, -Hexafluoroantimonat, -Hexafluorophosphat, -Hexafluoroarsenat, -Heptafluoroniobat, -Heptafluorotantalat und Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Benzyltrimethylammoniumfluorid, Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluorid)].

Die bevorzugte Menge an dieser zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung beträgt 0,01 bis 5,0 Gew. %, vorzugsweise 0,03 bis 2,0 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge des Kühlmittelgemisches, wobei diese Menge stationär während der Abgabe aus dem Depot erreicht werden soll.

Besonders bevorzugt ist, dass die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung aus der folgenden Gruppe ausgewählt wird: mindestens eine fluoraromatische Verbindung, insbesondere 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (vor-

- 17 -

zugweise 0,01 bis 5,0 Gew. %), eine Kombination aus mindestens einer fluoraromatischen Verbindung und Hexafluorosilikat oder Hexafluorozirkonat (vorzugsweise 0,01 bis 5,0 Gew. %, wobei das Verhältnis der fluoraromatischen Verbindung zum Hexafluorosilikat oder Hexafluorozirkonat 10:90, 20:80, 30:70 oder 40:60, betragen sollte), und einer Kombination aus Natriummolybdat und zumindest einem Alkalifluorid (vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew. %, wobei das Verhältnis des Natriummolybdats zum Alkalifluorid 90:10, 80:20 oder 70:30 betragen sollte).

Besonders bevorzugt ist auch "Tiron" (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz).

Die Menge an dieser einen Verbindung oder Zusammensetzung im Depot soll so bemessen sein, dass zum einen der Silikatabbau durch Polykondensation minimiert wird, also stets genügend Silikat-Monomere zur Verfügung stehen, zum anderen aber auch genügend Silikat polymerisieren kann, um so die Aluminium-Oberflächen zu schützen.

Wie bereits oben erwähnt wurde, hat die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche im Depot als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt, unter anderem auch die folgende Funktionalität:

- Zusatz zum im Kühlmittel vorhandenen Puffer zur Pufferung des pH-Werts im Kühlmittel gegenüber sauren und alkalischen Einflüssen, insbesondere gegenüber sauren Einflüssen (Erhöhen der "Reservealkalität").

Heiz- und Kühlmittel aus dem Stand der Technik enthalten üblicherweise Puffersubstanzen, um die beim Betrieb des Heiz- und Kühlmittelkreislaufs oder durch mikrobiologische Prozesse entstehenden sauren Bestandteile abzufangen. Die sogenannte "Reservealkalität" dieser Puffersubstanzen ist jeweils unterschiedlich hoch, hat demzufolge jeweils eine unterschiedliche

- 18 -

Langzeitwirkung und unterschiedlichen Einfluss auf die Stabilität von Korrosionsinhibitoren, einschließlich silikathaltigen Korrosionsinhibitoren.

5 Unter einem "Puffer" ist jede dem anorganischen Chemiker geläufige Mischung für wässrige Lösungen zu verstehen, welche die Fähigkeit der wässrigen Lösung erhöht, den pH-Wert gegenüber Zugabe von Säure oder Base länger konstant zu halten, als dies ohne Pufferzugabe der Fall wäre. Bezüglich der Auswahl der Puffersubstanz oder Puffermischung im Heiz- und Kühlmittel bestehen vorliegend keine Einschränkungen.

10

Vorliegend ist die sogenannte Reservealkalität von besonderer Bedeutung. Je höher die Reservealkalität ist, desto höher ist auch die Fähigkeit des Mediums, über eine bestimmte Zeitdauer saure Bestandteile zu puffern. Die Reservealkalität eines Kühlmittels gibt an, wie viel 0,1 molare Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 5,5 gepuffert werden kann. Die Messung der Reservealkalität erfolgt nach der ASTM (*American Society for Testing and Materials*) Norm D 1121.

15

20 In Bezug auf silikathaltige Heiz- und Kühlmittel spielt die Reservealkalität beziehungsweise der pH-Wert auch eine wichtige Rolle bei der Polykondensation von Silikaten. Polykondensation wird durch einen Überschuss an OH⁻ oder H⁺ Ionen stark beschleunigt. Folglich hat der pH-Wert einen Einfluss auf die Verfügbarkeit löslicher Silikate und langfristig auf den Aluminiumkorrosionsschutz. Der pH-Bereich in denen Silikate in Kühlmittel am stabilsten sind, beträgt 6,7 bis 8,5.

25

Dies liegt darin begründet, dass der Si-Gehalt im neutralen Bereich am höchsten ist (siehe folgende Tabelle mit Si-Gehalt in Abhängigkeit vom pH-Wert eines handelsüblichen Kühlmittels mit Leitungswassermischung 1:1).

30

- 19 -

pH-Wert	Si-Gehalt [mg/l]
6,27	12,44
6,63	58,75
6,74	126,50
7,07	127,60
8,35	105,65
11,68	7,30

Somit soll vorliegend der pH-Wert sowie die Reservealkalität in einem Bereich gehalten werden, welcher für die Stabilität der löslichen Silikate, besonders bei hohen Temperaturbelastungen und in Anwesenheit von Flussmittellresten, als optimal anzusehen ist.

Bevorzugt wird die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche im Depot als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt (hier vermittelt über das Erhöhen der Reservealkalität) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- a) Ammoniak, Natriumtetraborat, Phosphate, Pyrophosphorsäure, Kalciumgluconat, insbesondere Natrium- oder Kaliumdihydrogenphosphat oder Natrium- oder Kaliummonohydrophosphat Borsäure, oder
- 15 b) **Natrium 5,5-Diethylbarbiturat**, Triethanolamin, Mescaline, Trimethylamin, 4-Nitrodiphenylamin, Erythromycin, EDTA, Betain, Urotropin, Anilin, Pyrazin, Ammoniumcarbonat Diammoniumsulfat, Natriumdodecylsulfat, Lysin, Cystein, Histidin, oder
- c) Citrate, Tartrate, Malate, Lactate, Carbonate, KH-Phthalat, C2 – C10 -Carbonsäuren, Butan-2,3-diol-1,4-dithiol, Glycin, Natriumdodecylsulfat (SDS), Mellitsäure oder
- 20

- 20 -

d) Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxymethyl)aminoethan, Glycylglycin, 2-(Cyclohexylamino)ethansulfonsäure, N-(Tri(hydroxymethyl)-methyl)glycin, **N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)glycin**, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethan-sulfonsäure, **N-2-Hydroxyethylpiperazine** **N'-3-Propansulfonsäure**, **3-Morpholino-2-hydroxypropansulfonsäure**, Arginin (α -Amino- δ -guanidinvaleriansäure), Guanidinhydrochlorid.

10

In einem stationären Zustand, in welchem das Depot die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung abgibt, soll die Konzentration dieser zumindest einen Verbindung, welche die Reservealkalität erhöht, bevorzugt 0,05 bis 18g/l und besonders bevorzugt 0,05 bis 6 g/l betragen, jeweils be-

15

Da im Betrieb des Heiz/Kühlmittels insbesondere saure Komponenten anfallen, ist vorliegend die "Reservealkalität" des Puffers besonders relevant. Dies gilt insbesondere bei Anwesenheit von Flussmittelrückständen.

20

Wie bereits oben erwähnt wurde, hat die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt, unter anderem auch die folgende Funktionalität:

25

- **Komplexierung der löslichen Bestandteile der Fluoroalumina-**
thaltigen Flussmittelrückstände zur Verhinderung oder zum
Minimieren von Reaktionen dieser Flussmittelrückstän-
de mit Komponenten des Kühlmittels, insbesondere mit Korrosionsinhibitoren wie beispielsweise Carbonsäuren (OAT Kühlmittel) oder Silikaten (silikathaltige Kühlmittel).

- Ohne an den Zahlenwert gebunden zu sein, wird vorliegend davon ausgegangen, dass ab einer Flussmittelbelastung von 0,5 g/l im Heiz- und Kühlmittel der Korrosionsschutz beeinträchtigt ist. Dies ist beispielhaft in **Figur 1** 5 gezeigt, welche die drastische Abnahme des Si-Gehalts in einem handelsüblichen Heiz- und Kühlmittel als Funktion der zugesetzten Menge von Flussmittelrückständen zeigt. Die Versuche wurden bei 130°C und jeweils in 24h-Intervallen durchgeführt.
- 10 Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird vorliegend davon ausgegangen, dass die Wirkung der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz im Depot vorliegt (hier vermittelt über den Mechanismus des Verhinderns oder Vermindern der Reaktion von Kühlmittel-Bestandteilen mit Flussmitteln), darauf beruht, dass eine oder 15 mehrere der schädlichen Reaktionen durch Komplexierung blockiert wird. Ein solcher Komplex ist umso stabiler, je höher die Komplexbildungskonstante "K" ist. Hierbei sind Komplexbildungskonstanten die Gleichgewichtskonstanten für Reaktionen zwischen Metallion (hier insbesondere Al) und Liganden (hier die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung welche als 20 Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt, hier vermittelt über den Mechanismus des Verhinderns oder Vermindern der Reaktion von Kühlmittel-Bestandteilen mit Flussmitteln) in Lösung. Der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K gibt an, wie stark der gebildete Komplex gebunden ist.
- 25 Bevorzugt ist für die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt (hier vermittelt über den Mechanismus des Verhinderns oder Vermindern der Reaktion von Kühlmittel-Bestandteilen mit Flussmitteln) der log K (Logarithmus der Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Komplexes) größer als der log K von 30 zumindest einer schädlichen Konkurrenzreaktion von Flussmittelrückständen mit Silikaten oder anderen Bestandteilen des Heiz- und Kühlmittels.

- 22 -

Beispielhaft ist der drastische Erfolg des Zusatzes der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung im Depot, welche als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt (hier vermittelt über den Mechanismus des Verhinderns oder Vermindern der Reaktion von Kühlmittel-Bestandteilen mit Flussmitteln) in **Figur 2** gezeigt. Dabei wurde zu einem handelsüblichen Heiz- und Kühlmittel zunächst 0,5 g/l an Flussmittelresten zugegeben. Nach 96 h bei 130°C fällt der Si-Gehalt gegenüber einer Blindprobe von 132 mg/l auf 30 mg/l ab. Werden dieselben Flussmittelreste gemeinsam mit einem Depot von Tiron (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz) dem Heiz- und Kühlmittel zugegeben, so ist der Si-Gehalt in dieser Probe nach 96 h bei 130°C mit 138 mg/l vergleichbar zur Blindprobe, welche gleichfalls für 96 h bei 130°C gehalten wurde.

Bevorzugt wird diese zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirkt (hier vermittelt über den Mechanismus des Verhinderns oder Vermindern der Reaktion von Kühlmittel-Bestandteilen mit Flussmitteln), ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz, 8-Hydroxy-(7)-iodchinolin-sulfonsäure-(5), **8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure**, **Mannitol**, 5-Sulfosalicylsäure, Salicylat, 3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)-pyridone (Hdpp), 1,2-Dihydroxyanthrachinon, 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz, Desferriferrioxamine-B (df-B), (R)-4-[1-Hydroxy-2-(methylamino)ethyl]benzen-1,2-diol, 4-[(1R)-2-Amino-1-hydroxy-ethyl]benzen-1,2-diol, Dikaliumhexaisobutyl-dialuminat, Phosphonaten mit der Struktur $R-PO(OH)_2$, wobei R einen Alkylrest mit C1 bis C8 oder Wasserstoff darstellt, bevorzugt Dimethylphosphit, Phenolverbindungen, Benzolverbindungen, einem Alka-

- 23 -

lialsalz von Tartrat und/oder Acetat und/oder Citrat, Carboxylate, insbesondere Oxalat, Alkalisalze von Stearat, und/oder Formiat, und/oder Glyconat, ein Alkalisalz von Fluorid, insbesondere Cäsiumfluorid, 2-(Methylamino)ethyl)benzene-1,2-diol, Acetohydroxamic Acid, Norepinephrine, 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethylamin, L-3,4-Dihydroxyphenylalanin (L-DOPA), 3-Hydroxy-2-methyl-pyran-4-on.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung ein System umfassend zumindest eine Komponente eines Kühlkreislafs und zumindest ein Depot umfassend zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für ein Kühlmittel in besagtem Kühlkreislauf wirkt.

Dabei ist der Kühlkreislauf vorzugsweise ein Kühlkreislauf für Kraftfahrzeuge.

Bezüglich des im Kühlkreislauf eingesetzten Heiz/Kühlmittels bestehen vorliegend keine Einschränkungen, außer dass dieses zur Wärmeabfuhr beziehungsweise Wärmezufuhr geeignet sein muss. Ist vorliegend ein "Kühlmittel" genannt, so ist damit auch beinhaltet, dass dieses als "Heizmittel" fungieren kann. Ist vorliegend ein "Heiz- und Kühlmittel" genannt, so ist damit auch beinhaltet, dass dieses ausschließlich als Kühlmittel fungieren kann. Typische Kühlmittel umfassen Wasser und mehrwertige Alkohole, beispielsweise Glykol (Ethylenglykol, Propylenglykol etc.)

Folgende Verbindungen oder Zusammensetzungen, welche als Stabilisierungszusatz für das Kühlmittel wirken, sind besonders bevorzugt, da sie sowohl die Funktionalität der Verminderung der Si-Polykondensation als auch die Funktionalität der Verminderung von Reaktionen mit Flussmitteln zeigen: 1- Fluor-2,4-dinitrobenzol, Tiron (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz), Alkalisalze von Tetrafluoroborat oder Hexafluorosilikat oder Hexafluoroferrat oder Hexafluorozirkonat oder Heptafluoroniobat, Molybdat-salze.

Ausführungsbeispiele

Die vorliegende Erfindung wird anhand von mehreren nicht als einschrän-
kend zu verstehenden Beispielen verdeutlicht. Bei den dort eingesetzten
Heiz- und Kühlmitteln handelt es sich um eine große Bandbreite handelsüb-
liche Heiz- und Kühlmittel (einschließlich silikathaltiger sowie OAT-Kühlmittel)
verschiedener Hersteller, wie diese in Kraftfahrzeugmotoren eingesetzt wer-
den. Den Kühlmitteln wird jeweils über ein Depot (Tablet-
te/Einsatz/Gewebekörper/Einspülen) zumindest eine Verbindung zugegeben,
welche das Kühlmittel stabilisiert (sei es über Vermindern der Polykondensa-
tion von Silikaten bei silikathaltigen Kühlmitteln oder sei es über Vermindern
der Reaktion mit Flussmittelrückständen oder sei es über ein Erhöhen der
Reservealkalität oder sei es über eine Kombination hiervon). Die Inkubation
der Heiz- und Kühlmittel mit den Zusätzen im Depot erfolgte bei vergleich-
sweise hohen Temperaturen ($\geq 130^{\circ}\text{C}$), wie sie für Hochleistungsmotoren
typisch sind.

Beispiel 1: Siliziumwerte unterschiedlicher handelsüblichen Heiz- und
Kühlmittel nach Zusatz eines Depots mit einer Zusammenset-
zung 1.

Die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1
auf Silikate von handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln wurde in einer Ver-
suchsreihe getestet. Der Silizium-Wert der Heiz- und Kühlmittel wurde mittels
AAS bestimmt.

- 25 -

Zusammensetzung 1	Zugabemenge
Kalium-Heptafluoroniobat (erfindungsgemäße Verbindung mit der Funktionalität der Inhibierung der Si-Polykondensation und der Inhibierung der Reaktion von Si mit Flussmittelrückständen)	1,0 g/l
Glycin (Zusatz zum Erhöhen der Reservealkalität)	3,5 g/l
Natriumhydroxid (konventioneller Pufferbestandteil)	0,15 g/l

In **Figur 3** wird die Verhinderung des Silikatabbaus durch Polykondensation und Flussmittelreaktion aufgrund der Eindosierung von Heptafluoroniobat aus dem Depot dargestellt. Der Silizium (Si)-Gehalt verschiedener handelsüblicher Kühlmittel bei unterschiedlichen Bedingungen wurde ermittelt. "E" dient als Blindprobe, wobei das Kühlmittel keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. A ist dasselbe Kühlmittel wie die Blindprobe, wurde allerdings im Autoklaven bei 200°C für 96h inkubiert, wobei dem Kühlmittel unterschiedlichen Proben Flussmittel (0,5 g/l Flux) beziehungsweise ein Depot der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 (Zusatz 1) zugesetzt worden ist. Es ist ersichtlich, dass sowohl Polykondensation bei hohen Temperaturen als auch Reaktion mit Flussmittelrückständen den Si-Gehalt erniedrigen. Durch Zugabe von Zusatz/Zusammensetzung 1 (Heptafluoroniob) im Depot wird beides praktisch vollständig verhindert.

- 26 -

In **Figur 4** wird die Verhinderung des Silikatabbaus durch Polykondensation und Flussmittelreaktion aufgrund der Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 für ein anderes Kühlmittel dargestellt. E dient als Blindprobe (hier: Kühlmittel B), die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Kühlmittel B wurde im Autoklaven bei 200°C für 96h inkubiert, wobei unterschiedlichen Proben Flussmittel (0,5 g/l Flux) beziehungsweise ein Depot der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 (Zusatz 1) zugesetzt worden ist. Auch hier ist ersichtlich, dass praktisch wieder der Si-Gehalt der Blindprobe erreicht wird, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung über das Depot zugegeben wird.

In **Figur 5** wird die Verhinderung des Silikatabbaus durch Polykondensation und Flussmittelreaktion aufgrund der Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 für wiederum ein anderes Kühlmittel dargestellt. E dient als Blindprobe (hier: Kühlmittel D), welches die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Kühlmittel D wurde im Autoklaven bei 200°C für 96h inkubiert, wobei 0,5 g/l Flussmittelrückstand beziehungsweise zusätzlich noch – über ein Depot – die erfindungsgemäße Zusammensetzung 1 (Kaliumheptafluoroniobat) zugesetzt worden ist. Auch hier zeigt sich, dass trotz des fast vollständigen Si-Verlusts durch Polykondensation und Flussmittelreaktion der Wert der Blindprobe fast erreicht wird, wenn dem Kühlmittel (neben dem schädlichen Flussmittelrückstand) die erfindungsgemäße Verbindung Heptafluoroniobat zugegeben wird.

Zusammenfassung:

In der nachfolgenden Tabelle wird die Effizienz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 1 bezüglich der Verhinderung des Silikatabbaus in handelsüblichen Heiz- und Kühlmitteln (A, B und D) in Gegenwart von 0,5 g/l

- 27 -

Flussmittelrückständen bei einer Inkubation von 96h bei 200°C im Autokla-
ven dargestellt.

Kühlmittel	Silikatabbau in % bei 200°C nach 96h	Verhinderung des Silikatab- baus
A	63,3 %	93,4 %
B	61,9 %	95,4 %
D	90 %	78,7 %

- 5 Beispiel 2: Verhindern der Flussmittelreaktion und der Polykondensation von Silikaten durch Einsatz eines Depots mit der Zusammen-
setzung 2 in einem handelsüblichen silikathaltigen Heiz- und
Kühlmittel.

Zusammensetzung 2	Zugabemenge
3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)- pyridon (erfindungsgemäße Verbindung mit der Funktionalität der Inhibie- rung der Si-Polykondensation und der Inhibierung der Reaktion von Si mit Flussmittelrückständen)	2,0 g/l
Cs-Fluorid	0,5 g/l

- 28 -

In **Figur 6** wird die Verhinderung des Silikatabbaus durch Reaktion mit Flussmittel alleine aufgrund der Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 2 dargestellt. E dient als Blindprobe. Kühlmittel A wurde Flussmittel (0,5 g/l Flux) beziehungsweise Flussmittel und eine erfindungsgemäße Zusammensetzung 2 (Zusatz 2 als Depot) zugesetzt. Alle Kühlmittel wurden bei 130°C für 24h im Autoklaven inkubiert, also wurde die Temperaturbelastung so gering eingestellt, dass Polykondensation nicht in nennenswertem Umfang auftreten sollte.

In **Figur 7** wird die Verhinderung des Silikatabbaus durch Polykondensation alleine (also keine Zugabe von Flussmittelresten) aufgrund der Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 2 dargestellt. E dient als Blindprobe, die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Kühlmittel A wurde im Autoklaven bei 200°C für 96h inkubiert (ohne Flussmittelrückstände), wobei einer Probe eine erfindungsgemäße Zusammensetzung 2 (Zusatz 2 als Depot) zugesetzt worden ist. Durch Polykondensation wird der Si-Gehalt fast halbiert. Durch Zusatz von **3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4(1H)-pyridon** und Cäsiumfluorid wird dieser Abbau praktisch vollständig vermieden.

Die Ergebnisse aus den Figuren 6 und 7 lassen klar erkennen, dass der erfindungsgemäße Zusatz 2 ein synergetisches Wirkungsprinzip aufweist, d.h. durch den Zusatz 2 kann der Silikatabbau, der durch die Polykondensation und durch die löslichen Flussmittelrückstände entsteht, komplett verhindert werden.

Beispiel 3: Erhöhen der Reservealkalität von handelsüblichen Heiz- und Kühlmittel durch Depot mit Zusammensetzung 3.

Die Reservealkalität eines Kühlmittels gibt an, wie viel 0,1 molare Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 5,5 gepuffert werden kann. Je höher die Reservealkalität ist, desto höher ist auch die Fähigkeit des Mediums, über eine

- 29 -

bestimmte Zeitdauer saure Bestandteile zu puffern. Die Messung der Reservealkalität erfolgte nach der ASTM (*American Society for Testing and Materials*) Norm D1121.

Zusammensetzung 3	Zugabemenge
Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz (Tiron; erfindungsgemäßer Zusatz)	2,5 g/l
Glycin (Verbindung zum Erhöhen der Reservealkalität)	3,5 g/l
Natriumhydroxid	0,15 g/l

5

Das Erhöhen der Reservealkalität durch Zugabe eines Depots mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 3 zu verschiedenen handelsüblichen silikathaltigen Kühlmitteln (A, B, C, D und E) wurde mittels mehrerer Versuche (durchgeführt gemäß der ASTM D1121 Norm) geprüft.

- 10 In **Figur 8** wird die Erhöhung der Reservealkalität für ein handelsübliches Kühlmittel anhand des Verbrauches von 0,1 molarer HCl dargestellt. E dient als Blindprobe (Kühlmittel A), die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Dem Kühlmittel A wurde Flussmittel (0,5 g/l Flux) und ein Depot einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 3 zugegeben. Die Inkubation
- 15 von Kühlmittel A erfolgte bei 200°C für 96h im Autoklaven. Es zeigt sich, dass durch Zugabe von Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz ("Tiron") und Glycin, die Reservealkalität trotz Anwesenheit von Flussmittelresten stark erhöht werden kann.

- 30 -

In **Figur 9** wird die Erhöhung der Reservealkalität eines anderen handelsüblichen Kühlmittels anhand des Verbrauches von 0,1 molarer HCl dargestellt. E dient als Blindprobe, die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Kühlmittel B wurde Flussmittel (0,5g/l Flux) und ein Zusatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 3 zugegeben. Die Inkubation von Kühlmittel B erfolgte bei 200°C für 96h im Autoklaven. Die Ergebnisse bestätigen das für Figur 8 gezeigte Verhalten.

In **Figur 10** wird die Erhöhung der Reservealkalität eines weiteren handelsüblichen Kühlmittels anhand des Verbrauches von 0,1 molarer HCl dargestellt. Kühlmittel E dient als Blindprobe, die keiner Temperaturbelastung ausgesetzt worden ist. Kühlmittel D wurde Flussmittel (0,5g/l Flux) und ein Zusatz eines Depots der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 3 zugegeben. Die Inkubation von Kühlmittel D erfolgte bei 200°C für 96h im Autoklaven.

Das Erhöhen der Reservealkalität durch Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Depot für verschiedenen handelsüblichen **OAT-Kühlmitteln** (also Kühlmitteln, die keine Silikate als Inhibitoren enthalten) (F, G, H) wurde mittels mehrerer Versuche (durchgeführt gemäß der ASTM D1121 Norm) geprüft.

Beispiel 4: Erhöhen der Reservealkalität von handelsüblichen Heiz- und Kühlmittel durch Zusatz eines Depots mit Zusammensetzung 3 (s.o.)

Figur 11 zeigt die Reservealkalität eines handelsüblichen OAT-Kühlmittels, zunächst in einer Blindprobe "E" (nur Kühlmittel und Korrosionsinhibitor, keine Belastung mit Flussmittel, kein Depot). F ist dasselbe Kühlmittel wie für die Blindprobe, wurde allerdings im Autoklaven bei 200°C für 96h inkubiert.

- 31 -

- Nach Temperaturbelastung und unter Zugabe von Flussmittelrückständen in einer Menge von 0,5g/l (nach "F_{200°C} + Flux"; hier: Rückgang der Reservealkalität) und schließlich nach Zugabe eines Depots einer erfindungsgemäßen Verbindung zum Kühlmittel mit Zusatz 3 und Flussmittelrückstand in einer Menge von 0,5g/l ("F_{200°C} + Flux + Zusatz 3"). Es zeigt sich, dass durch Zugabe von Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz ("Tiron") neben konventionellen Pufferbestandteilen, die Reservealkalität trotz Anwesenheit von Flussmittelresten stark erhöht werden kann, d.h. ein Erhöhen der Langzeitstabilität des Kühlmittels erreicht wird.

10

Beispiel 5: Erhöhen der Reservealkalität von handelsüblichem Heiz- und Kühlmittel durch Zusatz einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 4

Zusammensetzung 4	Zugabemenge
8-Hydroxy-7-Iodchinolin-5-sulfonsäure (Ferron)	3 g/l
Natiumacetat	2,0 g/l
Natriumhydroxid	0,15 g/l

- Figur 12** zeigt die Reservealkalität eines handelsüblichen OAT-Kühlmittels, zunächst in einer Blindprobe "E" (nur Kühlmittel und Korrosionsinhibitor, keine Belastung mit Flussmittel, keine Zugabe erfindungsgemäßer Verbindungen), dann nach Temperaturbelastung und unter Zugabe von Flussmittelrückständen in einer Menge von 0,5g/l ("G_{200°C} + Flux"; Rückgang der Reservealkalität) und schließlich nach Zugabe eines erfindungsgemäßen Zusatzes 4 im Depot zum Kühlmittel mit Korrosionsinhibitor, Puffer und Flussmittelrückstand in einer Menge von 0,5g/l ("F_{200°C} + Flux + Zusatz 4", signifikantes

- 32 -

Erhöhen der Reservealkalität trotz Anwesenheit von Flussmittelrückständen, d.h. Erhöhen der Langzeitstabilität des Flussmittels).

- 5 Beispiel 6: Erhöhen der Reservealkalität von handelsüblichem OAT Heiz- und Kühlmittel durch Zusatz eines Depots mit Zusammensetzung 5

Zusammensetzung 5	Zugabemenge
Alizarin	1,5 g/l
Na-Acetat	2,0 g/l
Natriumhydroxid	1,5 g/l

- 10 In **Figur 13** wird die Erhöhung der Reservealkalität eines OAT-Kühlmittels aufgrund der Zugabe einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung 5 im Depot dargestellt. Zunächst in einer Blindprobe "E" (nur Kühlmittel und Korrosionsinhibitor, keine Belastung mit Flussmittel, keine Zugabe erfindungsgemäßer Verbindungen). H ist dasselbe Kühlmittel wie die Blindprobe, wurde allerdings im Autoklaven bei 200°C für 96h inkubiert, wobei unterschiedlichen
- 15 Proben Flussmittel (0,5 g/l Flux) beziehungsweise die erfindungsgemäße Zusammensetzung 5 (Zusatz 5) im Depot zugesetzt worden ist. Es zeigt sich, dass durch Zugabe von Alizarin neben konventionellen Pufferbestandteilen, die Reservealkalität trotz Anwesenheit von Flussmittelresten stark erhöht werden kann.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Verbesserung der Wirkung eines Kühlkreislaufts, vorzugsweise eines Kühlkreislaufts in einem Kraftfahrzeug, wobei zumindest eine Komponente einer Heiz- oder Kühleinrichtung eines Kraftfahrzeuges bereitgestellt wird, welche zumindest ein, vorzugsweise mehrere, Depot(s) mit zumindest einer Verbindung oder Zusammensetzung umfasst, wobei besagte Verbindung oder Zusammensetzung als Stabilisierungszusatz für ein Kühlmittel im Kühlkreislauf wirkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung aus dem Depot vor oder während des Betriebs des Kühlkreislaufts einmalig an das Kühlmittel abgegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung aus dem Depot während des Betriebs des Kühlkreislaufts kontinuierlich oder in Intervallen an das Kühlmittel abgegeben wird.
4. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung in zumindest einem der folgenden Depots bereitgestellt wird:
- Einbringen der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung in Form eines wässrigen Depots, bevorzugt als Konzentrat,

- 34 -

welches dem Heiz- und Kühlmittel im Kühlkreislauf in einem vorgegebenen Mischungsverhältnis zugesetzt wird,

- 5 • Deponieren der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung beziehungsweise der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als wasserlösliches Pulver,
- Deponieren der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung in Form einer löslichen Tablette,
- 10 • Einbringen der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung in einem Depot, ausgewählt aus wasserdurchlässigem Gewebebeutel, Gefäß oder Patrone, welcher/welches/welche bevorzugt im Ausgleichsbehälter in den Kühlkreislauf eingebracht wird,
- Einbringen der zumindest einen Verbindung in Form eines Formteils oder Körpers als Depot, vorzugsweise gebunden in einer wasserdurchlässigen Kunststoffmatrix, in einem keramikartigen
15 Material (z.B. Zeolith) oder einer metallhaltigen Komponente, welches vorzugsweise im Ausgleichsbehälter im Kühlkreislauf montiert ist, wobei dieses Formteil / dieser Körper vorzugsweise bereits in eine Komponente des Kühlkreislaufs, insbesondere den Ausgleichsbehälter, integriert ist,
- 20 • Einbringen der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung in einem Depot, so dass die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung beziehungsweise die erfindungsgemäße Zusammensetzung in zumindest einem Material einer Komponente des Kühlkreislaufs bereits eingearbeitet ist, wobei diese Komponente vorzugsweise Bestandteil eines Ausgleichsbehälters,
25 Wasserkastens oder Schlauchs ist,
- Einbringen der zumindest einen Verbindung oder Zusammensetzung als Depot in Form einer Beschichtung, in welcher die zumin-

- 35 -

dest eine Verbindung oder Zusammensetzung vorzugsweise mit einem wasserdurchlässigen oder porösen Binder fixiert wird, wobei die Beschichtung vorzugsweise bereits in einer Komponente des Kühlkreislaufs, z.B. Wärmetauscher, Wasserkästen, Ausgleichsbehälter und dergleichen, aufgebracht ist.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung im Depot die Polykondensation von Silikaten in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren vermindert und/oder die Reaktion von Bestandteilen des Kühlmittels mit Flussmittelrückständen vermindert oder inhibiert und/oder die Reservealkalität eines im Kühlmittel vorhandenen Puffers erhöht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die mindestens eine Verbindung oder Zusammensetzung im Depot die Polykondensation von Silikaten in silikathaltigen Heiz- und Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren vermindert, und ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:

Oxide, Fluoride, Hydroxide oder Polyanionen oder Heteropolyanionen von Halbleitern oder (Übergangs)-metallen, wobei diese Oxide, Fluoride, Hydroxide oder Polyanionen bevorzugt Mineralien sind, weiter bevorzugt Acuminil ($\text{Sr}[\text{AlF}_4(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$), Apatit ($\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3]$), Kogarkoit ($\text{Na}_3[\text{FSO}_4]$), Mullit ($\text{Al}_6[(\text{O}, \text{OH}, \text{F})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]_4$), Goyazit ($\text{SrAl}_3[(\text{OH}, \text{F})_6\text{PO}_4]$), Topas ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$), Weberit ($\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$), Charoit ($\text{K}(\text{Ca}, \text{Na})_2[(\text{OH}, \text{F})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$), oder

fluorierte Alkane, vorzugsweise mehrfach fluorierte Alkane, vorzugsweise 2-((2-Methyl-3-(trifluoromethyl)phenyl)amino)-pyridin-3-carbonsäure, 1-(2-Desoxy-2-fluor- β -L-arabinofuranosyl)thymine,

- 36 -

- Decafluor-Verbindungen wie (1,1,2,2,3,3,4,5,5,6-Decafluor-4,6-bis(trifluormethyl)cyclohexan) oder 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-Decafluor-3-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-4-(trifluormethyl)pentan), oder
- 5 fluoraromatische Verbindungen, vorzugsweise 4-[4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidino]-4-fluorbutyrophenon, 8-[4,4-Bis(4-fluorphenyl)butyl]-1-phenyl-1,3,8triazaspiro[4,5]decan-4-on,(3*R*,5*S*,6*E*)-7-[4-(4-Fluorphenyl)-5 (methoxymethyl)-2,6-bis(1-methylethyl)- 3-pyridinyl]-3,5-dihydroxy-6-heptansäure, 1-Fluor-
- 10 2,4-dinitrobenzol, (*RS*)-1-Ethyl-6,8-difluor-1,4-dihydro-7-(3-methyl-1-piperaziny)-4-oxo-3-chinolincarbonsäure, oder
- fluorhaltige anorganische Salze, vorzugsweise Alkali- oder Ammonium- Tetrafluoroborat, -Fluoroberyllat, -Hexafluorosilikat, -Hexafluoroferrat; -Hexafluorozirkonat, -Hexafluoroantimonat, -
- 15 Hexafluorophosphat, -Hexafluoroarsenat, -**Heptafluoroniobat**, -Heptafluorotantalat und Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Benzyltrimethylammoniumfluorid, Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluorid)].
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die mindestens eine Verbindung oder Zusammensetzung im Depot die Reaktion von Bestandteilen des Kühlmittels mit Flussmittelrückständen vermindert oder inhibiert, und ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:
- 25 Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz, 8-Hydroxy-(7)-iodchinolin-sulfonsäure-(5), **8-Hydroxychinolin-5-Sulfonsäure**, **Mannitol**, 5-Sulfosalicylsäure, Salicylat, 3-Hydroxy-1,2-dimethyl-4(1*H*)-pyridone (Hdpp), 1,2-Dihydroxyanthrachinon, 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz, Desferriferrioxamine-B (df-B), (*R*)-4-[1-Hydroxy-2-(methylamino)ethyl]benzen-

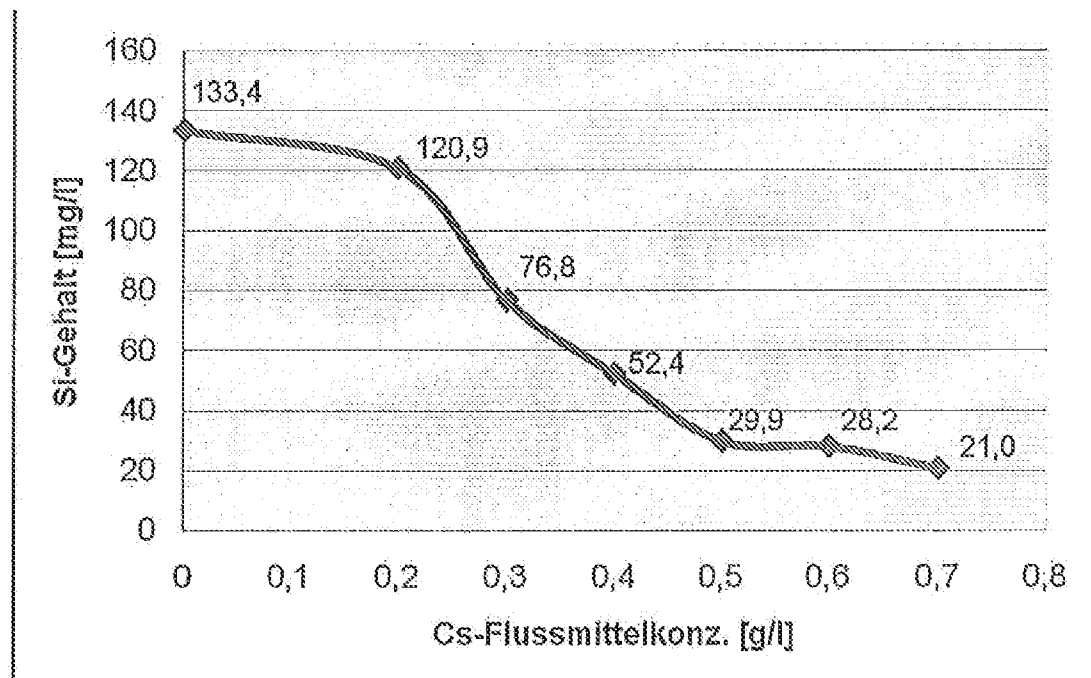
- 37 -

- 1,2-diol, 4-[(1R)-2-Amino-1-hydroxy-ethyl]benzen-1,2-diol, Dikaliumhexaisobutyl-dialuminat, Phosphonaten mit der Struktur $R-PO(OH)_2$, wobei R einen Alkylrest mit C1 bis C8 oder Wasserstoff darstellt, bevorzugt Dimethylphosphit, Phenolverbindungen, Benzolverbindungen, einem Alkalisalz von Tartrat und/oder Acetat und/oder Citrat, Carboxylate, insbesondere Oxalat, Alkalisalze von Stearat, und/oder Formiat, und/oder Glyconat, ein Alkalisalz von Fluorid, insbesondere Cäsiumfluorid, 2-(Methylamino)ethyl)benzene-1,2-diol, Acetohydroxamic Acid, Norepinephrine, 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethylamin, L-3,4-Dihydroxyphenylalanin (L-DOPA), 3-Hydroxy-2-methyl-pyran-4-on.
8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die mindestens eine Verbindung oder Zusammensetzung im Depot die Reservealkalität, wie nach ASTM Norm D1121 gemessen, eines im Kühlmittel vorhandenen Puffers erhöht und ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:
- a) Ammoniak, Natriumtetraborat, Phosphate, Pyrophosphorsäure, Kalciumgluconat, insbesondere Natrium- oder Kaliumdihydrogenphosphat oder Natrium- oder Kaliummonohydrophosphat Borsäure, oder
 - b) **Natrium 5,5-Diethylbarbiturat**, Triethanolamin, Mescaline, Trimethylamin, 4-Nitrodiphenylamin, Erythromycin, EDTA, Betain, Urotropin, Anilin, Pyrazin, Ammoniumcarbonat Diammoniumsulfat, Natriumdodecylsulfat, Lysin, Cystein, Histidin, oder
 - c) Citrate, Tartrate, Malate, Lactate, Carbonate, , KH-Phthalat, C2 – C10 -Carbonsäuren, Butan-2,3-diol-1,4-dithiol, Glycin, Natriumdodecylsulfat (SDS), Mellitsäure oder

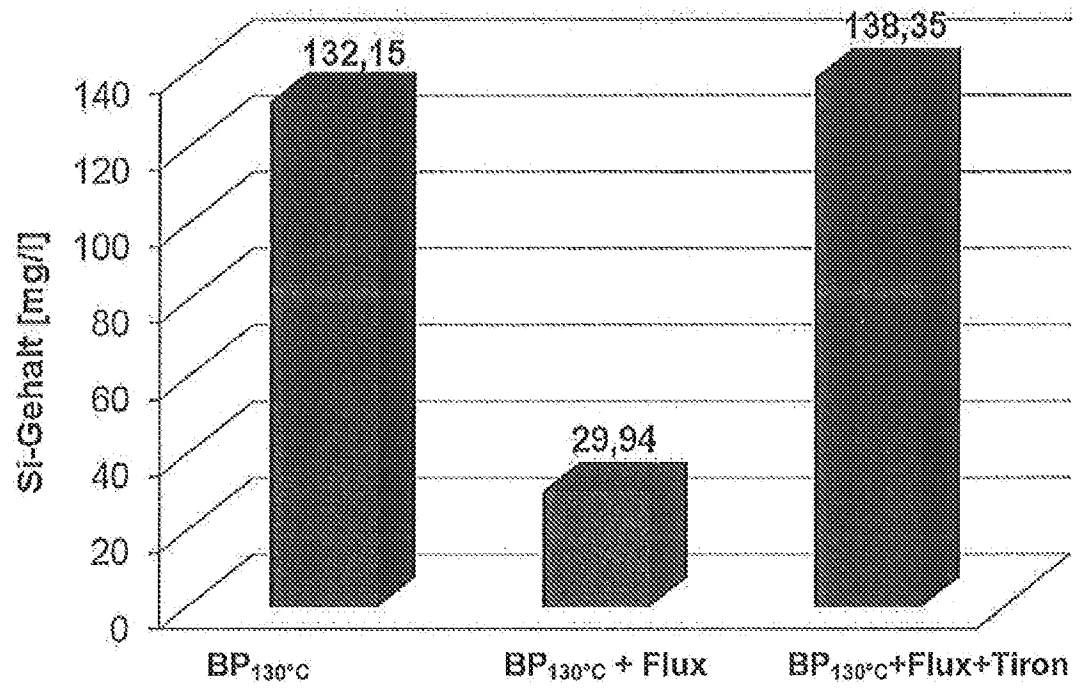
- 38 -

- d) Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxymethyl)aminoethan, Glycylglycin, 2-(Cyclohexylamino)ethansulfonsäure, N-(Tri(hydroxymethyl)-methyl)glycin, **N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)glycin**, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethan-sulfonsäure, **N-2-Hydroxyethylpiperazine** **N'-3-Propansulfonsäure**, **3-Morpholino-2-hydroxypropansulfonsäure**, Arginin (α -Amino- δ -guanidinvaleriansäure), Guanidinhydrochlorid.
9. System umfassend zumindest eine Komponente eines Kühlkreislafs, und zumindest ein Depot umfassend zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung, welche als Stabilisierungszusatz für ein Kühlmittel im Kühlkreislauf wirkt.
10. System nach Anspruch 9, wobei diese Komponente eine Aluminium-Komponente des Kühlkreislafs ist, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie mindestens eine kühlmittelführende Seite aufweist, wobei diese Komponente vorzugsweise eine Wärmeübertrager-Komponente sowie vorzugsweise Bestandteil eines Ausgleichsbehälters, Wasserkastens oder Schlauchs ist.
11. System nach Anspruch 9 oder Anspruch 10, wobei die zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung zumindest eine Verbindung oder Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 ist, vorzugsweise zumindest zwei Verbindungen hiervon.

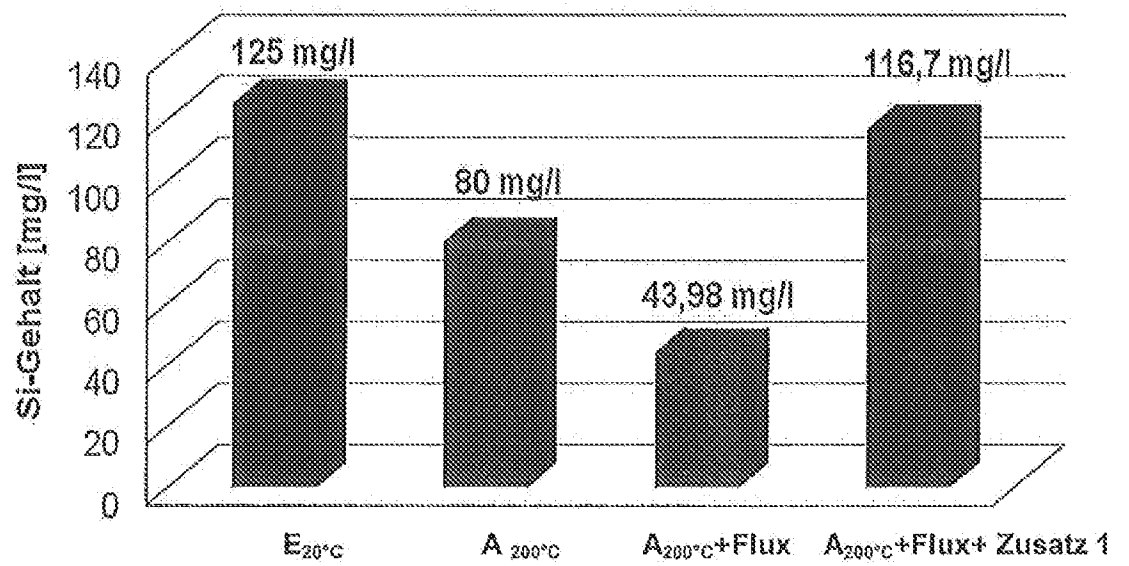
Figur 1



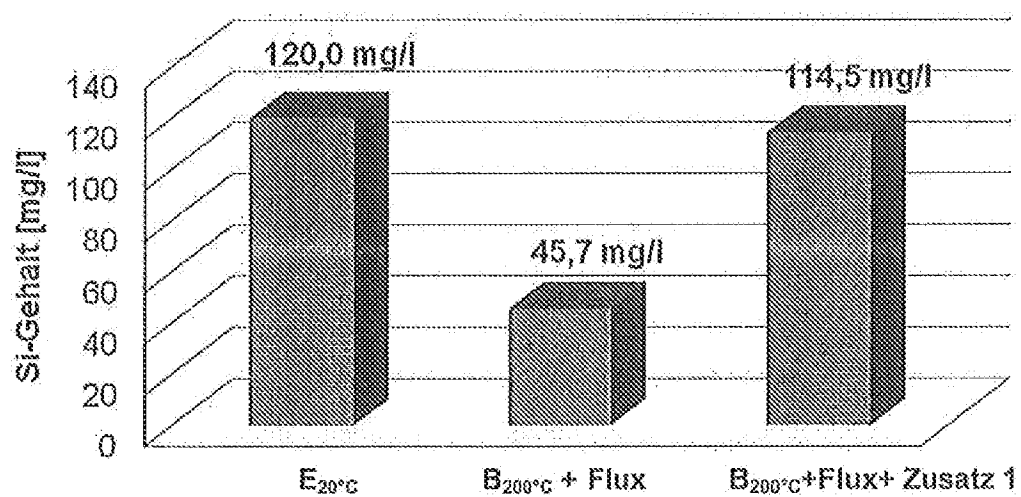
Figur 2



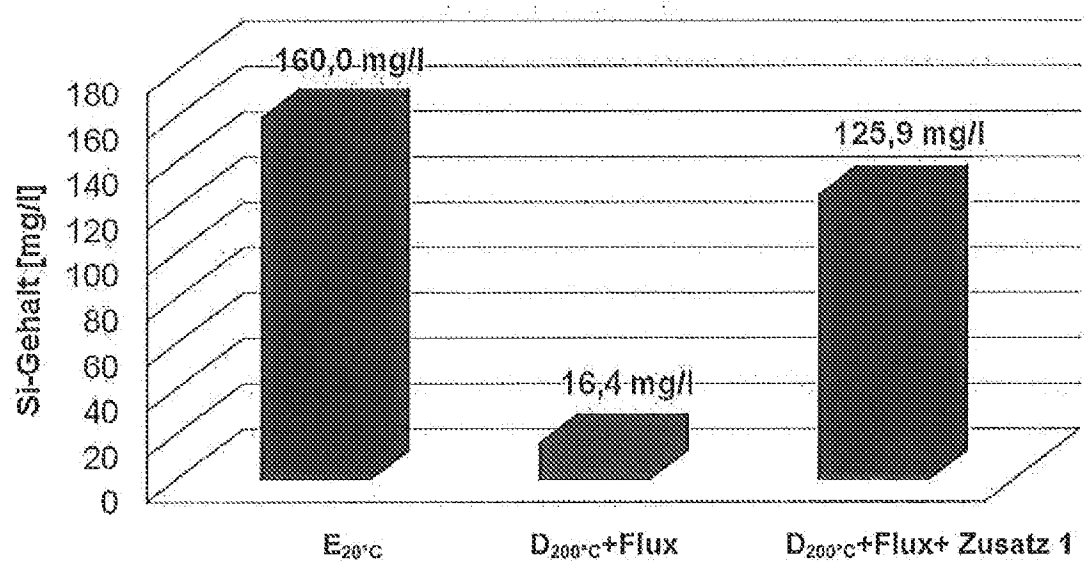
Figur 3



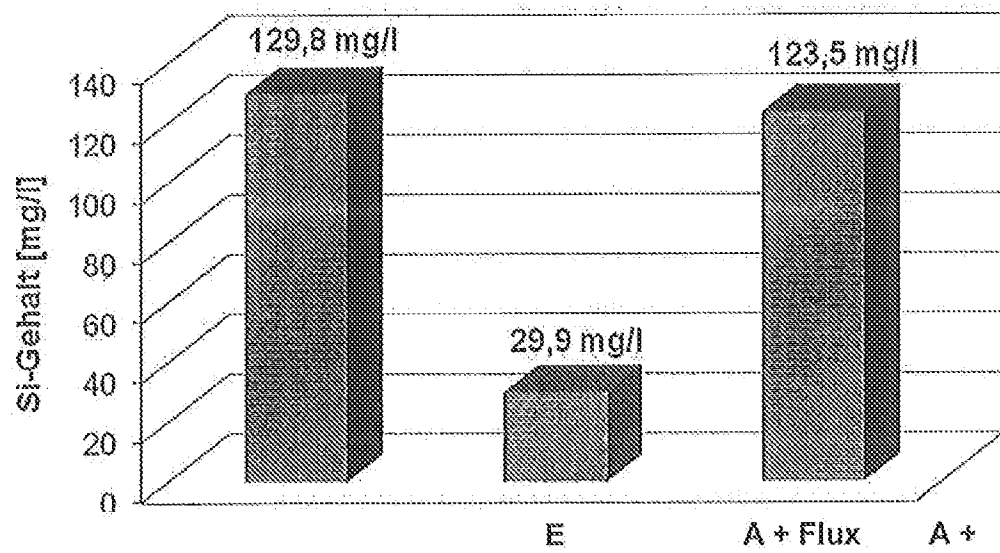
Figur 4



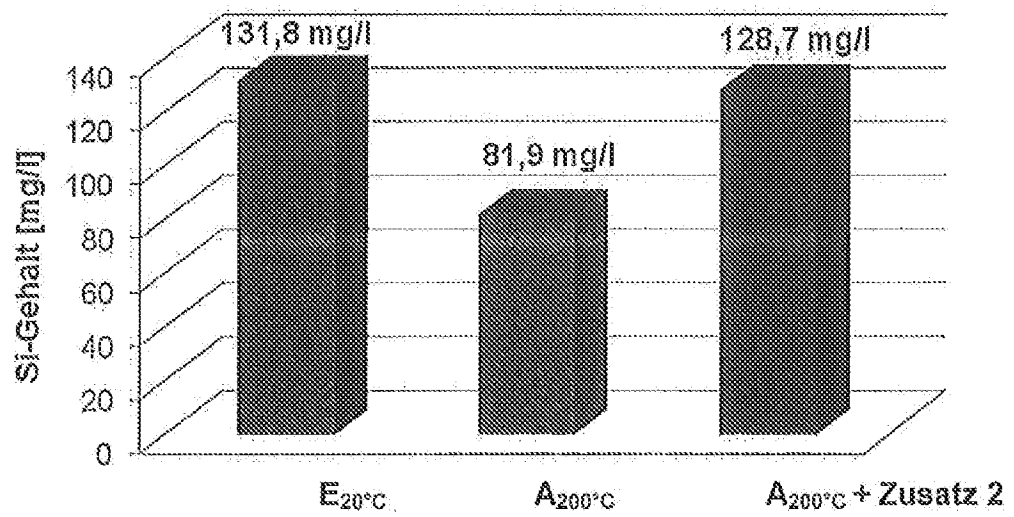
Figur 5



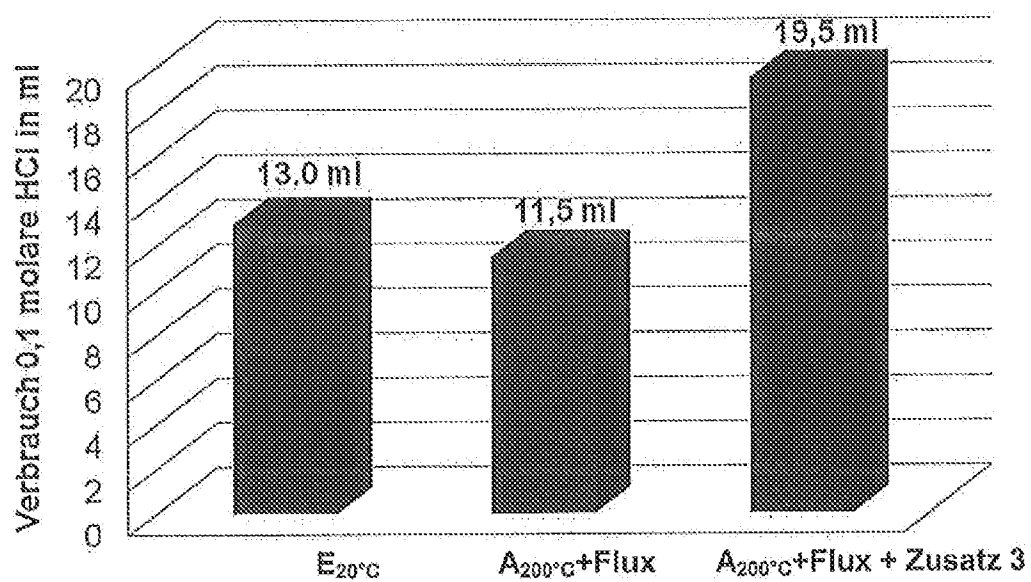
Figur 6



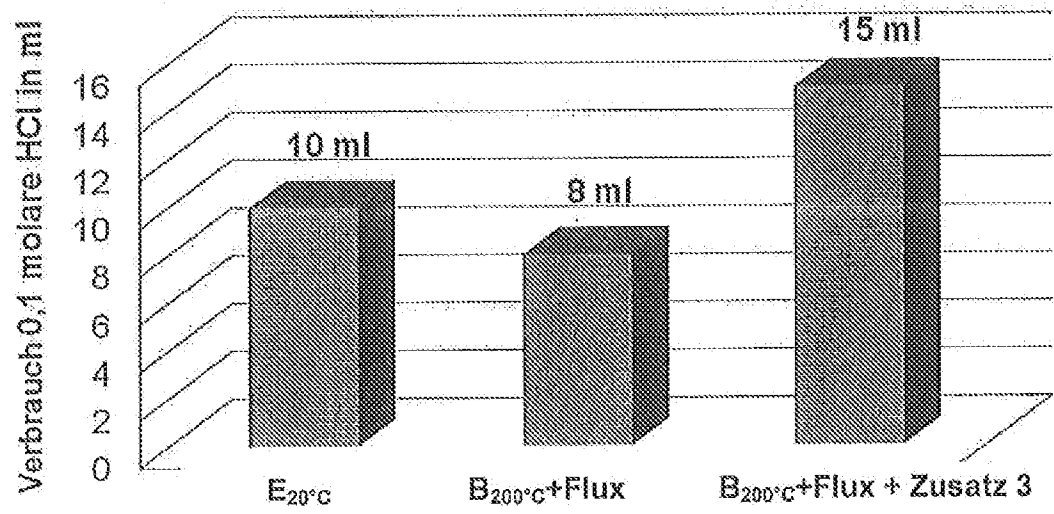
Figur 7



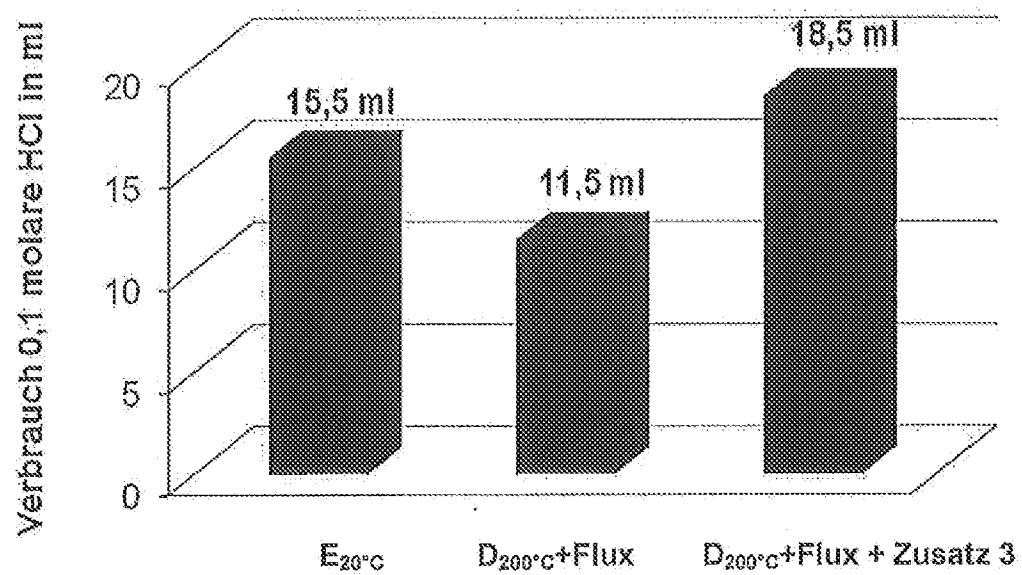
Figur 8



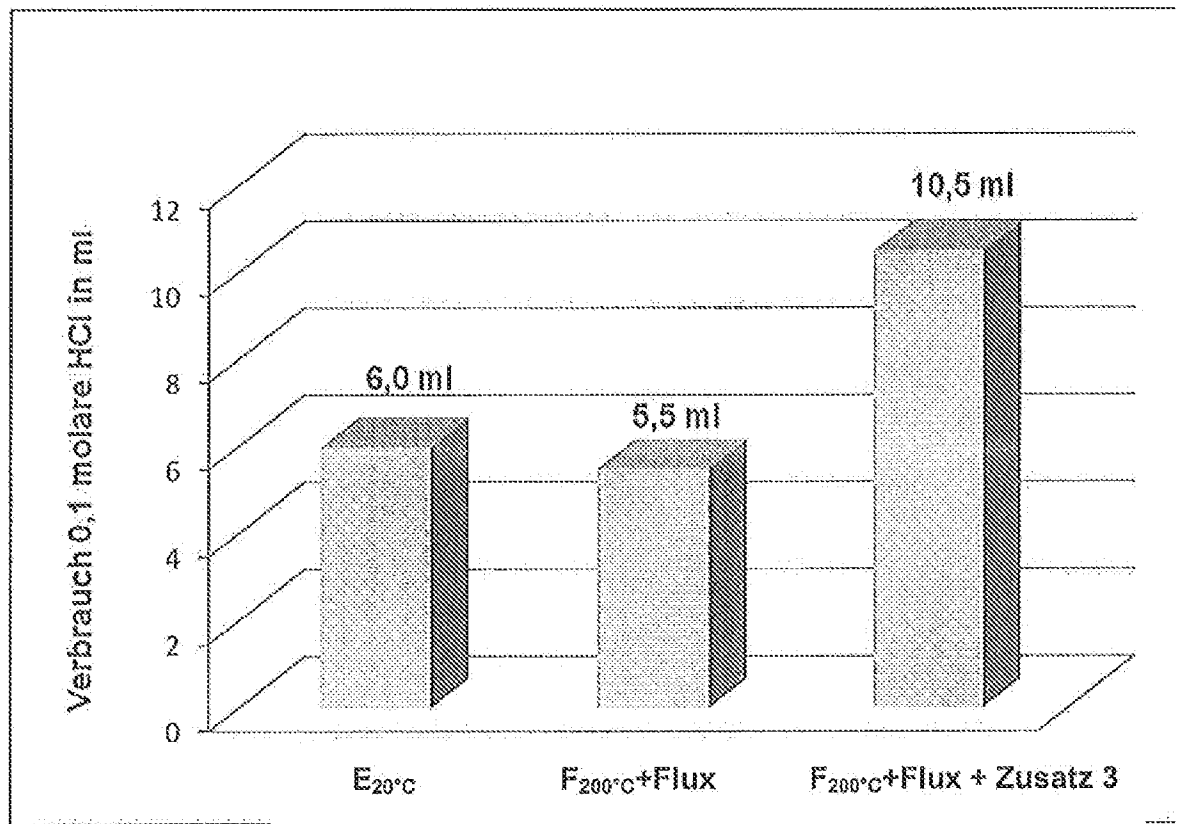
Figur 9



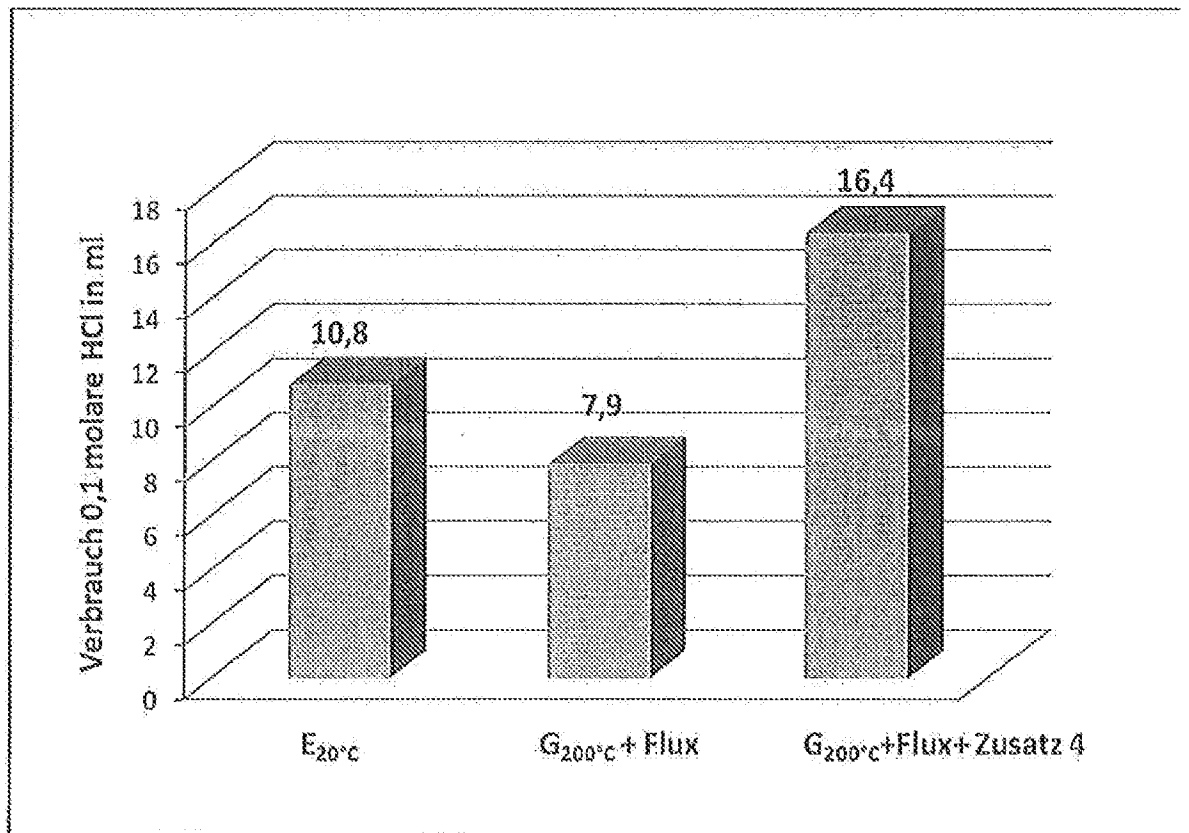
Figur 10



Figur 11



Figur 12



Figur 13

