



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98812911.6

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1150291C

[22] 申请日 1998.11.5 [21] 申请号 98812911.6

[30] 优先权

[32] 1997.11.6 [33] US [31] 60/064596

[86] 国际申请 PCT/US1998/023876 1998.11.5

[87] 国际公布 WO99/024524 英 1999.5.20

[85] 进入国家阶段日期 2000.7.4

[71] 专利权人 阿什兰股份有限公司

地址 美国肯塔基州

[72] 发明人 戴维·E·特科特

小阿诺德·L·科菲

奥尔登·W·奥尔森

迈克尔·A·迪图罗

卡尔·R·斯蒂芬斯

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一元羧酸基的防冻剂组合物

[57] 摘要

把一元脂族羧酸和低含量的钼酸盐一起使用，并与烃基三唑一起形成一个具有良好平衡的抑制腐蚀的配方，其中只含有极少量的使潜在的沉淀最小化的固体物，它显示出在发动机内的经久耐用的冷却剂用途。

1. 一元羧酸基的防冻剂组合物，其中包含
 - a. 作为主要成份的水溶性液醇防冻剂；
 - b. 0.1~10.0 重量%的脂族一元羧酸化合物或其碱金属盐；
 - c. 0.01~5.0 重量%的唑系化合物，它可以是烃基三唑，巯基苯并噻唑，吡唑，异噁唑，异噻唑，噻唑，噻二唑盐，钠 2-巯基苯并噻唑及其结合物；
 - d. 0.01~1.0 重量%的钼酸盐化合物。
2. 根据权利要求 1 的一元羧酸基的防冻剂组合物，所述脂族一元羧酸化合物可以是 C₃-C₁₆ 的脂族一元酸或其碱金属盐。
3. 根据权利要求 1 的一元羧酸基的防冻剂组合物，其中所述脂族一元羧酸是选自己酸，庚酸，异庚酸，辛酸，2-乙基己酸，壬酸，癸酸，十一烷酸，十二烷酸，新癸酸和/或其结合酸。
4. 根据权利要求 1 的一元羧酸基的防冻剂组合物，其中作为主要成份的水溶性液醇防冻剂是选自乙二醇，二甘醇，丙二醇，二丙(撑)二醇，甲醇，乙醇，丙醇，异丙醇以及其结合醇。
5. 根据权利要求 1 的一元羧酸基的防冻剂组合物，其中的钼酸盐化合物是选自钼酸钠，钼酸钾，钼酸锂，钼酸铵，二钼酸铵，七钼酸铵，钼酸钠二水(合)物，钼三噁英，杂多钼酸盐，钼

酸二钠二水(合)物, 钼酸钠 $2\text{H}_2\text{O}$, 三氧化钼, 硅杂多钼酸盐, 以及磷杂多钼酸盐。

6. 根据权利要求 1 的一元羧酸基的防冻剂组合物, 其中的唑系化合物是烃基三唑化合物, 其含量为 0.01~1.0 重量%。

7. 根据权利要求 1 的一元羧酸基的防冻剂组合物, 其中使碱金属氢氧化物或氢氧化铵与己酸, 庚酸, 异庚酸, 辛酸, 2-乙基己酸, 壬酸, 癸酸, 十一烷酸, 十二烷酸, 新癸酸和/或其结合酸进行反应形成相应的一元酸盐。

8. 根据权利要求 1 的一元羧酸基的防冻剂组合物, 其中含有消泡剂。

9. 根据权利要求 1 的一元羧酸基的防冻剂组合物, 其中含有颜料。

10. 根据权利要求 1 的一元羧酸基的防冻剂组合物, 其中含有缓冲剂。

11. 根据权利要求 1 的一元羧酸基的防冻剂组合物, 其中含有生物杀伤剂。

一元羧酸基的防冻剂组合物

技术领域

本发明涉及一个用于抑制和防止暴露在含水溶液中的铝的腐蚀和侵蚀，以及其它金属的腐蚀的，应用于发动机冷却剂系统的酸基防冻剂配方。这种配方还可以抑制矿物质污垢。

常用的防冻剂/冷却剂几乎是以 100%的乙二醇含量售出的。这种浓缩包装具有使用时的灵活性，所以使用者根据需要可以稀释该防冻剂/冷却剂，使用可利用的水稀释以获得所需要的防冻结/沸腾保护。然而，在整个稀释过程中需要进行防腐措施。

在现代汽车工程中，许多发动机组件是由铝制成的。发动机冷却剂，主要是乙二醇或丙二醇基的溶液，必须不但要从运转中的铝制发动机中移除热量，而且同时还要抑制腐蚀作用。老式的汽车发动机不具有铝制组件，因此常用的防冻剂/冷却剂组合物可能会在散热的铝或铝合金制的组件中形成腐蚀。因此曝露于含水系统，例如，水冷式内燃机冷却剂中的水泵就会出现铝的空化侵蚀-腐蚀现象是一个相对新的问题。

现有技术情况

汽车发动机冷却系统是由许多金属，如铝、钢、铸铁、黄铜、铜和焊锡所组成的。发动机冷却剂不但应提供防冻结保护，而且也应能抑制腐蚀。发动机组件经常是薄壁的，以有利于其热传递作用，然而却因此造成了更易受腐蚀并导致损坏的薄弱部分。腐蚀生成物与沉淀物会干扰热传递作用，从而可能会导致发动机的最终过热现象，以及出现由于热应力导致的发动机的损坏。

常用的发动机冷却剂主要包含无机成份，如硅酸盐、磷酸

盐、硝酸盐、硼酸盐与亚硝酸盐。其中，由于抑制剂，特别是硅酸盐的耗尽，会导致使用寿命的问题。同样地，无机盐固有的高固体物含量也会导致潜在的沉淀等问题。胺和亚硝酸盐化合物，它们经常用做防冻剂配方中的腐蚀抑制剂，如果一起使用时会形成潜在危险的亚硝基化合物。人们经常用硬水稀释含有磷酸盐的防冻剂配剂，为此使不溶性的碱土金属磷酸盐从含水的防冻剂溶液中沉淀出来。上述沉淀作用会导致溶液中的磷酸盐的耗尽，从而降低了防冻剂的抗腐蚀的保护作用。上述沉淀的固体会结垢，并堵塞发动机冷却剂系统中的通道。为此，由于硬水相容性问题，几个欧洲汽车制造商已禁用以基于硅酸盐配方的含磷酸盐的防冻剂配方。

最近，汽车工业已经开发了主要以基于羧酸技术的发动机冷却剂工艺。许多美国和外国的专利文献已公开了把许多各种一元的或二元的酸或盐用作腐蚀抑制剂的情况。例如，美国专利 US 4,647,392 中的 Darden 揭示了把 0.1~15 重量%的 C₅-C₆ 的脂族一元酸与相同重量比例的 C₅-C₆ 的二羧酸，以及 0.1~0.5 重量%的烃基三唑一起协同结合使用。上述三唑是典型的甲苯三唑或苯并三唑。上述酸是作为碱性溶液的盐类存在的；此外，美国专利 US 4,946,616 中的 Falla 公开了两个脂族二羧酸和一个烃基三唑的混合物；在美国专利 US 4,587,028 中，Darden 公开了 2~5 重量%的芳族一元羧酸、苯甲酸和 0.5~1.5 重量%的 C₈-C₁₂ 的脂族羧酸，以及碱金属硝酸盐的混合物。英国军用规范 TS 10177(A139)，1978 年 3 月，公开了 4~4.5 重量%的癸二酸(脂族的二羧酸酯)和 0.25~0.30 重量%的苯并三唑的混合物。在美国专利 US4,382,008 中，Boreland 把一个芳族一元羧酸和 C₇-C₁₃ 的二元有机酸，以及常用的抑制剂，如硼酸盐与硅酸盐一起结合组成配剂。然而，使用上述添加剂会增加配方的总体成本。

在美国专利 5,366,651 中, **Maes** 等人强调咪唑可作为缓冲剂用于调节 pH 值, 而且也可作为羧酸基的防冻剂配方中的缓冲剂。咪唑是一个含有两个氮分子的未取代的三唑, 它具有可与氢化合的非常活性的三唑分子并显示出中和或缓冲性能。

总之, 人们已经成功地把许多有机酸, 在其中或与其它的普通组份一起, 以各种方式结合使用。当不存在普通的抑制剂时, 通常所用的酸只有几个百分比。当使用烃基三唑时, 必须对黄色金属, 如铜和青铜, 以及焊锡分别进行保护。这些配方中的羧酸酯主要是抑制亚铁金属和铝。尽管已有成功的实验室数据的报道, 然而就如 **Darden** 和 **Falla** 所述的全酸工艺在发动机应用中的对焊锡的保护作用和防止铝的空化腐蚀-侵蚀方面, 依然存在问题, 此外, 为了弥补上述不足而加入大量的无机盐也会取消低固体含量的益处。

本发明的简述

本发明能满足上述要求, 并提供一种防冻剂/冷却剂组合物。其中使一个线型脂族羧酸, 烃基甲苯三唑和低含量的钼酸盐添加物相结合使用。该钼酸盐在整个稀释过程中降低腐蚀作用, 而不会形成沉淀。该组合物溶于水、醇和水/醇混合物中, 而且与其它普通常用的防冻剂/冷却剂组份相容, 不会腐蚀或损害汽车发动机冷却系统, 而且在较低浓度时也有效。此外, 本发明的腐蚀抑制配剂, 对降低汽车冷却系统的所有金属, 包括散热的铝, 铝合金, 铜, 钢, 铸铁, 青铜, 焊锡等的腐蚀作用是有效的。

本发明的防冻剂配方是乙二醇或丙二醇，一元脂族有机酸、三唑和低含量的钼酸盐的混合物，它也可以使在含水液体中的铝得到有效的抗腐蚀空蚀的协同作用，从而降低腐蚀率。该配方可以在较低的浓度和变化的 pH 范围下起有效作用。上述一元脂族有机酸、烃基甲苯三唑与低含量的钼酸盐的结合使用，不但明显降低以乙二醇为基的冷却剂的空化腐蚀-侵蚀作用，散热的铝的腐蚀作用，以及硬水的沉淀及结垢作用，而且还发现，当使用一定量的上述添加剂时，上述结合会促进铝的抗腐蚀保护作用和冷却剂的使用寿命。因此，上述配方特别适用于汽车的汽油机和柴油机的冷却剂应用。

本发明的一个目的是提供抑制腐蚀的用于防冻剂/冷却剂组合物的配方，其可降低以乙二醇为基的冷却剂的空化腐蚀-侵蚀作用。

本发明的另一个目的是提供抑制腐蚀的用于防冻剂/冷却剂组合物的配方，其中使用一个用于促进冷却剂的稳定性，从而改进冷却剂的使用寿命的酸基配方。

本发明的又一个目的是提供抑制腐蚀的配方，它在防冻剂/冷却剂的整个稀释过程中，可以降低腐蚀作用，而且不会形成沉淀物。

本发明的又一个目的是提供抑制腐蚀的配方，它对降低冷却系统中所有的金属的腐蚀作用是有效的。

本发明的又一个目的是提供抑制腐蚀的配方，它对降低散热的铝的腐蚀作用是有效的。

本发明的又一个目的是提供抑制腐蚀的配方，它对降低硬水的沉淀和结垢作用是有效的。

本发明的又一个目的是提供抑制腐蚀的配方，它溶于醇，醇/水混合物和水中。

本发明的又一个目的是提供抑制腐蚀的配方，它与普通常用的防冻剂/冷却剂组份是相容的。

本发明的又一个目的是提供抑制腐蚀的配方，它可在较低浓度时起有效作用。

本发明的又一个目的是使用一个一元脂族有机酸与一个烷基三唑，以便使在抑制腐蚀的配方中的低含量的钼酸盐能够起降低腐蚀的作用。

本发明的又一个目的是最大限度地确保对亚铁金属的保护，并使其点蚀达到最小化。

本发明的又一个目的是使用钼酸盐，以确保对铝的抗侵蚀和空蚀的保护作用。

通过下列本发明的描述，我们可以更详细了解本发明的上述目的和其它目的。

优选实施例的描述

把一元脂族有机酸和低含量的钼酸盐一起使用，并与烷基三唑一起组成在乙二醇中的混合物，以形成一个具有良好平衡的防冻剂的抑制腐蚀的配方，其中只含有极少量的使潜在的沉淀最小化的固体物，它在发动机测试中显示出惊人的经久耐用性。

此外，据本发明的配方，比较常用的硅基冷却剂，能改进对铝的抗腐蚀保护，而且能延长冷却剂的使用寿命。此外，本发明的抑制腐蚀的配方对降低冷却系统中的所有金属的腐蚀起有效的的作用，它们包括散热的铝、铝合金、铜、钢、铸铁、黄铜、焊锡等。该配方可溶于醇、醇/水混合物和水中，并显示出良好的稳定性。

最佳的防冻剂/冷却剂组合物是一个其 pH 值约为 6~12 的酸基的组合物，其中含有 93% 防冻剂级的二醇类和 4~7% 的腐蚀抑制剂，其余量是水。

在本发明的防冻剂组合物中所用的防冻剂可以是任一适合的可用于组成防冻剂组合物的溶于水的液体醇。上述溶于水的醇包含约 1~4 个碳原子和 1~3 个羟基。可用作本发明的主要成份的二醇类或二醇醚类包括，乙二醇一元醚类，例如乙二醇的甲醚、乙醚、丙醚与丁醚、二甘醇、丙二醇和二丙(撑)二醇。

优选乙二醇或丙二醇作为防冻剂，特别是可从市场购得的含有大量乙二醇与少量二甘醇的混合物。这类可购得的混合物通常含有至少 85~95 重量%的乙二醇，其余量可以是二甘醇以及少量的偶有的物质，如水。可以把其它的水溶性的液体醇与乙二醇相掺混，但该类混合物并不是较佳的。也可以单独或混合地使用价廉的并可从市场购得的水溶性醇类，例如甲醇、乙醇、丙醇与异丙醇。

本发明的浓缩的腐蚀抑制剂配方是一个由一元脂族有机酸、唑系，特别是炔基三唑和低含量的钼化合物所组成的水基

混合物。此外，还可任选地将其它组份，如消泡剂、颜料、咪剂、生物杀伤剂等加入本发明的配方中。上述唑系包括甲苯三唑、苯并三唑，2-巯基苯并噻唑，包括其混合物和其它的取代的吡咯。上述适用的消泡剂包括 PLURONIC®L-61, PATCOTE®415 和其它包括聚硅氧烷型的表面活性剂。上述腐蚀抑制剂配方与其它普通常用的防冻剂/冷却剂组份是相容的，并且在较低的浓度范围内也是有效的。

上述防冻剂配方中最重要的优选成份，无论是强制性或任选性的，将在下文中讨论。

脂族一元酸

上述防冻剂配方中的一元酸组份可以是任一的 C_3-C_{16} 的一元羧酸或其碱金属盐；然而，为了保持所需的溶解度，本发明的优选实施例使用了 C_6-C_{12} 的脂族一元羧酸组份或其碱金属盐。上述脂族一元羧酸最好包括一个或多个的下述酸或异构体：己酸、庚酸、异庚酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、新癸酸和/或其结合物。优选组合物中使用辛酸和 2-乙基己酸作为脂族一元酸。可以使用任一的碱金属的氢氧化物或氢氧化铵形成一价盐，其中以钠和钾为较佳，并以钾盐为最佳。本发明中的一元酸，或其碱金属盐的浓度含量，相对于该浓缩化合物的总重量，约为 0.1~10.0 重量%，并以 1.0~6.0 重量%为宜，最好是 2.0~4.0 重量%(重量百分比基于游离酸计算)。

唑系(吡咯)添加物

在配方中含有唑系(吡咯)物以便抑制黄色金属，如铜和黄铜的腐蚀作用。黄铜恒温箱和散热器盖如同铜和黄铜散热器一样是普通的。本发明的烃基三唑宜为芳族三唑或烷基取代的芳族三唑，并以苯并三唑或甲苯三唑为佳，但最好的烃基三唑是甲苯三唑。能够给铜和黄铜提供防腐蚀保护使用的唑系化合物包括水溶性的三唑类，吡唑，异恶唑，异噻唑，噻唑，噻二唑盐等。通常使用其碱金属盐，特别较佳使用的唑系化合物包括 1, 2, 3-苯并三唑，1, 2, 3-甲苯三唑；钠甲苯三唑和钠 2-巯基苯并噻唑。适用于本发明的唑系化合物包括巯基苯并噻唑的盐类，甲苯三唑的盐类，苯并三唑，及其混合物等。然而，较佳的组合物中使用烃基三唑。通常，上述唑系物质是在 50% 苛性溶液中使用的。

人们认为某些唑系物质，例如钠 2-巯基苯并咪唑，2-咪唑烷硫酮，2-咪唑啉酮和咪唑都是在其环上含有两个氮分子的未取代的唑系物质，并都是非常活性的唑系分子，当与羧酸一起使用时能与氢相结合，显示出中和或缓冲的性质。然而，应用本申请人的较佳实施例中的烃基三唑，苯并三唑，甲苯三唑和其它唑系化合物都是含有三个氮分子的唑系化合物或是比咪唑具有更多取代基的，并更低活性的唑系物质，因此对发动机的组件和密封件的腐蚀性更小些，不同于咪唑，上述选用的具有较低活性和更稳定的配方中的唑系化合物都是重要的对黄色金属的防腐蚀抑制剂。本专利申请人提出的新组合物不是依据活性的咪唑化合物作为缓冲剂。众所周知，咪唑对密封件的损害及对发动机组件的严重损害可高达 2~4% 或以上。虽然在本申请人的配方中可以加入钡酸盐，但是作为通用的缓冲剂的钡酸盐，通常，比起酸基的配方，更多地加入到常用的硅酸盐防冻剂配方中。

根据本发明的含有芳族化合物的较佳唑系化合物优选在其环上具有三个氮原子的唑系化合物，例如在配方中的苯并三唑和甲苯三唑的含量大约为 0.01~5.0 重量%，并以 0.01~1.0 重量%为宜。通常，相对于 100 重量份的含水液体中，所用的 50% 的钠甲苯三唑占据约 0.1~0.5 重量份。

钼酸盐添加剂

适用于本发明的含水系统中的水溶性钼酸盐可以是任一的易溶于水的钼酸的盐类。它们包括碱金属和碱土金属的钼酸盐，以及钼酸铵。这里所述的“碱金属钼酸盐”的含义很宽，其中包括碱金属，碱土金属和铵的钼酸盐。上述有用的钼酸盐的实施例包括：钼酸钠，钼酸钾，钼酸锂和钼酸铵，其中包括二钼酸铵和庚钼酸铵。考虑到成本低，易获得，以及与含水系统的相容性，我们宜用碱金属钼酸盐化合物，钼酸钠，钼酸钠二水(合)物，钼三噁英，杂多钼酸盐和钼酸钾。通常，可以使用的钼酸盐离子的浓度，相对于100重量份的含水液体，大约低于0.5重量份。其中当钼酸盐离子浓度高于上述限定值时，正常情况下并不会对抑制特性或含水体系带来显著改进。而且从经济的角度是不利的。据本发明，人们认为钼的存在有利于在要保护的金属表面上形成一层保护膜，特别是在迅速腐蚀的条件下，例如铝的空化侵蚀腐蚀作用。

适用于本发明的过渡金属化合物包括钼酸的二钠盐二水(合)物，钼酸钠二水(合)物，三氧化钼，硅杂多钼酸盐，磷杂多钼酸盐及其混合物等。可以使用任一相容的过渡金属，例如钼酸盐，钴，铈及其混合物等。此外，还可以使用包括钠，钾，锂，钙，镁等的酸性盐。最优选使用的过渡金属化合物是钼酸的二钠盐二水(合)物或钼酸钠二水(合)物。

上述过渡金属酸是用于抑制据本发明的配方中的腐蚀作用。在配方中存在的过渡金属化合物的含量是0.001~5.0重量%，并以0.01~1.0重量%为宜。上述钼酸盐离子在含水系统中的浓度，相对于100重量份的含水液体，至少是0.001重量份。并

最好是在 100 重量份上述含水液体中,含有 0.005~0.5 重量份的钼酸盐。

在本发明的组合物中加入上述选定量的钼酸盐能够获得比其它脂族一元的防冻剂配方更加低成本的酸基防冻剂/冷却剂组合物。此外,酸基防冻剂组合物对铅焊料是非常有化学活性的。然而,根据本发明的上述选定量的钼酸盐,可以使酸基组合物对铅焊料的缺陷达到最小化。

控制 pH 值的化合物

在不含硅酸盐的防冻剂组合物的优选实施例中,使用 0.5~10.0 重量%,或 1.0~5.0 重量%,并最好是 2.5~3.0 重量%的 45%浓度的氢氧化钾,以调节其 pH 值达到 6.0~12.0,并使 pH 值=8.0~9.0 为宜。此外,也可以添加其它的可控制 pH 值的化合物,例如碱性的和/或酸性的化合物,如 NaOH, KOH 或 NH₄OH 和无机或有机酸,如 HCl, H₂SO₄ 或醋酸,或缓冲剂,如硼酸盐,以保持其 pH 值在 7.0~10.5 范围内。

消泡剂

现有技术中任一适用的消泡剂都可用于本发明配方中。较适用的消泡剂包括: PLURONIC[®]L-61 非离子型表面活性剂(可购自 BASF[®]公司)或 PATCOTE[®]415 液体消泡剂(可购自美国 American Ingredients 公司, Patco Specialty Chemicals 部门)。其中,上述消泡剂的含量可约为 10.0 重量%,并以约 0.001~10.0 重量%为宜,最好是 0.01~0.05 重量%。

其它添加剂

此外，还可以向上述防冻剂/冷却剂溶液中添加苦味剂，颜料，示踪剂和生物杀伤剂。

试验评估

下述实施例进一步描述本发明，但并不构成对本发明的限制。

实施例 1

配料	配方 A, 含脂族羧酸, 钼酸盐和烃基三唑 (重量%)	配方 B, 含脂族羧酸 (重量%)
乙二醇	93.56	93.76
2-乙基己酸	3.00	3.00
氢氧化钾, 45%	2.70	2.70
钼酸钠二水(合)物	0.20	0.00
钠甲苯三唑, 50%	0.50	0.50
消泡剂	0.04	0.04
pH 标定值	8.5	8.5

在实施例 1 中，配方 A 使用一元的脂族有机酸，低含量的钼酸盐和烃基三唑，并溶于乙二醇，配方 B 使用如同配方 A 的化学成份，但没有钼酸盐。上述组份可以根据合理的混合过程，达到任一数量级的结合。除了钼酸盐外，所有的化合物都是液体，而且都易在实验室和生产线上制得。用 ASTM D1384 玻璃仪器试验测试上述配方。测试结果如下所述：

<u>金属</u>	<u>配方 A, 含脂族羧酸,钼酸盐和 烷基三唑重量损失 (毫克/试样片)</u>	<u>配方 B, 含脂族羧酸 重量损失 (毫克/试样片)</u>	<u>通过</u>
铝	-6.4	-4.7	30
铁	-1.1	-0.7	10
钢	0.3	0.1	10
黄铜	3.3	3.7	10
焊锡 70/30	5.5	7.1	30
Modine 95/5	12.6	93.0	30
铜	2.0	1.2	10

上述负数值表示重量增加量。在本实施例中，加入低含量的钼能够使配方 A 保护高铅焊料，而只含有线型脂族羧酸的配方 B 则不能保护高铅焊料。配方 B 只能应用于有限的小客车，而配方 A 使用范围较广，可用于汽车，重型装置，使用柴油发动机的设备，以及工业上应用。

实施例 2

<u>配料</u>	<u>配方 C, 含脂族羧酸, 钼酸盐和烷基三唑 (重量%)</u>
丙二醇	93.56
2-乙基己酸	3.00
氢氧化钾, 45%	2.70
钼酸钠二水(合)物	0.20
钠甲苯三唑, 50%	0.50
消泡剂	0.04
pH 标定值	8.5

在实施例 2 中，配方 C 使用一元的脂族有机酸，低含量的钼酸盐和烃基三唑。然而，其中用丙二醇代替实施例 1 中的乙二醇。

可根据合理的混合过程，使上述组份达到任一数量级的结合。除了钼酸盐外，所有的化合物都是液体，而且都易在实验室和生产线上制得。用 ASTM D1384 玻璃仪器试验测试上述配方，测试结果如下所述：

<u>金属</u>	配方 C, 含脂族羧酸, 钼酸盐和烃基三唑, 重量损失 (毫克/试样片)	<u>通过</u>
铝	-3.8	30
铁	2.8	10
钢	-2.8	10
黄铜	-1.5	10
焊锡 70/30	-2.5	30
Modine 95/5	-23.9	30
铜	-0.7	10

上述负数值表示重量增加量。上述测试结果表明，采用丙二醇的配方 C 或采用乙二醇的配方 A 都通过了 ASTM D1384 试验，即使在高铅焊料也是如此。

实施例 3

配料	配方 A, 含脂族羧酸, 钼酸盐和烃基三唑	配方 D, 含有 Darden 的美国 专利 US4,647,392 所述的化学 组份和癸二酸, 不含钼酸盐
	(重量%)	(重量%)
乙二醇	93.56	余量
癸二酸	0.00	0.30
2-乙基己酸	3.00	3.00
氢氧化钾, 45%	2.70	2.70
钼酸钠二水(合)物	0.20	0.00
钠钾苯三唑, 50%	0.50	0.50
消泡剂	0.04	存在
pH 标定值	8.5	8.53

在实施例 3 中, 配方 A 使用一元的脂族有机酸, 低含量的钼酸盐和烃基三唑, 并溶于乙二醇中, 配方 D 是用了与 Darden 的美国专利 US4,647,392 相类似的化学组份, 其中不含有钼酸盐, 但含有癸二酸。

用 ASTM D1384 玻璃仪器试验测试上述配方, 测试结果如下所述:

金属	配方 A, 含脂族羧酸, 钼酸盐和烃基三唑 重量损失	配方 D, 含有 Darden 的 美国专利 US4,647,392 所述 的化学组份和癸二酸, 不含钼酸盐重量损件	通过
	(毫克/试样片)	(毫克/试样片)	
铝	-6.4	2.9	30
铁	-1.1	0.5	10
钢	0.3	0.1	10
黄铜	3.3	1.8	10
焊锡 70/30	5.5	3.2	30
Modine 95/5	12.6	91.4	30
铜	2.0	1.5	10

上述负数值表示试样重量的增加值。在本实施例中，加入少量的钼可使配方 A 对高铅焊料具有保护作用，与以 Darden 的配方为基的配方 D 相比较，本发明的配方不含癸二酸，线型脂族二羧酸而加入钼，在 ASTM D1384 腐蚀试验中显示出其对高铅焊料具有更好的效果。我们惊奇地发现，单独使用一元酸与根据 Darden 的美国专利 US4,647,392 中的 Darden 一元酸/二元酸混合物对铝的保护性能是一样好的。以 Darden 的专利为基的配方 D 的测试结果几乎与使用配方 B 所测得的结果是相同的。

实施例 4

对下述两个配方进行对照试验，一个是前述的含有一元脂族羧酸，钼酸盐和烃基三唑的配方 A，即本发明的防冻剂组合物；另一个是以乙二醇为基的防冻剂/冷冻剂组合物，即配方 E，它包含以乙二醇为基的二羧酸组合物，其中含有癸二酸和甲苯三唑。

用氢氧化钠中和这些酸使其 pH 值变为约 8.5，配方 E 不含钼或无机添加剂，而且与在英国标准 (British Standard) TS10177(A139)，1978 年描述的防冻剂组合物衍生物相类似。

上述本发明的配方 A 和具有二羧酸的配方 E 都通过了 ASTM D3306 和 ASTM D4985 试验的要求，其中包括一组工业标准冷却剂腐蚀试验，物理性质试验和性能试验。

对每一个冷却剂都在标准条件下进行 Ford BL2-2 的发动机功率计试验。在表 1 中，把根据本发明的配方 A 组合物与配方 E 组合物进行比较，该试验共持续 1728 小时，相当于 120,000 英里的公路路程。该试验对发动机的冷却剂非常重要，经常在一个标准的 672 小时的试验中出现故障。

上述试验参数如下所述：

发动机	1.9 升 Ford Escort
散热器	Contour/Mystique
速率	2400 转/分
扭矩	83NM(28BHP)
循环周期	16 个小时运转，8 个小时停止
冷却剂	45%
散热器输入	225°F
散热器半输出差	35°F

每间隔 96 个小时换下上述腐蚀试验样片，并根据 ASTM D1384 将其清洗、称重，试样片平均小于 10 毫克，30 毫克以下的单个样片显示良好的性能，随时间的变化趋势可能是显著的，极端情况可以忽略。在每一个试验中，发动机运转适当，而且试验后的评估表明发动机和冷却系统的组件都受到每个冷却剂的良好保护。表 1 和表 2 显示了每个试验中的以毫克/试样片计的重量减少结果。

表 1 显示了使用新的防冻剂组合物，即前述的含有一元脂族有机酸，钼酸盐和烷基三唑的配方 A 进行在标准条件下的根据 Ford BL2-2 发动机功率计试验时，所测到的试样片重量试验的数据。

表 1

(-)=重量增加量

重量损耗(毫克/试样片)

小时	铜	焊料	黄铜	钢	铸铁	铸铝
96	180.9	0.4	5.0	1.0	2.8	1.6
192	58.3	2.0	10.7	1.4	2.6	13.0
288	14.3	1.8	15.0	-0.1	-0.4	9.5
384	6.4	7.7	5.9	-0.4	-0.4	32.6
480	4.4	7.0	3.9	0.2	1.0	31.3
576	0.9	8.5	0.8	0.3	1.4	35.5
672	1.9	14.7	1.1	0.0	1.2	23.8
0-672	38.2	6.0	6.1	0.2	1.2	21.0
768	0.4	22.3	0.6	0.5	0.3	35.3
864	1.2	5.6	3.0	0.0	1.1	28.4
960	2.8	6.6	3.5	-0.1	1.8	16.8
1056	5.1	2.0	6.7	0.0	0.5	12.8
1152	4.6	1.9	4.5	-0.3	0.6	11.5
1248	3.5	3.3	3.2	-0.1	0.0	10.3
1344	1.9	1.4	4.0	0.6	0.5	9.2
672-1344	2.8	6.2	3.6	0.1	0.7	17.8
1440	1.8	1.4	3.0	1.4	1.4	4.1
1536	2.3	1.2	3.1	0.9	0.5	7.2
1632	2.3	1.5	2.8	1.2	0.9	3.4
1728	2.1	2.7	1.8	1.0	0.3	10.4
1440-1728	2.1	1.7	2.7	1.1	0.8	6.3
0-1728	16.4	5.1	4.4	0.4	0.9	16.5

表 2

重量损耗(毫克/度样片)

试样片	铜	焊锡	黄铜	钢	铸铁	铸铝
小时						
96	32.2	10.2	19.2	-1.5	-0.3	5.2
192	1.4	0.6	2.6	-0.6	1.7	27.5
288	2.1	2.6	4.4	-1	0.1	32.3
384	1.6	4.6	3.6	-1.2	4.9	25.8
480	0.6	3.5	1.7	-1.1	-0.6	22.1
576	1.7	4.5	2.3	1.8	11.3	19.2
672	0.4	1.2	2.1	-0.9	4.7	17.3
0-672	5.71	3.89	5.13	-0.64	3.11	21.34
768	0.5	3.3	0.3	83.1	37.3	25.1
864	0.8	2.3	0.8	-1.1	3.3	16.7
960	-0.1	0.4	-1.2	-1.7	2.1	3.2
1056	-0.2	2	-0.1	-1	2	14.9
1152	-0.7	0.7	1.8	-1	-4.5	11.9
1248	0.1	4.2	2.2	0.7	-1.7	10.1
1344	1.8	0	2.9	311.6	207.5	73
672-1344	0.31	1.84	0.96	55.80	35.14	12.74
1440	0.7	1.3	1.5	-1	1.2	8.5
1536	2.5	0.1	2	251.2	235.6	16.7
1632	-0.2	1.1	2.3	115.1	90.2	13.5
1728	-0.8	2.2	1.4	274.3	202.6	9.7
0-1728	2.52	2.53	2.79	54.04	41.78	16.05

(-)=重量增加量

表 2 显示了使用以乙二醇为基的防冻剂/冷却剂组合物，即含癸二酸和甲苯三唑的以乙二醇为基的二羧酸组合物的配方 E 进行在标准条件下的根据 Ford BL2-2 发动机功率计试验时所测到的试验数据。

试验结果

如表 1 和表 2 所述，在标准条件下的根据 Ford BL2-2 发动机功率计试验的测试数据表明，含有一元脂族有机酸，钼酸盐和烃基三唑的配方 A，与如表 2 所示的以乙二醇基二羧酸防冻剂/冷却剂组合物为基的含有二羧酸组合物和甲苯三唑的配方 E 相比较，显示出更加优越的对铸铁和钢的持久的保护性能。

表 1 的数据表明，配方 A 组合物通过了 ASTM D1384，其中包括高铅焊锡。本发明使用溶于乙二醇的一元脂族有机酸，少量钼酸盐和烃基三唑，导致铜料的高度丧失，但随时间而钝化。这种情况在对照试验的试样片上只是轻度发生，而且是普通的试验情况。表 1 所示的试样片腐蚀结果表明：根据本发明的含有一元脂族有机酸、低含量钼酸盐和烃基三唑的配方，与如表 2 所示的二羧酸基的冷却剂相比较，显示出更加优越的对铸铁和钢的持久的保护性能。虽然用上述两个配方都能使发动机中的亚铁金属得到很好的保护，但如表 2 所示，当接近含有二羧酸的配方 E 的试验终结时，它对新金属的保护性能就降低了。它起始于第 1384 个小时，这时钢试样重量减少 311.6，铸铁重量减少 207.5 毫克。试验期间持续上述试样重量减少水平。

试验数据清楚地表明：当把一元羧酸，钼酸钠和甲苯三唑用

作乙二醇和丙二醇基防冻剂中的增强性发动机冷却剂时，它比二羧酸配方具有优越性，即可以将使用寿命超过 1728 个小时。

实施例 5

根据本发明的防冻剂配方 A 组合物含有一元脂族有机酸，钼酸盐和炔基三唑，在这里我们将其与乙二醇基防冻剂/冷却剂组合物，即含有癸二酸和甲苯三唑的乙二醇基二羧酸组合物的配方 E，在汽车性能试验方面进行比较。

用 5.9 升(360 立方英寸)发动机的克莱斯勒汽车在科罗拉多州岩石山区进行试验。该汽车用于运输往返于科罗拉多州 Vale 和丹佛国际机场之间的滑雪者，单程为 110 英里，其中该试验汽车是在公路和市内街道上行驶，因此经常有空转和慢速状态。该试验汽车每天行驶 18 个小时，停驶 6 个小时，每周行驶 7 天，共行驶 3 个星期，即总共行驶 8000 英里，进行上述试验的汽车在一年里行驶约 100,000 英里。有 10 辆汽车用于每组试验冷却剂。

用于该试验的汽车发动机可以是新的或修补过的。在加入试验液体前，预先用螯合型清洁剂冲洗和洗净冷却系统。在试验开始时，铜制散热器和加热芯已运转 25,000 英里，更换铝制水泵和定时盖子。用自来水掺混试验冷却剂冲稀至 50%，把 1 加仑的预先稀释好的冷却剂加入到每辆试验汽车中，并使每辆汽车准备好。对所有的修理和有关事务进行维护保养记录。在每 8,000 英里的试验间隔中，取 2~4 盎司的冷却剂试样，在试验结束时，取出发动机，并进行破坏性测评和照相。

每个冷却剂都对发动机和冷却系统元件具有良好的防腐蚀的保护作用。没有任何一辆汽车发生行驶故障。但是在含有二羧酸配方 E 基的冷却剂的汽车发动机的水泵中都出现了问题。

如图 1 所示, 根据本发明的含有一元脂族有机酸, 钼酸盐和羟基三唑的配方 A 组合物对发动机的水泵和定时盖都有保护作用, 显示了其对铝的保护作用, 没有出现锈斑, 发黑或腐蚀情况。

如图 2 所示, 用配方 E 二羧酸基配方保护的发动机的铝制组件出现黑点的腐蚀情况。用配方 E 二羧酸基冷却剂保护的发动机的铝制定时盖子也表现出相似的空化侵蚀腐蚀现象。

这些试验显示了用二羧酸基冷却剂溶液处理的发动机性能的预先估计到会出现的问题。这些试验结果是重要的, 因为行驶了很长路程后如果不及时更换, 会使上述受损的水泵出现泄漏或损坏。同样地, 也可以预测到容积效率会受到汽车的加热的影晌。此外, 该试验进一步显示了含有一元脂族有机酸, 钼酸盐和羟基三唑的配方 A 组合物在防止空化侵蚀腐蚀损害方面的优点和有利作用。

本说明书中的相关文献旨在这些引用的专利或其它文献的参考作用, 包括在本说明书所述的任一引用的专利或其它文献的全文内容。

上述的详细说明主要旨在清楚地理解本发明, 而不能理解为对其的不必要的限制。本领域的技术人员在阅读本说明书后可以做些改进, 而且可以是以本发明的精神或权利要求的范围作为出发点。因此, 本发明专利的说明书的上述实施例并不构成对本发明的限定。本发明主要是包括所提出的权利要求的范围和精神。



图 1



图 2