

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19) ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.06.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.07.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/99305665**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.05.2002**
(Věstník č. 5/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/05661**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/05906**

(21) Číslo dokumentu:

2002 -177

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 09 K 5/20

(71) Přihlašovatel:

**TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, White
Plains, NY, US;**

(72) Původce:

**Maes Jean-Pierre, Merelbeke, BE;
Roose Peter, Sint-Martens-Latem, BE;**

(74) Zástupce:

**PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Synergické kombinace karboxylátů pro snížení
teploty tuhnutí a zpomalení koroze v teplo
předvádějících kapalinách**

(57) Anotace:

Prostředky použité jako chladicí a teplo převádějící kapaliny obsahují vodné roztoky směsi C₁-C₂ karboxylové soli a C₃-C₃ karboxylové soli v synergické kombinaci v poměru od 3:1 do 1:3. Do směsi je také přidávána C₆-C₁₂ kyselina. Vodné prostředky dále obsahují hydrokarbyltriazol a thiazol. Prostředky dobře převádějí teplo, mají nízkou teplotu tuhnutí a nízkokorozivní vlastnosti.

Synergické kombinace karboxylátů pro snížení teploty tuhnutí a zpomalení koroze v teplo převádějících kapalinách

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká vodných teplo převádějících kapalin, zejména nemrznoucích chladicích kapalin a obecně chladicích kapalin, které poskytují ochranu proti mrazu i korozi, využívajících synergických kombinací karboxylových kyselin. Teplo převádějící kapaliny tohoto vynálezu jsou nejedovaté, šetrné k životnímu prostředí a vykazují lepší vlastnosti převodu tepla ve srovnání s tradičními chladicími a teplo převádějícími kapalinami na bázi glykolu. Je také dosaženo lepší ochrany proti korozi ve srovnání s teplo převádějícími kapalinami na bázi mravenčanů a octanů, které užívají běžné inhibitory koroze. Teplo převádějící kapaliny předkládaného vynálezu mohou být použity při jakékoliv operaci s výměnou tepla, v průmyslových tepelných výměnících, mrazicích a chladicích systémech, chladicích věžích, otevřených a uzavřených tepelných výměnících a chlazení motorů s vnitřním spalováním. Kapaliny chrání zařízení před mrazem a korozi.

Dosavadní stav techniky

Účinná výměna tepla

Teplo převádějící kapaliny, použité pro přenos tepla v průmyslových nebo automobilových aplikacích, jsou téměř bez výjimky vodné. Účinnost těchto kapalin pro odvod tepla z teplo vytvářejících povrchů je daná měrným teplem a tepelnou vodivostí kapaliny. Měrné teplo látky je poměr její tepelné jímavosti k tepelné jímavosti vody. Tepelná jímavost je množství tepla nutného k vytvoření jednotkové změny teploty v jednotce hmoty. Tepelná vodivost látky je rychlost převodu tepla vedením hmotou jednotkové tloušťky přes jednotkovou plochu pro jednotkovou změnu teploty. Viskozita teplo převádějících kapalin je také faktorem ve vyhodnocování celkové účinnosti převodu tepla – lepší tekutost přispívá k účinnému převodu tepla. Ve srovnání s většinou dalších teplo převádějících kapalin má voda nejvyšší měrné teplo, nejvyšší tepelnou vodivost a nejnižší viskozitu. Zatímco voda je nejúčinnější teplo převádějící kapalina, neposkytuje požadovanou ochranu proti mrazu a korozi.

Snížení teploty tuhnutí

Je známo, že teplo převádějící kapaliny a motorové chladicí kapaliny obsahují vysoké koncentrace anorganických solí ke snížení teploty tuhnutí. Chlorid vápenatý je příkladem solí používaných k tomuto účelu. Stejně jako ostatní anorganické soli používané k ochraně proti mrazu, je extrémně korozivní a inhibitory nejsou přiměřenou ochranou proti korozi. Další nevýhodou takových chladicích kapalin je, že při velmi nízkých teplotách se rozpustnost anorganických solí snižuje. Tyto nevýhody omezují použití anorganických solí ke snížení teploty tuhnutí ve vodě.

Ropné produkty, jako je petrolej, se také používají v tepelněvýměnných a chladicích systémech jako úplná náhrada vody, ale pro nepříznivý vliv na gumové hadice, špatný převod tepla a hořlavost je jejich použití nepraktické. Jako spolehlivější se ukázaly organické hydroxylové sloučeniny, z nichž ethylenglykol se stal široce používaným. Další základy teplo převádějících kapalin zahrnují glycerol, propylenglykol a alkoholy s nižší teplotou varu jako je methanol. Z těchto základů je dnes používán pouze propylenglykol, protože je na rozdíl od ethylenglykolu málo jedovatý. Obecně se dnes používají směsi voda/glykol, protože jsou chemicky stabilní a slučitelné s elastomery a plasty používanými v systémech výměny tepla. Navíc poskytují cenově výhodnou ochranu proti mrazu a varu a mohou být ve spojení s inhibitory dobrou ochranou proti korozi. Ethylenglykol má přednost jako základ teplo převádějící kapaliny pro svou ve srovnání s methanolem vysokou teplotu varu a teplotu vznícení, a pro svou ve srovnání s propylenglykolem nižší viskozitu (lepší tekutost) a nízkou cenu. Propylenglykol je užíván v případech, kdy je žádoucí nižší jedovatost. Schopnost výměny tepla vodných roztoků snižujících teplotu tuhnutí se zmenšuje se vzrůstajícím obsahem složky snižující teplotu tuhnutí.

Čistá voda zůstává lepší teplo převádějící kapalinou ve srovnání s jakoukoliv směsí ethylen, nebo propylenglykolu. Musí být učiněn kompromis mezi požadovanou ochranou proti mrazu a schopností výměny tepla. Vodné roztoky glykolu mají při vyšší koncentraci glykolu vyšší viskozitu. Lepší tekutosti je tak dosaženo u roztoků s nižším obsahem teplotu tuhnutí snižujících látek. Alkalické soli nižších organických kyselin, jako jsou octan nebo mravenčan alkalického kovu, rozpuštěny ve vodě rovněž chrání před mrazem. Ve srovnání s glykolem mají roztoky octanů a mravenčanů lepší schopnost převodu tepla a nižší viskozitu při stejné úrovni ochrany před mrazem. Jsou také šetrnější k životnímu prostředí než glykoly. Kapaliny na bázi mravenčanů a octanů se uplatnily jako teplo výměnné kapaliny a odmrazovací kapaliny pro letištní dráhy.

Ochrana proti korozi

Koroze u tepelněvýměnných a motorových chladicích systémů má dva hlavní účinky: zničení kovových částí rovnoměrným úbytkem, nebo místním napadením (důlková, štěrbinová koroze) a tvorbu nerozpustných produktů koroze, které blokují tepelné výměníky, termostatické ventily, filtry a další části a zabraňují převodu tepla usazováním na površích tepelné výměny. Nehledě na složení prostředku ke snížení teploty tuhnutí, inhibitory koroze jsou potřebné ke snížení a kontrole koroze kovů v kontaktu s kapalinou.

Podstata vynálezu

Jedním aspektem vynálezu je, že určité vodné roztoky organických karboxylátů mají velmi nízkou teplotu tuhnutí v eutektických směsích, to je směsích smíchaných v takovém poměru, že teplota tuhnutí je minimální a složky tuhnou současně. To je velmi důležité, protože celkový obsah organické soli může být významně snížen ve srovnání s běžnými jednouhlíkatými karboxylátovými (mravenčan nebo octan) systémy nabízejícími stejnou ochranu proti mrazu. Výhodou není pouze zlepšená ekonomika, ale také lepší převod tepla v důsledku vyššího měrného tepla a zlepšená tekutost v důsledku vyššího obsahu vody při stejné ochraně proti mrazu. Především bylo zjištěno, že roztoky solí nižších (C_1 - C_2) karboxylových kyselin v kombinaci se solemi vyšších (C_3 - C_5) karboxylových kyselin poskytují synergickou ochranu proti mrazu. Velmi účinná eutektika byla nalezena pro kombinaci alkalických solí C_1 karboxylové kyseliny (methanová, neboli mravenčí kyselina) a C_3 karboxylové kyseliny (propanová neboli propionová kyselina).

Dalším aspektem vynálezu je, že lepší synergická ochrana proti mrazu a korozi je vytvořena přidáním jedné nebo více C_6 - C_{12} karboxylových kyselin. Bylo zjištěno, že víceuhlíkaté karboxyláty (C_{12} - C_{16}) rovněž zvyšují ochranu proti korozi, ale jejich rozpustnost v roztocích solí je velmi omezená. Případné přidání hydrokarbyltriazolů nebo thiazolů může dále zlepšit ochranu proti korozi.

Detailní popis

Synergická ochrana proti mrazu u roztoků solí nižších (C_1 - C_2) a vyšších (C_3 - C_5) karboxylových kyselin

Teplota tuhnutí karboxylátových směsí podle tohoto vynálezu je mnohem nižší než se očekávalo ve srovnání se snížením teploty tuhnutí určeným pro jednotlivé složky. Výhodné

poměry jsou od 3 : 1 do 1 : 3, výhodněji 1 : 1. To může být ukázáno na pokusných datech vodných směsí mravenčanu draselného (C_1) a propionanu sodného (C_3). Tabulka 1 ukazuje výsledky snížení teploty tuhnutí pro různé roztoky C_1 a C_3 karboxylátů.

TABULKA 1

Váhový poměr Mravenčan draselný(C_1) : Propionan sodný(C_3) Voda 100	Teplota tuhnutí °C
40 : 0	-36
35 : 5	-38
30 : 10	-42
20 : 20	-48
25 : 15	-45
0 : 40	-32

Čistý roztok mravenčanu draselného (40 : 0) ve vodě má teplotu tuhnutí -36°C . Stejná koncentrace propionanu sodného (40 : 0) ve vodě má teplotu tuhnutí -32°C . Ve směsi těchto dvou složek je teplota tuhnutí pod -48°C při poměru 20 : 20, což je daleko nižší teplota, než očekávaný průměr -34°C , vypočítaný s použitím doplňkového pravidla. Zákony snížení molekulární teploty tuhnutí evidentně nejsou pro tento typ roztoku platné. Kombinace přidaných organických solí zřejmě zasahuje do tuhnutí vody v ledové krystaly tím způsobem, že snižuje možnost vytvoření běžné krystalické struktury v molekulách vody. Bez ohledu na teorii se má za to, že vybrané kationty hrají důležitou roli v synergickém snížení teploty tuhnutí. Záměna sodíku za draslík v propionanu nepřináší tak výrazný efekt ochrany proti mrazu. A tak nejvýhodnějším systémem je kombinace C_1 draselné karboxylové soli a C_3 sodné karboxylové soli.

Podobný synergický efekt byl nalezen u kombinací dalších roztoků s různým počtem uhlíků, např. vodné směsi solí kyseliny octové (C_2) a máselné (C_4).

Další zlepšená synergická ochrana proti mrazu a korozi po přidání jedné nebo více C₆-C₁₂ karboxylových kyselin k vodným roztokům solí nižších (C₁-C₂) a vyšších (C₃-C₅) karboxylových kyselin

Použití C₆-C₁₂ karboxylátů jako inhibitorů koroze bylo zkoumáno ve vodných roztocích solí nižších (C₁-C₂) a vyšších (C₃-C₅) karboxylových kyselin používaných ke snížení teploty tuhnutí. Různé kombinace běžných inhibitorů, jako jsou borax, benzoáty, molybdenany a dusitany jsou v současnosti používány s hydrokarbyltriazolem k ochraně proti korozi v roztocích octanů a mravenčanů. Některé z těchto inhibitorů jsou jedovaté a škodlivé pro životní prostředí. Jiné nejsou v roztocích organických solí příliš stabilní a mohou se za vysokých teplot, nebo silných mrazů z roztoku vysrážet. Bylo zjištěno, že tyto problémy mohou být vyřešeny použitím C₆-C₁₂ karboxylátových inhibitorů v C₁-C₅ karboxylátových roztocích pro snížení teploty tuhnutí v množství 1 až 10 %. Celková stabilita produktu je prokázána. Bylo zjištěno další synergické zlepšení vlastností pro ochranu před mrazem. Samy o sobě C₆-C₁₂ karboxyláty snižují teplotu tuhnutí bezvýznamně. Přidání malého množství C₆-C₁₂ kyselin ke kombinaci kyselin dále výrazně zlepšuje vlastnosti ochrany proti mrazu. Tabulka 2 ukazuje snížení teploty tuhnutí po přidavku 5 % heptanoátu sodného (C₇).

TABULKA 2

Váhový poměr Mravenčan draselný (C ₁) : Propionan sodný (C ₃) : Heptanoát sodný (C ₇) Voda 100	Teplota tuhnutí °C
40 : 0 : 5	-42
35 : 5 : 5	-46
30 : 10 : 5	-49
20 : 20 : 5	neurčena (pod -50)
25 : 15 : 5	-50
0 : 40 : 5	neurčena (pod -50)

Srovnání mezi různými roztoky solí nižších organických kyselin s běžnými inhibitory a nově vyvinutými synergickými kombinacemi roztoků na bázi karboxylátu ukázalo významné zlepšení ochrany proti korozi.

Předkládaný vynález bude vysvětlen na následujících příkladech, které ho nijak nevymezují. Tabulky 3 a 4 ukazují výsledky testů koroze.

Příklady provedení vynálezu

Srovnávací příklad A (běžný prostředek na bázi mravenčanu)

Byl připraven jeden litr vodného nemrznoucího prostředku obsahujícího 320 g hydroxidu draselného, 275 ml kyseliny mravenčí (98%), 15 g benzoátu sodného a 2 g tolyltriazolu pH = 8,8.

Příklad vynálezu 1

Byl připraven jeden litr vodného prostředku obsahujícího 320 g hydroxidu draselného, 275 ml kyseliny mravenčí (98%), 13 g kyseliny 2-ethylhexanové, 1 g kyseliny sebakové, 0,8 g tolyltriazolu a 4 g hydroxidu sodného, upravený na pH 9.

Příklad vynálezu 2

Byl připraven jeden litr vodného nemrznoucího prostředku obsahujícího 115 g hydroxidu draselného, 110 ml kyseliny mravenčí (98%), 200 g propionanu sodného, 16,2 g kyseliny 2-ethylhexanové, 1,26 g kyseliny sebakové, 1,0 g tolyltriazolu a 4 g hydroxidu sodného, upravený na pH 9.

Srovnávací příklad B (běžný prostředek na bázi octanu)

Byl připraven jeden litr vodného nemrznoucího prostředku obsahujícího 400 g hydroxidu draselného, 60 ml kyseliny mravenčí (98%), 360 ml kyseliny octové (99,5%), 800 ml vody, 5 g benzoátu sodného a 1 g benzotriazolu.

Příklad vynálezu 3

Byl připraven jeden litr vodného nemrznoucího prostředku obsahujícího 400 g mravenčanu draselného, 16,2 g kyseliny 2-ethylhexanové, 1,26 g kyseliny sebakové, 1,0 g tolyltriazolu a 4 g hydroxidu sodného, upravený na pH 8,8.

Příklad vynálezu 4

Byl připraven jeden litr vodného prostředku obsahujícího 115 g hydroxidu draselného,

110 ml kyseliny mravenčí (98%), 200 g propionanu sodného, 13 g kyseliny 2-ethylhexanové, 1 g kyseliny sebakové, 0,8 g tolyltriazolu a 4 g hydroxidu sodného, upravený na pH 8,2.

TABULKA 3

Testy koroze ve skle – 336 hodin – podobný s ASTM D1384

		váhový úbytek (mg/blok)					
		měď	pájecí kov	mosaz	ocel	železo	hliník
(př. srovnávací)	Př. A	9,9	115,4	1,2	4,0	174,5	-0,1
(př. vynálezu)	Př. 1	2,9	88,2	2,8	38,6	96,3	-3,2
(př. vynálezu)	Př. 2	3,0	79,8	2,5	12,4	19,8	

TABULKA 4

Test koroze hliníku za horka - podobný s ASTM D4340

		prostředek	váhový úbytek na hliníkovém bloku (mg/cm ² /týden)
(př. vynálezu)	Př. 1		0,51
(př. srovnávací)	Př. B		7,01
(př. vynálezu)	Př. 3		1,54
(př. vynálezu)	Př. 4		1,47

Je vidět, že příklady předkládaného vynálezu ukazují snížení váhového úbytku mnoha kovů, např. mědi, pájky a železa. Váhový úbytek hliníkových bloků (tabulka 4) je důležitý, protože hliník je hlavní součástí automobilových motorů.

Průmyslová využitelnost

Prostředky podle vynálezu jsou vhodné ke snížení teploty tuhnutí v chladicích a teplo převádějících kapalinách a k ochraně proti korozi.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vodný kapalný prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá jako teplo převádějící kapalina a obsahuje směs soli C₁-C₂ karboxylové kyseliny a soli C₃-C₅ karboxylové kyseliny.
2. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje C₆-C₁₂ karboxylát
3. Prostředek podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje hydrokarbylthiazol nebo hydrokarbyltriazol.
4. Prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že poměr soli C₁-C₂ karboxylové kyseliny k soli C₃-C₅ karboxylové kyseliny je od 3 : 1 do 1 : 3.
5. Prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že poměr soli C₁-C₂ karboxylové kyseliny k soli C₃-C₅ karboxylové kyseliny je 1 : 1.
6. Prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sůl C₁-C₂ karboxylové kyseliny je draselná
7. Prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sůl C₃-C₅ karboxylové kyseliny je sodná
8. Prostředek podle kteréhokoliv z nároků 2 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že C₆-C₁₂ karboxylát je v roztoku přítomen v množství 1 až 10 váhových procent.
9. Prostředek podle kteréhokoliv z nároků 2 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje směs mravenčanu draselného, propionanu sodného a heptanoátu sodného.
10. Prostředek podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jeho složky jsou v daném pořadí v poměru 20 : 20 : 5.
11. Prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jeho pH je od 8 do 9,5.

12. Použití prostředku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11 jako chladicího prostředku.
13. Použití prostředku jako chladicího prostředku u automobilových motorů.