

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380104743.3

[43] 公开日 2006年1月11日

[11] 公开号 CN 1720311A

[22] 申请日 2003.11.20

[21] 申请号 200380104743.3

[30] 优先权

[32] 2002.12.2 [33] US [31] 10/307,683

[86] 国际申请 PCT/US2003/037258 2003.11.20

[87] 国际公布 WO2004/050785 英 2004.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.1

[71] 申请人 德士古发展公司

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 R·J·佩利特 P·O·弗里茨

L·S·小巴特利

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

高温应用的防冻冷却剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及含有一些添加剂的改进的防冻冷却剂组合物，所述添加剂的作用是在高热条件下增加二醇/水冷却剂组合物中二醇组分的热稳定性，并降低二醇组分的降解倾向。这些添加剂包括具有羧酸部分和羟基部分的有机化合物和丙三羧酸。本发明另一方面涉及在发动机冷却/加热系统内改进二醇/水冷却剂组合物中二醇组分稳定性的方法，该方法通过利用热稳定性添加剂配制二醇/水冷却剂组合物而形成改进的冷却剂组合物，并使发动机的冷却/加热系统与改进的冷却剂组合物接触。

1. 一种防冻冷却剂组合物，它包括重量比分别为约 95:5 至约 5:95 的水和二醇，且含有约 0.01-5.0wt% 的适于改进所述组合物的高温二醇稳定性的热稳定添加剂，所述添加剂选自：至少一种含羧基部分和羟基部分的有机化合物、丙三羧酸及它们的混合物。

2. 权利要求 1 的组合物，其中热稳定性改进添加剂是选自单、二和三羟基苯甲酸及其衍生物的碱金属盐中的至少一种化合物。

3. 权利要求 2 的组合物，其中在苯甲酸的苯环上羟基部分不与羧酸根部分相邻。

4. 权利要求 2 的组合物，其中羟基苯甲酸是选自水杨酸、乙酰基水杨酸、二羟基苯甲酸、鞣酸及其相应盐中的至少一种。

5. 权利要求 1 的组合物，其中添加剂是三羧酸或其相应盐。

6. 权利要求 5 的组合物，其中三羧酸是选自柠檬酸、异柠檬酸、丙三羧酸及其相应盐中的至少一种。

7. 权利要求 1 的组合物，其中二醇与水的重量比分别为约 60:40 至约 40:60。

8. 权利要求 1 的组合物，其中起始 pH 为约 7-11。

9. 权利要求 1 的组合物，其中二醇是选自单乙二醇、单丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、丁二醇、己二醇和甘油中的至少一种。

10. 一种改进防冻冷却剂组合物的高温二醇稳定性的方法，所述组合物包括重量比分别为约 95:5 至约 5:95 的水和二醇，其改进之处包括使所述防冻冷却剂组合物与约 0.01-5.0wt% 的至少一种热稳定性改进添加剂接触，所述添加剂选自：至少一种含羧基部分和羟基部分的有机化合物、丙三羧酸及它们的混合物。

11. 权利要求 10 的方法，其中热稳定性添加剂选自单、二和三羟基苯甲酸、其衍生物及其混合物的碱金属盐。

12. 权利要求 11 的方法，其中在苯甲酸的苯环上羟基部分不与羧

酸根部分相邻。

13. 权利要求 11 的方法，其中羟基苯甲酸是选自水杨酸、乙酰基水杨酸、二羟基苯甲酸、鞣酸及其相应盐中的至少一种。

14. 权利要求 10 的方法，其中热稳定性改进添加剂是三羧酸或其相应盐。

15. 权利要求 14 的方法，其中三羧酸是选自柠檬酸、异柠檬酸、丙三羧酸及其相应盐中的至少一种。

16. 权利要求 10 的方法，其中二醇与水的重量比分别为约 60:40 至约 40:60。

17. 权利要求 10 的方法，其中起始 pH 为约 7-11。

18. 权利要求 10 的方法，其中二醇是选自单乙二醇、单丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、丁二醇、己二醇和甘油中的至少一种。

19. 一种制备改进的高温二醇稳定的防冻冷却剂组合物的方法，该方法包括：

(i) 混合重量比分别为约 95:5 至约 5:95 的水和二醇，形成水/二醇溶液；

(ii) 使所述水/二醇溶液与约 0.01-5.0wt% 的至少一种热稳定性改进添加剂接触，所述添加剂选自：至少一种含羧基部分和羟基部分的有机化合物、丙三羧酸及它们的混合物。

20. 权利要求 19 的方法，其中热稳定性改进添加剂选自单、二和三羟基苯甲酸、其衍生物及其混合物的碱金属盐。

21. 权利要求 20 的方法，其中在苯甲酸的苯环上羟基部分不与羧酸根部分相邻。

22. 权利要求 20 的方法，其中羟基苯甲酸是选自水杨酸、乙酰基水杨酸、二羟基苯甲酸、鞣酸及其相应盐中的至少一种。

23. 权利要求 19 的方法，其中热稳定性改进添加剂是三羧酸或其相应盐。

24. 权利要求 23 的方法，其中三羧酸是选自柠檬酸、异柠檬酸、

丙三羧酸及其相应盐中的至少一种。

25. 权利要求 19 的方法，其中二醇与水的重量比分别为约 60:40 至约 40:60。

26. 权利要求 19 的方法，其中起始 pH 为约 7-11。

27. 权利要求 19 的方法，其中二醇是选自单乙二醇、单丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、丁二醇、己二醇和甘油中的至少一种。

高温应用的防冻冷却剂组合物

技术领域

本发明涉及发动机防冻冷却剂组合物，其在发动机冷却/加热系统内改进二醇/水冷却剂组合物中二醇组分的热稳定性。

背景技术

公知在内燃机与柴油机的换热系统如中心加热回路和发动机冷却系统内使用传热流体。一般来说，在这些系统内传热流体接触形成换热回路不同部件的各种金属、合金和其它组件。最典型的是，在内燃机和重型柴油机发动机应用中使用的冷却剂依赖于除去因内部燃烧过程产生的过量热量。

冷却剂(也被称为防冻组合物)通常包括水溶性有机流体以降低传热流体的冰点。所述水溶性有机流体也被称为有机冰点抑制剂。这种水溶性有机流体典型地为二醇，例如单乙二醇或单丙二醇。也可使用其它相当的二醇，如1,3-丁二醇、己二醇、二乙二醇、甘油、二丙二醇和1,3-丙二醇。还通常将腐蚀抑制剂加入到防冻组合物中。

通常用水稀释二醇基防冻组合物，为的是制备现成的含水传热流体。通过防冻组合物的所需冰点温度来决定在防冻组合物内的有机冰点抑制剂组分含量与水含量的重量比。选择水和有机冰点抑制剂组分的特定组合以供所需的传热、冰点和沸点性能。

防冻冷却剂组合物还含有防止腐蚀、发泡和结垢的添加剂、及用于流体鉴别目的染料和控制组合物pH的缓冲剂。

在发动机制造中目前的趋势是更高的效率和降低的环境影响。可通过增加功率输出，同时降低发动机尺寸和重量来实现较高的效率。这反过来会对发动机冷却系统增加热负担，同时常常降低冷却系统的体积。这种变化导致较高的冷却剂操作温度。但效率的提高常常伴随着冷却剂降解的增加。

防冻冷却剂组合物可按照多种方式降解。较高的温度可加速冷却剂腐蚀抑制剂的耗尽，从而过早缩短冷却剂的有用寿命。因此，进行化学反应以保护金属表面的腐蚀抑制剂在高温下能以增加的速度进行反应。例如，为保护铸铁而添加的亚硝酸盐抑制剂在使用中典型地转化成硝酸盐并使铁表面转化成钝化状态。较高的温度加速亚硝酸盐转化成硝酸盐，从而导致抑制剂耗尽，接着是降低的铁表面保护和增加的铁腐蚀。最终缩短冷却剂的寿命。

此外，常常由二醇组成的冷却剂基础流体本身可通过可能被金属表面催化的氧化过程，降解成二醇的分解产物，如甲酸酯和甘醇酸酯。这些氧化产物倾向于呈酸性，和本身可侵蚀冷却系统组件。因此，存在甘醇酸酯和甲酸酯可加强铁的腐蚀过程。

现有技术的机动车和重型冷却剂技术被设计成典型地在约 180-220°F 范围内的温度下使用，同时散发热量且需要冷却的散热表面，如发动机机体、涡轮增压器、废气冷却器和燃料注射器，可形成范围为约 230-275°F 的接触冷却剂的表面温度。当这种趋势继续时，认为冷却剂的操作温度将增加到大于 230°F，和散热表面的温度可以为约 450-600°F 的量级。

在设计使用温度下，现有技术冷却剂利用无机或羧酸盐的抑制而抗金属腐蚀。在对酸性二醇分解产物的有害影响的缓冲方面，它们在一定程度上也是有效的。但在机动车冷却系统的操作温度预期增加时，现有技术的腐蚀保护、抑制剂耗尽及二醇的稳定性可能受到负面影响。

Miyake 等的 US 5851419 公开了一种防冻组合物，它含有与苯甲酸衍生物组合的琥珀酸衍生物，以提供改进的腐蚀保护和更大的缓冲能力。改进的缓冲能力可通过用酸滴定防冻组合物并注意需要增加的酸来降低冷却剂的 pH 来例举。当二醇降解成酸性产物时，组合物因提高的缓冲能力将抗 pH 下降。

Hirozawa 的 US 4241016 公开了使用羟基苯甲酸作为腐蚀抑制剂与机硅氧烷硅酸酯共聚物和能在 pH 为 9-11 的范围内缓冲的 pH 缓冲剂组合来抑制金属、特别是铝腐蚀的方法。

Mohr 等的 US 4460478 公开了一种冷却剂组合物，它含有含 25-4000ppm 硅的 pH 范围为 6-8 的原硅酸酯。Mohr 还公开了羟基苯甲酸盐作为腐蚀抑制剂。

Burns 等的 US 5085793 公开了一种防冻组合物，其中羟基苯甲酸盐用于腐蚀保护。该防冻组合物包括二醇和至少一种羧基紧邻羟基的羟基取代的芳族羧酸。还公开了一种抑制金属腐蚀的方法。腐蚀抑制剂包括羟基苯甲酸盐以及硼酸盐、硅酸盐、苯甲酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、钼酸盐、噻唑和脂族二酸或其盐中的至少一种。

Nakatani 的 US 5718836 公开了一种冷却剂组合物，它含有钙和/或镁盐及其它腐蚀抑制剂，其中包括苯甲酸盐。

欧洲专利 EP 0348303 公开了通过添加水杨酸盐或乙酰基水杨酸盐到二醇基防冻冷却剂中改进高温下的腐蚀保护的方法。实施例表明当由于形成碱性降解产物导致热老化时，在对比冷却剂内的 pH 增加。添加水杨酸盐抑制碱度增加，这通过热处理过程中受抑制的 pH 升高来表示。还注意到金属腐蚀受到抑制。尽管 pH 升高不是所需的，因为它表示金属腐蚀，但 pH 下降也是要关心的问题，因为过酸的冷却剂本身会诱导它所暴露的金属的腐蚀。因此，防止形成酸性产物是重要且不同于防止金属腐蚀的功能。

Uekusa 等的 US 5387360 公开了一种防冻冷却剂组合物，它包括二醇作为主要成分，例如乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、己二醇、二乙二醇和甘油。Uekusa 的不含水的防冻组合物除了硅酸盐以外还包括至少一种常规的腐蚀抑制剂和约 0.005-0.5wt% 的柠檬酸和/或其相应盐。

Uekusa 公开了当使用柠檬酸及其盐以外的有机酸或三元酸或二元酸替代柠檬酸时，所得冷却剂几乎没有腐蚀抑制效果，与该有机酸分子内是否具有羟基无关。Uekusa 还注意到当柠檬酸或其相应盐的用量小于 0.005wt% 时，所得冷却剂在金属材料如铝合金上不具有满意的防腐效果，从而因腐蚀导致金属材料的重量损失增加。Uekusa 进一步注意到当柠檬酸或其相应盐的浓度大于 0.5wt% 时，所得冷却剂不具有所需的防腐性能，从而因腐蚀导致浇铸的铝测试件的重量损失增加。浇铸铝合金的

表面也变黑。Uekusa 没有解决在高温应用中二醇/水防冻冷却剂组合物内柠檬酸及其相应盐或其它添加剂对二醇稳定性的影响。

发明内容

本发明涉及具有一定添加剂的改进的防冻冷却剂组合物，所述添加剂的作用是在高热条件下增加二醇/水冷却剂组合物中二醇组分稳定性，并降低二醇组分降解倾向。这些添加剂包括具有羧酸部分和羟基部分的有机化合物及丙三羧酸。本发明另一方面涉及一种方法，该方法通过利用热稳定性添加剂配制二醇/水冷却剂组合物而形成改进的冷却剂组合物，并使发动机冷却/加热系统与改进的冷却剂组合物接触，从而在发动机冷却/加热系统内改进二醇/水冷却剂组合物中二醇组分稳定性。

具体实施方式

根据本发明，已发现可通过添加一些添加剂来提高二醇基防冻冷却剂组合物的高温稳定性，其中所述添加剂包括具有羧酸部分和羟基部分的有机化合物及丙三羧酸。这种添加剂的实例包括单、二和三羟基苯甲酸及其衍生物的碱金属盐。这些包括但不限于水杨酸、乙酰基水杨酸、二羟基苯甲酸和鞣酸的盐。

单羟基苯甲酸包括水杨酸(2-羟基苯甲酸)、3-羟基苯甲酸和 4-羟基苯甲酸。

二羟基苯甲酸包括 2,3-二羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2,5-二羟基苯甲酸、2,6-二羟基苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸和 3,5-二羟基苯甲酸。

三羟基苯甲酸包括鞣酸(3,4,5-三羟基苯甲酸)和 2,4,6-三羟基苯甲酸。

苯二醇包括 1,2-苯二醇(邻苯二酚)、1,3-苯二醇(二羟基苯甲酸)和 1,4-苯二醇(对氢醌)。

特别有效的是三羧酸如柠檬酸、异柠檬酸和丙三羧酸的碱金属盐。

已发现，这些添加剂改进冷却剂稳定性，这通过减慢的抑制剂耗尽和降低的二醇降解来证明。本发明的有益效果可用于依赖有机抑制剂技

术以及无机抑制剂技术的二醇/水防冻冷却剂。有机抑制剂技术取决于碳基有机添加剂如羧酸盐以供腐蚀保护。无机抑制剂技术取决于无机添加剂如硅酸盐、磷酸盐和硼酸盐用于腐蚀抑制和缓冲效果。

基于总的二醇/水组合物，添加剂可以以约 0.01-5wt%的用量存在，优选约 0.05-1.5wt%。添加剂以中性碱金属盐的形式存在，若它们拥有羧酸或酸性官能度的话。

二醇冷却剂配方可含有的水与二醇的重量比分别为约 95:5 至约 5:95。但大多数二醇冷却剂配方的水与二醇之比分别为约 60:40 至约 40:60。

本发明已发现，在防冻组合物内的这种高温稳定性改进添加剂对在高温下在水基二醇冷却剂内二醇降解速度提供有利的影响。当在含约 40-60wt%二醇的水基二醇防冻组合物内添加剂组分的用量为约 0.05-1.5wt%时，这些结果最有效。也可包括其它已知的成分如腐蚀抑制剂、消泡剂、结垢抑制剂、染料和控制组合物 pH 的缓冲剂。

下述实施例证明本发明在二醇稳定性方面的效率，这一点通过在热处理下抗分解成酸产物来证明。所有份数和百分数均以重量计，除非另有说明。

实施例 1

混合 150g 乙二醇和 150g 水，生产 50wt%的乙二醇中溶液。通过添加 45%氢氧化钾溶液，调节二醇/水溶液的 pH 到 10。分成 10 份独立的 30g 二醇/水溶液部分。8 份溶液各自与 0.0226g mol 表 1 所列的添加剂混合。这些溶液被称为“含添加剂的溶液”。其余 2 份 30g 二醇/水溶液中没有混合添加剂。

每种含添加剂的溶液再次用 45%氢氧化钾调节 pH 在 10-11 范围内，该 pH 范围对新鲜未老化的二醇/水机动车冷却剂是典型的。pH 调节使各酸性添加剂转化成相应的碱金属盐。

通过在独立的 Teflon®衬里的 Parr 反应器 (Parr, Inc.) 中放置 20g 各种含添加剂的二醇/水溶液和一种不含添加剂的二醇/水溶液，评价每一溶液的热稳定性。每一溶液还与 3g 粉化的铁混合。密封 Parr 反应器

并放置在 450°F 的烘箱内且老化 8 天。在该段时间最后，冷却反应器并打开，和收集老化的样品，并在高压液相色谱（“HPLC”）型号 1050 (Hewlett Packard Co.) 上分析。同样分析未老化的不含添加剂的二醇/水溶液。

通过 HPLC 洗脱每一样品约 38 分钟。通过该方法分析每一新鲜和每一老化溶液的样品。未老化的不含添加剂的二醇/水样品不含在 HPLC 色谱图上以峰形式显示的分解组分。老化的不含添加剂的二醇/水样品显示出 4 个主要的分解峰，这些峰仅归因于在高温下在粉化铁的存在下乙二醇的热降解。添加铁粉以模拟在机动车发动机的冷却系统内发生的作用，所述冷却系统具有散热表面如操作机动车发动机的铸铁表面。

在 HPLC 色谱图上，在不含添加剂的乙二醇溶液内的 4 个主要分解峰分别出现在 5.26、8.54、11.74 和 31.46 分钟的停留时间处。分析每一新鲜含添加剂的溶液，发现不具有在这些分解峰区域内的组分峰。因此，基于本实施例添加剂的最小干扰选择这 4 个峰。但在所有老化的含添加剂的溶液中，在不同程度上发现相同的 4 个峰，且用于表示在该实施例的各种添加剂存在下在热老化过程中出现的乙二醇降解程度。具体地说，将这四个峰的全部“读数”积分成归因于每一降解组分的无量纲面积且充当乙二醇降解程度的有用的指示。表 1 概述了不含添加剂的乙二醇水溶液及其它测试溶液的积分面积。

表 1-老化的 50% 二醇/水溶液

添加剂	HPLC 的 4 个峰面积(读数)	添加剂重量(g)	g-mol/1000g
无	984	-	-
丙三羧酸	192	0.036	0.0226
鞣酸	244	0.035	0.0226
乙酰基水杨酸	265	0.037	0.0226
水杨酸钠	540	0.034	0.0226
柠檬酸钠	952	0.062	0.0226
酒石酸钠	979	0.049	0.0226

总峰面积读数为 984 的不含添加剂的乙二醇/水溶液提供评价每一

添加剂对乙二醇组分热稳定性影响的基准。该数据表明，热稳定性改进添加剂如丙三羧酸盐、柠檬酸盐、鞣酸盐、乙酰基水杨酸盐和水杨酸盐在抑制二醇分解或降解方面尤其有效，这通过含添加剂的二醇溶液的4个峰值 HPLC 面积的降低读数得到证明。

实施例 2

通过用水稀释有机酸技术的二醇基商业冷却剂浓缩物(以 Delo™ Extended Life Coolant/Antifreeze 由 Chevron 销售)，获得 pH 为约 8 的 50wt%商业冷却剂浓缩物的水溶液，从而制备冷却剂组合物。将本发明的添加剂加入到冷却剂组合物中，得到 0.0226g mol/30g 冷却剂的添加剂浓度。

或者以相应取代的苯甲酸的碱金属盐形式添加添加剂。若以酸的形式添加添加剂，则通过添加氢氧化钾溶液来调节所得溶液的 pH，以便最终的 pH 接近不含添加剂的冷却剂，亦即约 8。

测量所有溶液在其新鲜状态下的 pH 和储备碱度，表 2 中示出了这些结果。通过用 0.1N 盐酸滴定 10cc 的每一溶液(用去离子水稀释到 100cc)，直到获得 pH 为 5.5 的溶液，从而测定储备碱度。储备碱度记录为达到 5.5 pH 所需的 HCl 溶液的体积。表 2 还记录了起始结果。

将 30g 每种溶液放置在 125ml Teflon® 衬里的 Parr 反应器中并密封。将另一 30g 部分的 50wt%商业冷却剂溶液也放置在 Parr 反应器中用于比较目的。

将密封的反应器放置在 400°F 的烘箱中，并在该温度下维持 40 小时。冷却反应器并分析热老化的冷却剂样品的 pH 和储备碱度。表 2 还列出了老化的冷却剂的最终储备碱度和最后的 pH 结果。

根据表 2 的数据，不含添加剂的 50wt%的商业冷却剂溶液具有 7.8 的起始 pH 和 2.06 的储备碱度。在老化之后，不含添加剂的 50wt%的商业冷却剂溶液的 pH 为 6.75 和储备碱度为 1.37。50wt%的商业冷却剂溶液的乙二醇组分的降解生成酸性降解产物，这些酸性降解产物引起冷却剂的 pH 下降且降低老化的 50wt%的商业冷却剂溶液的储备碱度。

根据表 2 数据，还可看出制备添加羟基苯甲酸盐或其衍生物(以钠

盐形式存在)的 50wt%的商业冷却剂溶液, 结果其起始 pH 值几乎与不含添加剂的 50wt%的商业冷却剂溶液的相同, 或为约 8。更重要的是, 用本发明的添加剂改性的冷却剂的储备碱度为约 2, 约等于不含添加剂的 50wt%的商业冷却剂溶液的对比例。这说明在本发明中使用的添加剂没有增加冷却剂的缓冲能力, 因为不存在储备碱度的增加。

表 2: 热老化的含添加剂的 50wt%的商业冷却剂: pH 和储备碱度性能

添加剂	起始 pH	起始储备碱度	最终 pH	最终储备碱度
无	7.8	2.06	6.75	1.37
水杨酸盐	7.87	2.06	6.95	1.83
乙酰基水杨酸盐	7.84	2.08	6.79	1.75
4-羟基苯甲酸盐	8.1	2.13	6.98	2.05
乙酰基苯甲酸盐	8.24	2.22	6.79	1.57
2,4-二羟基苯甲酸盐	8.03	2.5	7.18	2.44
2,6-二羟基苯甲酸盐	8.06	2.3	7.00	2.2

在热老化这些冷却剂之后, 观察到 pH 稍微较小的下降。更重要的是, 本发明的冷却剂的储备碱度维持明显较高。因此, 50wt%用 4-羟基苯甲酸盐 (以钠盐形式存在) 改性的商业冷却剂溶液在老化之前的起始储备碱度为 2.13。在老化之后它维持 2.05 的储备碱度, 几乎没有变化。尽管 4-羟基苯甲酸盐改性的 50wt%的商业冷却剂溶液的起始储备碱度与未改性的 50wt%商业冷却剂溶液相同 (这表明缓冲能力相当), 但 2.05 的老化的储备碱度明显大于储备碱度为 1.37 的老化的不含添加剂的 50wt%的商业冷却剂溶液。这证明本发明的冷却剂热老化时形成很少的酸性二醇分解产物。注意在采用 4-羟基苯甲酸盐的情况下, 羟基部分与苯环上的羧酸根部分不相邻。说到改变程度, 在表 2 中观察到所有其它添加剂的类似改进。

可看出在稳定冷却剂防止热降解方面, 多羟基化的苯甲酸盐甚至好于单羟基取代的苯甲酸盐, 这通过改进的储备碱度性能表示。三取代的羟基苯甲酸盐如鞣酸的碱金属盐甚至更有效, 如表 1 所示。

实施例 3

二醇/水溶液的热老化生成乙二醇降解导致的酸性分解产物。可通

过用碱滴定来定量化这些酸性产物的含量，定量化结果可用作二醇降解程度的量度。在下述实验中，热老化水/二醇溶液，然后滴定，定量化在存在和不存在本发明添加剂情况下的热降解程度。

通过混合 50.0g 去离子水与 50.0g 乙二醇，制备水/二醇溶液，得到 50wt% 的乙二醇水溶液。通过在其内溶解 0.054g 水杨酸钠，处理 50.0g 部分的这种 50% 溶液。使用氢氧化钾溶液，调节该溶液和不含添加剂的部分的 pH 到 11.0。调节每一溶液的 pH，以便每一溶液在热老化之前具有相同的酸/碱含量。

如下所述热老化每一溶液。将 30g 部分的水/二醇混合物加到一个 Teflon® 衬里的 Parr 反应器中，而将另外 30g 部分的水杨酸盐/水/二醇溶液加入到第二个 Teflon® 衬里的 Parr 反应器中。这两个反应器具具有 125ml 的容量。密封这两个反应器并放置在 400°F 的烘箱内 15 小时。

在热处理之后，冷却反应器，和测量每一老化溶液的 pH 并在表 3 中列出。由于二醇降解形成的酸导致水/二醇溶液的 pH 从 11.0 下降到 2.01。水杨酸盐/水/二醇溶液的 pH 也下降，但仅仅下降到 pH 3.74。由于 pH 是对数换算的，酸度 1.73 个单位的差别表示酸度几乎差 100 倍。

为了测定所形成的酸产物的量，通过添加碱溶液即 0.1N 氢氧化钠水溶液而滴定每一溶液，直到所得 pH 变为起始溶液的 pH 11。当溶液 pH 变回其起始值，亦即所有酸性产物被中和时，所添加的碱量等于所形成的降解酸的量。表 3 概述了这些滴定的结果。

表 3: pH 和酸含量: 乙二醇溶液

溶液	起始 pH	老化溶液的 pH	滴定, 0.1N 碱的体积*
乙二醇/水	11.00	2.01	9.88
水杨酸钠/乙二醇/水	11.01	3.74	3.96

*恢复到 pH 11 所要求的氢氧化钾 (KOH) 的体积

滴定数据表明需要添加 9.88ml 0.1N 氢氧化钠溶液来恢复不含添加剂的乙二醇水溶液的 pH 到其起始 pH 值 11.00。相反，仅需要 3.96ml 碱使本发明的溶液回到其起始 pH。另外，中和酸降解产物所需的碱的体积是乙二醇降解的量的精确量度。表 3 的数据表明，对于本发明的溶液

来说, 酸的产生降低 2 倍以上。与其中要求额外的添加剂以获得增加的缓冲能力或增加的抗腐蚀性的现有技术不同, 该实施例证明, 在不含额外组分的情况下, 本发明的添加剂有效抑制二醇降解。

实施例 4

制备 3 种冷却剂组合物, 以证明增加添加剂柠檬酸盐的含量超出 Uekusa 的 US No. 5387360 中披露的含量时预料不到的效果。通过用水稀释有机酸技术二醇基冷却剂浓缩液(以 Delo™ Extended Life Coolant 商购于 Chevron), 获得 50wt%商业冷却剂浓缩液的水溶液, 制备第一种冷却剂组合物。然后使用 50wt%或 50:50 水/二醇商业冷却剂溶液制备另两种冷却剂组合物。通过添加 0.2wt%柠檬酸钠到 50:50 水/二醇冷却剂溶液中, 从而改性第二种冷却剂组合物。这种冷却剂代表在 Uekusa 专利范围内的组合物, 因为以无水为基准, 该第二种冷却剂组合物将含有 0.4wt%的柠檬酸钠。通过添加 0.4wt%柠檬酸钠到 50:50 水/二醇溶液中(这相当于在无水二醇浓缩液中 0.8wt%的柠檬酸钠), 从而改性第三种冷却剂组合物。具有柠檬酸钠添加剂的第三种冷却剂组合物在 Uekusa 专利披露的以无水为基准最大 0.5wt%浓度的范围以外。

使用改性 ASTM 4340 试验, 就二醇的稳定性评价三种冷却剂组合物。ASTM 4340 Hot Surface Test 被设计成在暴露于冷却剂的电加热的铝表面上测量腐蚀速率。在该试验中, 加热铝的试样到 275°F, 并暴露于用含氯化物的腐蚀水稀释到 25%浓度的试验冷却剂下。测量在暴露于冷却剂下 1 周的时间段之前和之后铝试样的重量, 得到重量损失的测量结果, 该结果与高温铝的腐蚀速率直接相关。

为了证明本发明的优点, 通过用铸铁试样替换试验装置中的铝试样, 以允许冷却剂加速老化, 改性 ASTM 4340 试验。使用铸铁模拟典型的发动机机体表面(在此遇到某些最高发动机温度)。进行改性, 以获得在加速降解的高温条件下, 冷却剂中抑制剂和冷却剂中二醇组分的稳定性信息。

在 ASTM 4340 的试验装置中, 将试样组件放置在电加热单元的顶部。将圆柱形玻璃容器放置在该试样组件上。玻璃容器和冷却剂通路然后在

25-30psig 压力下用 500g 待评价的冷却剂填充。然后加热该试样到 275°F 的温度下，并维持在该温度下 500 小时，或约 3 周。选择 275°F 的试验温度，以加速在现实世界应用中在热金属表面上出现的热降解。

通过将冷却剂暴露于铸铁组件下，在 25-30psi 的压力范围内经 500 小时加热到 275°F，在改性的 ASTM 4340 装置内老化上述三种冷却剂组合物中的每一种。

在老化之后，就抑制剂含量、pH、储备碱度 (RA) 和就典型的二醇分解产物甘醇酸酯和甲酸酯，分析老化的冷却剂。甘醇酸酯和甲酸酯的存在表示由于热和/或氧化处理导致二醇冷却剂组分降解或分解。

这一改性试验得到关于二醇分解或降解方面的信息，其中二醇分解或降解是通过将冷却剂暴露于加热到 275°F 的铸铁试样下 500 小时的试验时间段内而诱导的。试验得到关于冷却剂 pH 和冷却剂储备碱度的变化的信息。这两个参数均由于二醇降解而变化。

当二醇降解时，生成酸性降解产物，如羟基乙酸和甲酸，从而导致冷却剂 pH 的下降以及冷却剂储备碱度的下降。通过用 0.1N 盐酸滴定来测量储备碱度，储备碱度是以滴定 10ml 冷却剂到 pH 5.5 所需的酸的体积 (ml)。这种增加的酸度是要避免的，因为增加的酸度对冷却系统组件具有有害影响。在降低的 pH 下，在金属和弹性部件上酸的侵蚀成为降解的主要原因。

表 4 概述了在改性的 ASTM 4340 试验中在评价上述三种冷却剂组合物时获得的结果。

表 4

基础冷却剂	wt% 在浓缩液内的柠檬酸盐	老化后的储备碱度 (ml, 0.1N HCl 的体积)	老化之后的 pH	铝的腐蚀电流 (微安)
50wt% 水 / 二醇	0.00%	2.3	7.1	2.19
商业溶液	0.40%	3.8	8.18	3.59
	0.80%	5.2	8.66	2.67

在新鲜状态下，在测试之前，50wt% 没有添加柠檬酸盐的商业冷却剂溶液的储备碱度为约 6 和 pH 为约 8.3。

根据表 4 看出,当柠檬酸盐含量从 0 升高到 0.4 到 0.8wt%时,因老化冷却剂维持的储备碱度从 2.3 增加到 3.8 到 5.2。对于同一序列来说,表 4 示出了在老化之后冷却剂的 pH 从 7.1 增加到 8.2 到 8.7。新鲜未使用过的 50wt%的商业冷却剂溶液的储备碱度为约 5-6.0 和 pH 为约 8-8.5。数据表明,50wt%不含柠檬酸盐的商业冷却剂溶液和 50wt%含 0.4%柠檬酸盐的商业冷却剂溶液明显降低 pH 和储备碱度。50wt%含 0.8%柠檬酸盐的商业冷却剂溶液维持相当于未使用过的 50wt%商业冷却剂溶液的 pH 和储备碱度,从而表明降解很少。

在 Uekusa 专利中没有公开本发明所实现的二醇稳定化。

Uekusa 专利的教导背离以无水为基准含大于 0.5wt%柠檬酸盐的冷却剂组合物。根据 Uekusa,在较高的柠檬酸盐含量下,防止腐蚀的能力受到负面影响。

该实施例证明,当柠檬酸盐加入到有机添加剂冷却剂中时,所得冷却剂具有改进的抗二醇降解性。更重要的是,该实施例表明,增加柠檬酸盐浓度对二醇稳定化具有预料不到的有益影响。

已经表明含有在 Uekusa 专利中披露的范围以外的柠檬酸盐浓度的冷却剂优于含有在 Uekusa 专利中披露的范围以内的柠檬酸盐的冷却剂。Uekusa 专利没有披露当使用具有柠檬酸盐添加剂的冷却剂时,对二醇或弹性体的好处。在没有负面影响其它冷却剂性能的情况下,获得这些好处。令人惊奇地,含有超过 Uekusa 专利中要求保护的含量的柠檬酸盐的冷却剂的抗铝腐蚀性(这通过表 4 中的铝腐蚀电流来测量)实际上好于 Uekusa 专利中规定含量的柠檬酸盐所提供的铝保护。

实施例 5

工业上通常使用在 ASTM D 6208-97 “Test Method for Repassivation Potential of Aluminum and Its Alloys by Galvanostatic Measurement” 中详述的电化学技术,评价金属表面抗点蚀腐蚀的能力。在 ASTM D 6208-97 中,在阳极过程中,电解加速金属腐蚀,其中金属被氧化成金属离子,并以类似于腐蚀工艺过程中发生的点蚀方式,点蚀金属表面。

在给定或恒定施加的电势下，显示出增加电流的金属表面也显示出增加的点蚀腐蚀。因此，在所施加的电势下，浸渍在冷却剂内的铝电极上观察到的电流表明因所施加的电势诱导的腐蚀程度。已经显示出增加电流的金属表面将以较快的速度腐蚀。相反，相对于未受保护的表面，受到冷却剂抑制剂保护的表面将显示出降低的电流。

重复在实施例 4 中制备的三种冷却剂组合物，评价它们保护铝以防腐蚀的能力。商购于 Metal Samples, Inc.、具有 1.0cm^2 的暴露表面积的铝样片或电极由铝 3003 合金制成，并清洗且用 600 目砂纸抛光，以除去表面涂层和制备可重现的表面以供评价。将如此制备的铝试样放置在以 EG&G 的 5/8 英寸 Teflon® 盘支架形式的吸收池架 (cellholder) 内，并分别浸渍在实施例 4 中制备的三种重复试验冷却剂的每一种内。

用含 100ppm 以钠盐形式引入的部分硫酸根、氯化物和碳酸氢根离子的 ASTM D-1384 腐蚀水，进一步稀释三种试验冷却剂组合物中的每一种，制备试验溶液。最终的溶液含有约 17wt% 的起始二醇浓缩液。

必须稀释腐蚀抑制剂以提高该试验的精度和放大抑制剂性能的差别。具体地说，存在于腐蚀水内的腐蚀离子加速在该实施例的冷却剂内浸渍的铝样品的点蚀。提供改进的腐蚀保护的冷却剂将较好地抗因存在腐蚀水而引起的点蚀倾向。具有改进的腐蚀保护的那些冷却剂显示出降低的电流和改进的腐蚀保护。

带有铝样片的吸收池架被电连接到电势计的阳极(正极)端上，而石墨工作电极被连接到阴极(负极)端上。使用电势计，在金属试样之间，亦即铝电极和石墨电极之间，施加精确控制的电势(电压)。

为了研究该实施例中冷却剂的腐蚀倾向，施加正电荷到相对于石墨反电极(阴极)的铝电极(阳极)上。还使用标准的甘汞电极并充当测量铝电极精确电势的参比电极。

除了测量电势或电压差以外，电势计还测量当施加电势或电压时在两个电极之间生成的电流。所生成的电流量是在铝表面处出现的腐蚀量的量度。

当冷却剂提供改进的腐蚀保护时，铝电极在控制施加的电势下显示

出降低的电流，从而显示出改进的腐蚀保护。

将每一铝样片放置在三种试验溶液的每一种中 30 分钟，使之平衡。在平衡之后，相对于石墨阴极，增加铝的阳极电势。阳极电势增加到比在每一试验溶液内浸渍的铝电极的开路电势大+0.1 伏特。开路电势是在没有施加电势的情况下，铝电极浸渍在试验冷却剂内时，相对于标准的甘汞电极观察到的电势。开路电势是当铝电极与它浸渍在其内的冷却剂环境处于平衡时观察到的电势。通过与饱和甘汞电极相比较来确定阳极的实际电势。

实施例 4 中的表 4 列出了在比每一样片的开路电势高 0.1 伏特的电压下，在三种试验溶液中的每一种内浸渍的铝样片的阳极电流(单位微安)。

当施加 0.1 伏特的阳极电势时，诱导产生电流并开始腐蚀。通过诱导产生的电流量表示腐蚀速度。当冷却剂的柠檬酸盐含量从 0 升高到 0.4%到 0.8%时，腐蚀电流从 2.2 微安变化到 3.6 微安到 2.7 微安，这是极小的电流且对于所有这三种溶液来说基本相同。这表明对于本发明的冷却剂来说，铝腐蚀保护没有因存在超过 Uekusa 专利范围的柠檬酸盐而受到损害。