



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 995 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

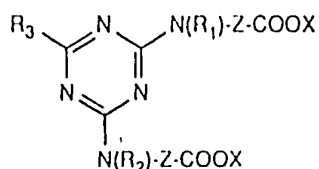
5(51) C 09 K 5/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

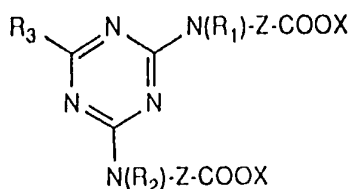
(21)	DD C 09 K / 340 774 6	(22)	17.05.90	(44)	30.01.92
(31)	8911569.5	(32)	19.05.89	(33)	GB
(71)	siehe (73)				
(72)	Miles, Peter; Gandhi, Upendra Poonamchand, GB				
(73)	CIBA-GEIGY AG, Basel, CH				
(74)	Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE				
(54)	Gefrierschutzmittel				

(55) Gefrierschutzmittel; mehrwertiger Alkohol; Ablagerungshemmer; Korrosionshemmer
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein auf mehrwertigem Alkohol beruhendes Gefrierschutzmittel, bestehend A) – als Ablagerungshemmer für hartes Wasser – aus einem hydrolysierten Kopolymer von Maleinsäureanhydrid mit einem monoethylenisch ungesättigten Monomer bzw. einem Monomergemisch, wobei das Molverhältnis von Maleinsäureanhydrid zu anderen Monomeren zwischen 2,5:1 bis 100:1 und die Molekularmasse des Kopolymers unter 1000 liegt, und wahlweise B) – als Korrosionshemmer – aus zumindest einem der folgenden: B-1) eine Triazinverbindung mit der Formel (I), in der Z eine C₁–C₁₁-Alkylengruppe, X Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Mono-, Di- bzw. Triethanolamin ist, R₁ und R₂ – unabhängig voneinander – Wasserstoff bzw. Methyl sind, und R₃ eine –NR₄R₅-Gruppe ist, in der R₄ ein C₁–C₁₂-Alkyl oder –Z–COOX ist, wobei Z und X ihre vorherige Bedeutung haben und R₅ Wasserstoff oder C₁–C₁₂-Alkyl ist; B-2) 2-Hydroxyphosphonessigsäure; B-3) (2-Benzothiazolylthio)-sukzinsäure und B-4) (-Benzothiazolylthio)-essigsäure. Formel (I)



Patentansprüche:

1. Ein auf mehrwertigem Alkohol beruhendes Gefrierschutzmittel bestehend A) als Ablagerungshemmer für hartes Wasser aus einem hydrolysierten Kopolymer von Maleinsäureanhydrid und einem monoethylenisch und ungesättigten Monomer bzw. einem Monomergemisch, wobei das Molverhältnis von Maleinsäureanhydrid zu anderen Monomeren 2,5:1 bis 100:1, und die Molekülmasse des Kopolymers unter 1000 liegt.
2. Ein auf mehrwertigem Alkohol beruhendes Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 1, bestehend B) als Korrosionshemmer aus mindestens einem der folgenden B-1) eine Triazinverbindung mit der Formel (I):



- wobei Z eine C₁-C₁₁-Alkylengruppe, X Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Mono-, Di- bzw. Triethanolamin ist, R₁ und R₂ – unabhängig voneinander – Wasserstoff bzw. Methyl sind, und R₃ eine -NR₄R₅-Gruppe ist, in der R₄ ein C₁-C₁₂-Alkyl oder -Z-COOX ist, wobei Z und X ihre vorherige Bedeutung haben, und R₅ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist; B-2)-Hydroxyphosphonessigsäure; B-3) (2-Benzothiazolylthio)-sukzinsäure und B-4) (2-Benzothiazolylthio)-essigsäure ist.
3. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung von Formel I ein 2,4,6-tris-(5'-Carboxypentylamino)-1,3,5-triazin bildet.
 4. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mehrwertige Alkohol Ethylenglykol bzw. ein Gemisch aus Ethylenglykol und Diethylenglykol ist.
 5. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich der Anteil der Komponente A) von 0,001 bis 1% der Masse, gemessen an der Gesamtmasse des Gefrierschutzmittels, erstreckt.
 6. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich der Anteil der Komponente A) von 0,005 bis 0,5% der Masse, gemessen an der Gesamtmasse des Gefrierschutzmittels, erstreckt.
 7. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich der Anteil der Komponente A) von 0,01 bis 0,05% der Masse, gemessen an der Gesamtmasse des Gefrierschutzmittels, erstreckt.
 8. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich der Anteil der Komponente B) von 0,001 bis 5% der Masse, gemessen an der Gesamtmasse des Gefrierschutzmittels, erstreckt.
 9. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich der Anteil der Komponente B) von 0,002 bis 0,5% der Masse, gemessen an der Gesamtmasse des Gefrierschutzmittels, erstreckt.
 10. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich der Anteil der Komponente B) von 0,01 bis 0,3% der Masse, gemessen an der Gesamtmasse des Gefrierschutzmittels, erstreckt.
 11. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein oder mehrere weitere Zusatzstoffe vorhanden sind, die dafür bekannt sind, daß sie in Gefrierschutzmitteln eine nützliche Rolle spielen.
 12. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich der weitere Zusatz aus einem oder mehreren weiteren Korrosionshemmern, einem weiteren Ablagerungshemmer für hartes Wasser, einem Metalldeaktivierungsstoff, einem Biozid, einem Puffer, einem Farbstoff und einem Entschäumer zusammensetzt.
 13. Ein Gefrierschutzmittel entsprechend Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich der weitere Korrosionshemmer aus einem oder mehreren Alkalimetallnitraten, einem alkalischen Metallnitrit und einem wasserlöslichen Alkalimetallsilikat zusammensetzt.

Nachfolgend sind einige Beispiele für spezifische Verbindungen der Formel I aufgeführt:

2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4,6-Tris(carboxymethylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4,6-Tris(3'-carboxypropylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4,6-Tris(4'-carboxybutylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4,6-Tris(11-carboxyundecylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4,6-Tris(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4,6-Tris(carboxymethyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4,6-Tris(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-diethylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-butylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-ethylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-ethylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-propylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-dodecylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-6-ethylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(carboxymethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(2'-carboxyethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(2"-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(carboxymethylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(2"-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-(5"-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(5"-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin.

Die unter Formel I angegebenen Verbindungen sind nicht neu. Beschrieben sind diese Verbindungen und ihre Herstellung bereits beispielsweise im Shurnal Analititscheskoi Khimii 15, 419-423 (1960); in DE-OS 1935010; in DE-OS 2819796; in US Patent Specification 3697520 sowie in J. Prakt. Chemie 23 173-185 (1963).

Die Verwendung von 2-Hydroxyphosphonessigsäure ist auch als Korrosionshemmer in wasserhaltigen Systemen bekannt und wurde als solche in US Patent Specification No. 4689200 beschrieben.

2-Hydroxyphosphonessigsäure ist eine bekannte Verbindung, die in US Patent 3032500 und später in der Europäischen Patentanmeldung 0050792 beschrieben wurde. Sie kann durch bekannte Methoden hergestellt werden, z. B. durch Umsetzung von Orthophosphorsäure, eines Salzes bzw. einer Lösung derselben oder von Phosphortrichlorid mit Glyoxylsäure, einem Salz bzw. einer Lösung derselben.

(2-Benzothiazolylthio)-sukzinsäure und 2(Benzothiazolylthio)-essigsäure sind gleichfalls als Korrosionshemmer in Schutzschichtstoffen, auch für wasserhaltige Systeme, anerkannt und wurden als solche im Europäischen Patent Nr. 129506 beschrieben.

Der Anteil des Korrosionshemmers, Komponente (B), in Gefrierschutzmitteln der vorliegenden Erfindung erstreckt sich vorzugsweise von 0,001 bis 5%, noch besser von 0,002 bis 0,5% und möglichst von 0,01 bis 0,03%, jeweils ausgedrückt in Masse, gemessen an der Gesamtmasse des Gefrierschutzmittels.

Die Gefrierschutzmittel der vorliegenden Erfindung können eine oder mehrere weitere Zusatzstoffe enthalten, die als nützlich dafür bekannt sind, daß sie die Eigenschaften von Gefrierschutzmitteln verbessern, z. B. weitere Korrosionshemmer, weitere Ablagerungsnehmer für hartes Wasser, Biozide, Puffer, Farbstoffe und Entschäumer.

Die zum Einsatz kommenden zusätzlichen Korrosionshemmer können von jedem beliebigen ionisierbaren anorganischen Salz der Salpetersäure abgeleitete wasserlösliche Nitrate sein. Vorzugsweise werden Chilesalpeter bzw. Kaliumnitrat als Aluminiumkorrosionsschutz verwendet. Es kann ein wasserlösliches Nitrat verwendet werden, das spezifisch für den Schutz von Baustählen und Gußeisen ist. Bevorzugt werden dabei Natrium- und Kaliumnitrite. Der Anteil des verwendeten Nitrats, berechnet als Chilesalpeter, beläuft sich im allgemeinen auf etwa 0,1 bis 1,0 Masseprozent, vorzugsweise jedoch auf 0,1 bis 0,5 Ma.-%, berechnet auf der Grundlage der Masse des Gefrierschutzkonzentrats. Der Nitritanteil, berechnet als Natriumnitrit, beläuft sich vorzugsweise auf 0,05 bis 0,5 Ma.-%, berechnet auf der Grundlage der Masse des Gefrierschutzkonzentrats. Das Gefrierschutzkonzentrat enthält vorzugsweise ein wasserlösliches anorganisches Silikat wie beispielsweise Natriummetasilikat in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,0 Ma.-% gemessen an der Gesamtmasse des Gefrierschutzkonzentrats. Hiermit wird Aluminium vor Korrosion geschützt.

Allgemein üblich ist es, einen Silikatstabilisator zu verwenden, der - wie in den US-Patenten 4648982, 4362644 und 4434065 beschrieben - ein wasserlösliches Siloxan darstellt. Das Silikat-Silikon-Verhältnis beläuft sich zumeist auf 4:8.

Für den Korrosionsschutz von Kupfer und Messing enthält das Gefrierschutzmittel zumeist mindestens ein wasserlösliches Kupferdeaktivierungsmittel wie z. B. Natriumbenzotriazol, Natriumtolyltriazol sowie Salze der Merkaptobenzothiazole. Diese als Natriumsalze berechneten Metalldeaktivierungsmittel werden bei etwa 0,1 bis 0,5 Ma.-% des Gefrierschutzkonzentrats, vorwiegend aber zwischen 0,05 bis 0,5% und zumeist zwischen 0,1 bis 0,5 Ma.-% des Gefrierschutzkonzentrats verwendet. Der verwendete Puffer kann ein Karbonat, Borat oder Phosphat in Form ihrer Natrium- bzw. Kaliumsalze sein. Die zur Anwendung kommende Puffermenge ist so hoch, daß der pH-Wert des entstehenden Kühlmittels eine Reservealkalität von mindestens 5 für ein Kühlmittel und mindestens 10 für ein Konzentrat aufweist.

Weitere Ablagerungshemmer für hartes Wasser sind beispielsweise polymerisierte Akrylsäure (bzw. deren Salze), Phosphinpolycarboxylsäuren (angemeldet und beschrieben im britischen Patent 1458235), die in der europäischen

Patentanmeldung Nr. 0150796 beschriebenen ko-telomeren Verbindungen, hydrolysiertes Polyakrylnitril, polymerisierte Methakrylsäure und ihre Salze, Polyakrylamid sowie aus Akryl- und Methakrylsäure gewonnene Kopolymere des Polyakrylamids, Ligninsulfonsäure und ihre Salze, Tannin, Naphtalensulfonsäure- und Formaldehydkondensationsprodukte, Stärke und ihre Derivate, Zellulose, Akrylsäure/niedere Alkylhydroxyacrylate-Kopolymere wie z.B. die in der US-Patentspezifikation Nr. 4374733 beschriebenen Kopolymere und Kombinationen desselben. Spezifische Schwellenreaktionsmittel wie z.B. 2-Phosphonbutan-1,2,4-tri-carboxylsäure (PBSAM), Hydroxyethylidiphosphonsäure (HEDP), hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid und dessen Salze, Alkylphosphonsäuren, 1-Amioalkyl-1,1-Diphosphonsäuren und ihre Salze und Alkalimetallpolyphosphate können ebenfalls verwendet werden.

Biozide, darunter z.B. Amine, quaternäre Ammoniumverbindungen, Chlorphenole, schwefelhaltige Verbindungen wie Sulfone, Methylenbisthiozyanate und Karbamate, Isothiazolone, bromierte Propionamide, Triazine, Phosphoniumverbindungen, Chlorin und Chlortrennmittel sowie organische Metallverbindungen wie Tributylzinnoxid, können verwendet werden.

Zu den Farbstoffen gehören wasserlösliche Farbstoffe. Entschäumer sind beispielsweise Silikone wie Polydimethylsiloxane, Distearylsebazamid, Distearyladipamid und verwandte Produkte, die von Ethyloxid- und/oder Propylenoxiddkondensationen abgeleitet sind, zusätzlich zu Fettalkoholen wie z.B. Kaprylalkohole und ihre Ehtylenoxiddkondensate.

Die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittel bieten einen hervorragenden Schutz vor Korrosion von Metallteilen, insbesondere Eisen- und Aluminiummetallteilen, die mit den erfindungsgemäßen Gefrierschutzmitteln in Berührung kommen. Darüber hinaus wirken die vorliegenden Gefrierschutzmittel bei der Steuerung sowohl des Niederschlags unlöslicher Kalziumsalze aus hartem Wasser, das mit den Gefrierschutzmitteln in Berührung kommt, als auch des Niederschlags von Kieselerde aus jedem beliebigen verwendeten Natriummetasilikat, das in den erfindungsgemäßen Gefrierschutzmitteln als Korrosionshemmer für Aluminium Verwendung findet.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung.

Beispiele 1-6: Herstellung von Gefrierschutzmitteln

Eine Kern-Gefrierschutzpackung (C. A. P.) setzt sich zusammen aus:

	Ma.-%
Ethylenglykol	92,04
Wasser	3,1
Natriumbenzoat	2,7
Borax	1,3
Chilesalpeter	0,3
Natriumnitrit	0,23
Tolyltriazol	0,2
Natriummetasilikatpentahydrat	0,13

Beispiel 1: Der Kernpackung (100 Teile) werden 0,05 Masseanteile einer flüssigen Kotelomerlösung beigegeben, die aus kopolymerisierendem Maleinsäureanhydrid, Ethylacrylat und Vinylacetat abgeleitet ist und mit Natriumhydroxidlösung hydrolysiert.

Beispiel 2: Der Kernpackung (100 Teile) werden 0,05 Masseanteile einer flüssigen Kotelomerlösung beigegeben, die aus einem Kopolymer von Maleinsäureanhydrid, Ethylacrylat und Vinylacetat abgeleitet ist und mit Natriumhydroxidlösung hydrolysiert. Danach werden 0,01 Teile Natriumsalz von 2,4,6-Tris(5'-Carboxypentylamino)-1,3,5-triazin hinzugefügt.

Beispiel 3: Dem in Beispiel 1 beschriebenen Gefrierschutzpräparat werden weitere 0,01 % des Natriumsalzes von 2,4,6-Tris(5'-Carboxypentylamino)-1,3,5-triazin hinzugefügt.

Beispiel 4: Das unter Beispiel 1 aufgeführte Gefrierschutzpräparat wird dahingehend modifiziert, daß es weitere 0,02 % des Natriumsalzes von 2,4,6-Tris(5'-Carboxypentylamino)-1,3,5-triazin aufnehmen kann.

Beispiel 5: Der Kernpackung (100 Teile) werden 0,05 Masseanteile einer flüssigen Kotelomerlösung beigegeben, die aus einem Kopolymer von Maleinsäureanhydrid, Ethylacrylat und Vinylacetat abgeleitet ist und mit Natriumhydroxidlösung hydrolysiert. Danach werden 0,002 Teile einer 2-Hydroxyphosphonessigsäurelösung beigegeben.

Beispiel 6: Der Kernpackung (100 Teile) werden 0,05 Masseanteile einer flüssigen Kotelomerlösung beigegeben, die aus einem Kopolymer von Maleinsäureanhydrid, Ethylacrylat und Vinylacetat abgeleitet ist und mit Natriumhydroxidlösung hydrolysiert. Anschließend werden 0,002 Teile (2-Benzothiazolythio)-sukzinsäure hinzugefügt.

Beispiele 7-12: Einschätzung von Gefrierschutzmitteln

Die in den Beispielen 1-6 hergestellten Gefrierschutzmittel nach dem Glaskorrosionstest ASTM D-1384 mit der Modifizierung getestet, daß man ASTM-Korrosionswasser mit einer Beimengung von 0,3449g/l $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (200 ppm CaCO_3 -Härte entsprechend) verwendet.

Die verwendeten Metallproben werden nach der in ASTM D-1384 beschriebenen Methode gereinigt.

Tabelle: ASTM D-1384 Glastest (mit modifiziertem Wasser) (Masseverlust in mg/in²).

Die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Beispiel	Gefrierschutz- mittel	Metallprobe					
		Cu	70/30 Lötung	Messing	Stahl	Fe	Al (RM4)
Kon- trolle	C. A. P. (33%) in üblichem Korro- sionswasser	0,09	2,51	0,23	-0,12	0,96	0,61
7	Produkt von Beispiel 1	0,12	1,05	0,07	0,02	0,20	-0,50
8	Produkt von Beispiel 2	0,21	0,77	0,07	0,30	0,80	-0,11
9	Produkt von Beispiel 3	0,21	0,44	0,51	0,26	0,41	-0,26
10	Produkt von Beispiel 4	0,23	0,98	0,14	0,16	0,11	-0,15
11	Produkt von Beispiel 5	0,19	0,93	0,09	0,28	0,41	-0,17
12	Produkt von Beispiel 6	0,09	0,47	0,07	0,00	0,02	0,02

Die Ergebnisse in der Tabelle zeigen den ausgezeichneten allseitigen Metallschutz, den die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittel bieten, insbesondere der verbesserte Löt- und Messingschutz im Vergleich zum Kontrollmittel.