

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 742

(13) Druh dokumentu:

B6

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-4386**
(22) Přihlášeno: **16.06.2000**
(30) Právo přednosti: **02.07.1999 DE 1999/19930682**
(40) Zveřejněno: **17.04.2002**
(Věstník č. 04/2002)
(47) Uděleno: **17.05.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.07.2004**
(Věstník č. 7/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2000/005535**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2001/002511**

(51) Int. Cl. : ⁷

C 09 K 5/20

C 09 K 5/00

(73) Majitel patentu:

CLARIANT GMBH, Frankfurt am Main, DE

(72) Původce:

Minks Peter, Altötting, DE

Schuster Johann, Kastl, DE

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Chladicí kapaliny na bázi glykolů, prosté
křemičitanů, boritanů a fosforečnanů, se
zlepšenými korozními vlastnostmi**

(57) Anotace:

Koncentrát chladicího prostředku, prostý křemičitanů, fosforečnanů, dusitanů, boritanů a aminů, sestává z a) 0,1 až 6 % hmotnostních alespoň jedné monokarboxylové a/nebo dikarboxylové kyseliny se 4 až 16 uhlíkovými atomy ve formě soli s alkalickými kovy, b) 0,02 až 2 % hmotnostních triazin-triiminokarboxylové kyseliny ve formě soli s alkalickými kovy, c) 0,02 až 2 % hmotnostních alespoň jednoho triazolu, d) 0,01 až 1 % hmotnostního alespoň jedné rozpustné soli kovu alkalické zeminy, e) popřípadě až 4 % hmotnostních vody a f) alespoň 90 % hmotn. glykolů do 100 % hmotnostních, vždy vztaženo na celkovou hmotnost koncentrátu.

CZ 293742 B6

Chladicí kapaliny na bázi glykolů, prosté křemičitanů, boritanů a fosforečnanů, se zlepšenými korozními vlastnostmi

5 Oblast techniky

Vynález se týká nových chladicích kapalin na bázi glykolů, které jsou prosté křemičitanů, neobsahují žádné fosforečnany, dusičnany, boritany, jakož i aminy a vykazují význačnou inhibici koroze vůči různým kovovým materiálům.

10

Dosavadní stav techniky

Pro mrazuvzdorné chlazení technických zařízení, obzvláště motorů motorových vozidel, se jak
 15 známo používají kapaliny na bázi glykolů, především ethylenglykol a/nebo propylenglykol. Aby se materiály chladicího systému chránily před korozi, obsahují tyto kapaliny vždy účinné množství jednoho nebo více inhibitorů koroze. Pro použití v chladicích systémech se ředí vodou a mají vedle ochrany proti mrazu a korozi zajišťovat také dobrý odvod tepla. Přitom mají moder-
 20 ní spalovací motory kvůli zvýšenému teplotnímu namáhání kovových povrchů, zvýšené rychlosti proudění chladicího média a volbě materiálu ztížené provozní podmínky pro chladicí médium. Také zvýšené používání slitin lehkých kovů na bázi hliníku společně s ocelí, litinou, mosazí, mědí a měkkou pájkou v konstrukcích vyžaduje také opatrné sladění používaných kombinací inhibitorů. V posledních desetiletích byly popsány nespočetné z těchto kombinací v odpovídající
 25 patentové literatuře, takže jsou známy početné systémy inhibitorů se speciálními mechanismy působení. Tak byly dříve obvyklé dusitany a křemičitaný obsahující kombinace, sestávající z dusitanů, dusičnanů, boritanů, fosforečnanů, benzoátů, triazolů a křemičitanů (například H. D. Held, Kühlwasser, 2. vyd., str. 213 až 225 (1977)) nahrazeny dusitany prostými přípravky, zpravidla na bázi monokarboxylových a dikarboxylových kyselin (například EP-A-0 035 834), které však jako účinné inhibitory pro hliník obsahují stejně jako dříve křemičitaný, i když ve
 30 stabilizované formě.

Je již dlouho známé, že boritany mohou korozivní vlastnosti hliníku za podmínek prostupu tepla silně zhoršovat. Pomocí křemičitanů je možno toto potlačit, takže se může za optimálních podmí-
 35 nek dosáhnout vyváženého poměru. Praxe ukázala, že může za určitých provozních podmínek přes stabilizaci křemičitanů, například pomocí organokřemičitých sloučenin, docházet ke snížení obsahu křemičitanů, například vysrážením nerozpustných modifikací křemičitanů při velmi vyso-
 kých teplotách. Toto vedlo k vyvíjení přípravků bez křemičitanů, které mají podstatně vyšší dobu životnosti, neboť tuto nevýhodu nevykazují (viz EP-A-0 816 467).

40 Úkolem předloženého vynálezu tedy je nalezení systému inhibitorů pro chladicí prostředky, který by pracoval bez boritanů a křemičitanů a přesto by měl dobrou antikorozi ochranu pro kovy, používané v moderních motorech, obzvláště materiály na bázi hliníku a železa, za vysokého teplotního zatížení na povrchu kovů.

45

Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu tedy je koncentrát chladicího činidla, sestávající z

- 50 a) 0,1 až 6 % hmotnostních alespoň jedné monokarboxylové a/nebo dikarboxylové kyseliny se 4 až 16 uhlíkovými atomy ve formě soli s alkalickými kovy,
- b) 0,02 až 2 % hmotnostních triazin-triiminokarboxylové kyseliny ve formě soli s alkalickými kovy,

55

- c) 0,02 až 2 % hmotnostních alespoň jednoho triazolu,
- d) 0,01 až 1 % hmotnostního alespoň jedné rozpustné soli kovu alkalické zeminy,
- e) popřípadě až 4 % hmotnostních vody a
- f) glykolu do 100 % hmotnostních,

vždy vztaženo na celkovou hmotnost koncentrátu.

Dále se předložený vynález týká upotřebení vhodných vodných přípravků chladicích prostředků, které obsahují vždy podle požadované bezpečnosti proti zmrznutí vodu v množství 10 až 90 % hmotnostních, výhodně 20 až 60 % hmotnostních a koncentrát podle předloženého vynálezu do 100 % hmotnostních.

Chladicí kapalina podle předloženého vynálezu neobsahuje žádné fosforečnany alkalických kovů, žádné molybdenany alkalických kovů, boritany alkalických kovů a dusitany alkalických kovů, jakož i žádné aminy.

Jako monokarboxylové kyseliny se používají obzvláště výhodně rozvětvené a/nebo nerozvětvené alifatické monokarboxylové kyseliny s délkou řetězce 5 až 12 uhlíkových atomů, jako je například kyselina pentanová, kyselina hexanová, kyselina oktanová, kyselina 2-ethylhexanová, kyselina nonanová, kyselina izononanová, kyselina dekanová, kyselina undekanová a kyselina dodekanová. Jako dikarboxylové kyseliny přicházejí obzvláště v úvahu kyseliny se 4 až 12 uhlíkovými atomy, obzvláště s 8 až 12 uhlíkovými atomy, například kyselina korková, kyselina acelainová, kyselina sebacínová, undekandikarboxylová kyselina, dodekandikarboxylová kyselina, kyselina ftalová nebo kyselina tereftalová.

Výše uvedené monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny se mohou podle stavu techniky použít také ve směsích, obvykle 1 : 99 až 99 : 1. Použité karboxylové kyseliny mohou dodatečně obsahovat ještě hydroxylové skupiny a/nebo etherové kyslíkové atomy nebo karboxylové funkce. Odpovídající karboxylové kyseliny se vyskytují zpravidla jako soli s alkalickými kovy, například se sodíkem, draslíkem a lithiem, nebo jako amoniové soli. Monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny jsou v koncentrátu chladicího prostředku podle předloženého vynálezu obsaženy výhodně v množství 1 až 5 % hmotnostních, obzvláště 2 až 4 % hmotnostních.

Triazintriiminokarboxylová kyselina může mít koncové zbytky karboxylové kyseliny s délkou řetězce se 2 až 10 uhlíkovými atomy, obzvláště se 6 uhlíkovými atomy. Poslední se komerčně nabízí pod označením Irgacor[®] L 190. Obzvláště výhodná je kyselina 6,6',6''-(1,3,5-triazin-2,4,6-triyltriimino)-trihexanová, která se používá jako sůl s alkalickým kovem. Triazintriiminokarboxylová kyselina je ve chladicím koncentrátu podle předloženého vynálezu obsažena výhodně v množství 0,1 % hmotnostní, obzvláště 0,1 až 0,5 % hmotnostních.

Soli kovů alkalických zemin se používají jako přídavný inhibitor. Obzvláště výhodné jsou ve vodě rozpustné hořečnaté a/nebo vápenaté soli různých anorganických kyselin, jako je dusičnan hořečnatý, dusičnan vápenatý v poměru množství 0 : 100 až 100 : 0. Soli kovů alkalických zemin jsou v koncentrátu chladicího prostředku podle předloženého vynálezu obsaženy výhodně v množství 0,05 až 0,8 % hmotnostních, obzvláště 0,1 až 0,5 % hmotnostních.

Jako triazoly se používají triazoly, obzvláště benzotriazol a/nebo tolyltriazol, popřípadě jejich deriváty. Triazoly jsou v koncentrátu chladicího prostředku podle předloženého vynálezu obsaženy výhodně v množství 0,05 až 1 % hmotnostní, obzvláště 0,1 až 0,5 % hmotnostních.

Jako ethylenglykoly a/nebo propylenglykoly s 1 až 3 oxethylenovými, popřípadě oxpropylenovými jednotkami, se výhodně používají ethylenglykol, diethylenglykol, propylenglykol a/nebo

dipropylenglykol. Obzvláště výhodný je ethylenglykol a/nebo propylenglykol. Tvoří hlavní součást chladicí kapaliny podle předloženého vynálezu. Jejich podíl činí všeobecně 90 až 98 % hmotnostních, výhodně 92 až 95 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost koncentráту chladicí kapaliny.

Obzvláště výhodná chladicí kapalina podle předloženého vynálezu sestává například z:

- a) 2 až 5 % hmotnostních sodné soli kyseliny 2-ethylhexanové,
- b) 0,1 až 0,3 % hmotnostních sodné soli kyseliny triazintriyltriiminotrihexanové,
- c) 0,05 až 0,3 % hmotnostních benzotriazolu a/nebo tolyltriazolu,
- d) 0,02 až 0,2 % hmotnostních hexahydrátu dusičnanu hořečnatého,
- e) zbytek ethylenglykol a/nebo propylenglykol s popřípadě 1 až 3 % vody jako látkou podporující rozpouštění.

Koncentrát chladicí kapaliny podle předloženého vynálezu může dodatečně k uvedeným komponentám a) až e) obsahovat další účelná aditiva, jako jsou dusičnany alkalických kovů, stabilizátory tvrdé vody (například kopolymery kyseliny polyakrylové a kyseliny maleinové), odpěňovací činidla, ochranné prostředky proti kavitaci, hořké látky a barviva. Hodnota pH směsi podle předloženého vynálezu je obvykle v rozmezí 7 až 10, obzvláště 7,5 až 9, měřeno ve zředění vodou 1 : 2. Nastavuje se přidávkem alkálií, obzvláště hydroxidu sodného nebo draselného.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je blíže objasněn na základě příkladů A až E a srovnávacího příkladu.

V následující tabulce I jsou uvedeny různé chladicí systémy podle předloženého vynálezu, které byly vyrobeny smísením uvedených komponent. Je zde uveden také srovnávací příklad.

U srovnávacího příkladu, uvedeného v tabulce I, se jedná o komerčně obvyklý, křemičitany neobsahující chladicí prostředek pro ochranu proti zmrznutí podle stavu techniky, podle EP-A-0 816 467.

Antikorozivní účinek chladicího systému podle předloženého vynálezu a podle srovnávacího příkladu podle nejbližší ležícího stavu techniky byl zkoušen podle ASTM D 1384-94 a pomocí takzvaného antikorozivního testu za horka. U metody ASTM D 1384 se jedná o statický screeningový test, u kterého se zkoušené kovy zahřívají v chladicí kapalině. Přitom přejímají zkoušené kovy teplotu kapaliny. Obzvláště se ve výše uvedeném testu zjišťuje ve zkušební koncentraci 20 % objemových, aby se znázornily inhibiční výhody obzvláště na ocel a litinu. Při zkoušení koroze za horka podle FVV (= výzkumné spojení pro spalovací motory (Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen)), sešit R 443, byla v rámci předložených zkoušek použita jako slitina hliníku AlSi₁₀Mg wa, která byla zahřata na teplotu 150 °C. Zkouška byla proti uvedenému FVV-testu prováděna za zotřených podmínek: teplota kapaliny 95/105 °C, doba zkoušky 48 hodin, koncentrace 20 % objemových, rychlost cirkulace 3,5 l/min, tepelné zatížení povrchu 80 W/cm².

Vyhodnocení se provádí vážením vyčištěných zkušebních těles před a po pracovním postupu. Usiluje se přitom o pokud možno nepatrné poškození nebo nános na zkušebním kovu.

Výsledky těchto korozních zkoušek jsou shrnuty v tabulce II.

- 5 Jak výsledky ukazují, chladicí kompozice chladicích prostředků podle předloženého vynálezu vykazují podstatně zlepšenou antikorozi ochranu kovů než současně spoluzkoušená kapalina podle stavu techniky. Toto platí překvapivě jak s ohledem na železo a ocel podle ASTM-testu D 1384, tak také u slitin lehkých kovů (slitiny hliníku) v testu koroze za horka za podmínek
- 10 prostupu tepla. Neočekávaně dobrá antikorozi ochrana by mohla spočívat v synergickém efektu, který přímo vyplývá z kompozice podle předloženého vynálezu.

Tabulka I

Složení chladicího přípravku (% hmotnostní)

Komponenta	srovn. př.	př. A	př. B	př. C	př. D	př. E
Na-sůl kyseliny benzoové	0,15	-	-	1,50	-	-
Na-sůl kyseliny 2-ethylhexanové	4,10	3,92	3,92	-	-	-
Na-sůl kyseliny dodekanové	-	-	-	3,00	-	-
Na-sůl kyseliny azelainové	-	-	-	-	3,10	-
Na-sůl kyseliny sebaciové	-	-	-	-	-	1,70
izononan Na-sůl	-	-	-	-	-	3,40
Irgacor® L 190 (50 % ws)	-	0,20	0,40	0,40	0,40	0,30
tolyltriazol	0,20	0,20	0,20	0,20	0,10	0,20
benzotriazol	-	-	-	-	0,10	-
Mg(NO ₃) · 6H ₂ O	-	0,05	0,05	0,03	0,15	0,08
monoethylenglykol	zbytek do 100	zbytek do 100	zbytek do 100	zbytek do 100	zbytek do 100	zbytek do 100

15 Tabulka II

Výsledky korozně-technických zkoušek

ASTM D 1384 - 94 ^{*)}	srovn. př.	př. A	př. B	př. C	př. D	př. E
měď	-0,7	-0,4	-1,0	-0,6	-0,3	-0,9
měkká pájka 30	-2,9	-3,9	-4,5	-6,0	-11,0	-10,3
mosaz	-0,5	-0,3	-0,6	-1,3	-0,7	-1,0
ocel	-10,0	-1,8	-0,7	+0,2	+0,1	-0,1
litina	-11,5	-1,3	-0,8	+0,2	-0,1	-1,7
AlSi ₆ Cu ₃	-7,5	-9,4	-8,7	-9,9	-9,5	-7,3

- 20 ^{*)} c = 20 % v/v; změna hmotnosti v g/m²

Koroze za horka ^{**)}	srovn. př.	př. A	př. B	př. C	př. D	př. E
změna hmotnosti v mg	-100,6	-8,9	-9,3	-25,7	-15,1	-7,0

- ^{**)} podle FVV: modifikovaná zahříváná zkušební deska z AlSi₁₀Mg wa; c = 20 % v/v; VE/T = 95 °C.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Koncentrát chladicího prostředku, prostý křemičitanů, fosforečnanů, dusitanů, boritanů a aminů, sestávající z
- 10 a) 0,1 až 6 % hmotnostních alespoň jedné monokarboxylové a/nebo dikarboxylové kyseliny se 4 až 16 uhlíkovými atomy ve formě soli s alkalickými kovy,
- b) 0,02 až 2 % hmotnostních triazin-triiminokarboxylové kyseliny ve formě soli s alkalickými kovy,
- 15 c) 0,02 až 2 % hmotnostních alespoň jednoho triazolu,
- d) 0,01 až 1 % hmotnostního alespoň jedné ve vodě rozpustné soli kovu alkalické zeminy,
- e) popřípadě až 4 % hmotnostních vody,
- 20 f) vhodných aditiv a
- g) alespoň 90 % hmotnostních glykolů do 100 % hmotnostních,
- 25 vždy vztaženo na celkovou hmotnost koncentrátu.
2. Koncentrát chladicího prostředku podle nároku 1, ve kterém má monokarboxylová kyselina 5 až 12 uhlíkových atomů.
- 30 3. Koncentrát chladicího prostředku podle nároku 1, ve kterém se u dikarboxylové kyseliny jedná o kyselinu se 4 až 12 uhlíkovými atomy.
4. Koncentrát chladicího prostředku podle jednoho nebo více nároků 1 až 3, přičemž triazin-triiminokarboxylová kyselina má zbytky karboxylové kyseliny s délkou řetězce C_2 až C_{10} .
- 35 5. Koncentrát chladicího prostředku podle jednoho nebo více nároků 1 až 4, přičemž triazol je benzotriazol a/nebo tolyltriazol nebo některý z jejich derivátů.
- 40 6. Koncentrát chladicího prostředku podle jednoho nebo více nároků 1 až 5, přičemž sůl kovu alkalické zeminy je vápenatá nebo hořečnatá sůl.
7. Koncentrát chladicího prostředku podle jednoho nebo více nároků 1 až 6, přičemž glykol je ethylenglykol a/nebo propylenglykol s 1 až 3 ethoxyjedinotkami, popřípadě propoxyjedinotkami.
- 45 8. Chladicí prostředek, obsahující 10 až 90 % hmotnostních vody a koncentrát chladicího prostředku podle jednoho nebo více nároků 1 až 7 do 100 %.
- 50

Konec dokumentu
