



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0061820
(43) 공개일자 2012년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
C11D 7/32 (2006.01) *C11D 3/26* (2006.01)
F28G 9/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7002968

(22) 출원일자(국제) 2010년07월06일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2012년02월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/041059

(87) 국제공개번호 WO 2011/005755
국제공개일자 2011년01월13일

(30) 우선권주장
61/223,272 2009년07월06일 미국(US)

(71) 출원인
프레스톤 프로덕츠 코포레이션
미합중국 코네티컷 06810 텐버리 오울드 리즈
버리로오드 39

(72) 발명자
양 보
미국 코네티컷 06877 럭지필드 베네츠 팜 로드
140
거쉰 알렉세이 브이.
미국 코네티컷 06488 사우스베리 로렐우드 레인
400
위이세스제스 피터
미국 코네티컷 06798 우드베리 웨스트우드 로드
37

(74) 대리인
정삼영

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 알루미늄 구성요소를 갖는 열전달 시스템을 세정하기 위한 방법 및 조성물

(57) 요 약

제어된 분위기 브레이징된 알루미늄 열교환기를 함유하는 자동차 냉각 시스템의 신속한 세정 및 보호를 위한 방법 및 처리 시스템이 여기에 개시된다. 방법 및 처리 시스템은 선택적으로 콘디셔닝(부동태화) 단계를 포함 할 수 있다. 처리 시스템은 세가지 다른 부분들: (1) 클리너 또는 세정 용액; (2) 콘디셔너 또는 콘디셔닝 용액; 및 (3) 적합성 CAB 알루미늄 보호 열전달 유체를 포함할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

아졸 화합물과 25°C에서 5.0 이하의 pKa를 갖는 유기산을 포함하는 클리너를 포함하는 열전달 시스템을 위한 처리시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 유기산은 옥살산인 것을 특징으로 하는 처리 시스템.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2항에 있어서, 유기 인산염 에스테르를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 처리 시스템.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 클리너는 물과 합해져 세정 용액을 형성하는 것을 특징으로 하는 처리 시스템.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 세정 용액은 2.0 이하의 pH를 갖는 것을 특징으로 하는 처리 시스템.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 클리너와는 별도의 콘디셔너를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 처리 시스템.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 콘디셔너는 피로인산염, 아졸, 및 알칼리금속 인산염을 포함하는 것을 특징으로 하는 처리 시스템.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 리필 열전달 유체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 처리 시스템.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 리필 열전달 유체는 규산염이 없는 것을 특징으로 하는 처리 시스템.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 클리너는 고체인 것을 특징으로 하는 처리 시스템.

청구항 11

아졸 화합물과 25°C에서 5.0 이하의 pKa를 갖는 유기산을 포함하는 클리너;

클리너와는 별도의, 피로인산염, 아졸, 및 알칼리금속 인산염을 포함하는 콘디셔너를 포함하며,

클리너는 물로 희석되었을 때 실온에서 2.0 이하의 pH를 가지며, 콘디셔너는 물로 희석되었을 때 실온에서 7.5 이상의 pH를 갖는 열전달 시스템을 위한 처리시스템.

청구항 12

열전달 시스템으로부터 열전달 유체를 배출하는 단계;

열전달 시스템을 아졸 화합물과 25°C에서 5.0 이하의 pKa를 갖는 유기산을 포함하는 세정 용액으로 채우는 단계;

세정 용액을 열전달 시스템을 통해 순환시키는 단계;

열전달 시스템으로부터 세정 용액을 배출하는 단계;

열전달 시스템을 피로인산염, 아졸, 및 알칼리금속 인산염을 포함하는 콘디셔닝 용액으로 채우는 단계; 그리고

콘디셔닝 용액을 열전달 시스템을 통해 순환시키는 단계

를 포함하며, 열전달 시스템은 제어된 분위기 브레이징된 구성요소를 포함하는, 열전달 시스템의 세정 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 세정 용액은 2.0 이하의 pH를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서, 콘디셔닝 용액은 실온에서 7.5 이상의 pH를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 콘디셔닝 용액을 배출하는 단계와 열전달 시스템을 규산염이 없는 열전달 유체로 채우는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001]

관련출원의 상호참조

[0002]

이 출원은 2009년 7월 6일에 출원된 미국 가출원 No. 61/223,272의 이익을 주장하며, 이것은 그 전체가 여기에 참고로 포함된다

배경기술

[0003]

라디에이터, 히터 코어, 증발기 및 콘덴서와 같은 자동차 열교환기는 차량의 중량을 감소시키기 위해 주로 알루미늄 합금으로 만들어진다. 이를 열교환기는 핀(fin)들이 공기 흐름 방향으로 직각으로 골진 및/또는 슬롯으로 된 튜브 및 핀 형태일 수 있다.

[0004]

과거에는, 자동차 핀 튜브(finned-tube) 열교환기의 대량생산을 위해 기계적 팽창 기술이 사용되었다. 열교환기는 이제 개개 구성요소들이 주로 브레이징 합금과 함께 접합(join)되는 브레이징 조작에 의해 주로 형성된다.

[0005]

1980년대 초 이래로, 제어된 분위기 브레이징(controlled atmosphere brazing: CAB)으로 알려진 한가지 브레이징 기술이 자동차 산업에 의해 브레이징 알루미늄 열교환기를 만들기 위한 용도로 점점 더 대중화되어 왔다. CAB는 개선된 생산 수율, 낮은 노유지 요건, 더 큰 브레이즈 공정 강건성 및 사용된 장비의 저자본비용으로 인해, 이전의 브레이징 방법, 즉 진공로 브레이징보다 바람직하였다.

[0006]

CAB 공정을 사용하여 열교환기를 제조할 때, 알루미늄 브레이징 필러 합금(예를 들면, AA 4345 또는 AA 4043)은 종종 코어 알루미늄 합금 시트(또는 브레이징 시트)의 적어도 한 측면 상에 예비클래딩 또는 코팅된다. 대안으로는, 예비브레이즈 아크 분무된 Zn 코팅이 비클래드 튜브 상에(예를 들면, 와이어 아크 분무 공정을 통해) 그것들의 내식성을 개선하기 위해 적용된다. 핀 및 튜브의 알루미늄 코어 알로이는 전형적으로 AA 3003 또는 여러가지 "긴 수명 합금" 또는 개질된 AA 3003 합금이며, 전형적으로 Cu, Mg, Mn, Ti, Zn, Cu, Cr 및 Zr로부터 전형적으로 선택되는 소량의 원소들이 첨가되어 있다.

[0007]

CAB 공정에서, 용제(fluxing agent)가 접합시킬 예비조립된 구성요소 표면에 적용된다. 대략 560 내지 575°C에서 브레이징하는 동안에, 용제는 용융하기 시작하고 용융된 용제는 알루미늄 합금 표면에 자연히 형성된 알루미늄 산화물 층을 반응, 용해 및 치환하고 브레이징 필러 합금을 풀어준다. 브레이징 필러 합금은 약 575 - 590°C에서 용융하기 시작하고 브레이징할 접합부를 향해 흐르기 시작한다. 냉각 공정 동안에, 필러 금속은 고화하고 브레이즈 접합부를 형성한다. 표면 위에 존재하는 용제도 또한 고화하고 용제 잔류물로서 표면 상에

남게 된다.

[0008] 용제의 추가의 기능은 브레이징 동안에 알루미늄 산화물 층의 재형성을 방지하고, 브레이징 필러 합금의 흐름을 향상시키고, 베이스 금속 젖음성을 증가시킨다. 용제는 전형적으로 일반식 $K_{1-3}AlF_{4-6} \cdot xH_2O$ 를 갖는 알칼리 금속 플루오로알루미네이트의 혼합물인데, 이것은 본질적으로 K_3AlF_6 , K_2AlF_5 및 $KAIF_4$ 의 혼합물이다. 브레이징 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 위해 플루오르화물-계 용제가 염화물계 용제보다 바람직한데 그것들이 알루미늄 및 그것의 합금에 비활성이거나 비부식성이고, 브레이징 후에 실질적으로 수불용성인 것으로 생각되기 때문이다. 권장된 용제 코팅 중량(노 브레이징에 대해 3 - 5 그램/제곱미터(g/m^2))이 사용될 때, CAB 공정은 1 - 2 마이크로미터(μm) 두께의 밀착 접착성의 비부식성 잔류물을 발생시킨다고 한다. 이와 같이, 브레이징 조작 후 용제 잔류물의 제거는 필요하지 않은 것으로 생각된다.

[0009] 용제의 보고된 비부식성 성질, 브레이징 어셈블리 팅업(fit-up)에 대한 그것의 허용오차 및 가요성 제어로 인해 CAB는 알루미늄 열교환기의 접합을 위한 최저 비용의 방법 중 하나이다. 그것은 이제 열교환기의 제조를 위한 자동차 및 다른 산업에 의해 널리 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들에 의해 행해진 최근의 연구는 칼륨 플루오로알루미네이트 용제로부터의 잔류물은 상업용 열전달 유체에 용해성이고 플루오르화물 및 알루미늄 이온을 누출시킬 것이라는 것을 보여준다. 이들 이온은 엔진 냉각 시스템에서 금속의 부식을 높일 수 있고 및/또는 열전달 유체 부식 보호 및 시스템의 열전달 성능을 저하시킬 수 있다. 열전달 유체로 방출하는 플루오르화 이온 및 알루미늄 이온의 양은 열전달 유체의 화학적 조성, 용제 부하량, 사용된 용제의 조성, 브레이징 공정에 수반된 다른 변수들, 노출 시간, 뿐만 아니라 조작 조건 및 냉각시스템의 설계 속성에 의존한다. 냉각 시스템의 부식 정도 및 열전달 성능의 저하는 노출 시간 증가에 따라 증가하는 경향이 있다.

[0011] 이온 누출 및 후속 부식 문제는 신 차량 및 중고 차량 모두에 영향을 미친다. 최근에 설치되거나 설치할 예정인 CAB 알루미늄 구성요소를 갖는 차량에서 누출과 부식을 방지하는 것이 바람직하다. 누출 및 부식이 이미 발생된 중고 차량에서 부식 생성물을 제거하고 더이상의 부식으로부터 보호하는 것이 바람직하다. 부식 생성물의 존재는 열전달 성능을 감소시킬 수 있다.

[0012] 따라서, 부식 생성물을 세정 및 제거하거나 또는 그것의 형성을 방지하고, 열전달 유체 흐름 및 열전달 성능을 유지 또는 회복하며, 부식 손상을 방지하거나 추가의 부식 손상을 방지 또는 최소화하고 제어된 분위기 브레이징된 알루미늄 구성요소들을 함유하는 차량 냉각 시스템의 작동 동안 및 수명동안 열전달 성능을 유지하기 위한 조성물 및 방법에 대한 필요가 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 전술한 필요는 제어된 분위기 브레이징된 알루미늄 열교환기를 함유하는 자동차 냉각 시스템의 신속한 세정 및 보호를 위한 방법 및 처리 시스템에 의해 해결된다. 방법 및 처리 시스템은 선택적으로 콘디셔닝(부동태화) 단계를 포함할 수 있다. 처리 시스템은 세가지 다른 부분들: (1) 클리너 및 세정 용액; (2) 콘디셔너 또는 콘디셔닝 용액; 및 (3) 적합성 CAB 알루미늄 보호 열전달 유체를 포함할 수 있다. 이를 세 가지 구성요소는 조합하여 사용될 수 있고 또는 독립적으로 사용될 수 있다는 것이 명백히 고려된다.

[0014] 방법 및 처리 시스템은 이하에 더 상세히 기술하기로 한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1 내지 2는 실시예 7에서 발생된 데이터를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] CAB에 의해 만들어진 알루미늄 구성요소들은 열전달 시스템에서 열전달 유체와 접촉시키기에 앞서 세정하여 용제로부터의 바람직하지 않은 이온 누출 및 후속 부식을 감소시키도록 할 수 있다. 부식 생성물은 열전달 효율을 감소시킬 수 있다. 열전달 유체 수명을 개선하기 위해, 열전달 시스템에 새로운 열전달 유체를 침가 하기에 앞서 및/또는 새로운 부품을 세정 및 설치한 후 열전달 시스템을 부동태화하는 것이 또한 바람직하다.

부동태화는 열전달 시스템의 구성요소들의 표면 상에 보호 필름을 만드는데 이것은 구성요소들을 부식에 대해 보호한다.

- [0017] CAB 알루미늄 구성요소를 포함하는 열전달 시스템으로부터 부식 생성물을 제거하기 위한 방법 및 조성물이 또한 여기에 개시된다. 열전달 유체 수명을 개선하기 위해, 열전달 시스템을 세정한 후 새로운 열전달 유체를 첨가하기에 앞서 열전달 시스템을 부동태화하는 것이 또한 바람직하다.
- [0018] 클리너는 25°C에서 5.0이거나 그보다 작은 pKa를 갖는 유기산과, 아졸 화합물을 포함한다. 유기산은 모두 25°C에서 4.5이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 4.0이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 3.5이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 3.0이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 2.5이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 2.0이거나 그보다 작은 pKa를 가질 수 있다. 유기산은 지방족 또는 방향족 유기산일 수 있다. 탄소, 수소 및 산소 원자를 함유하는 것에 더하여, 유기산 분자는 또한 0 내지 4개의 황 원자, 0 내지 4개의 질소 원자 및/또는 0 내지 4개의 인 원자를 함유할 수 있다. 유기산은 하나 이상의 카르복실산 기를 포함할 수 있다. 유기산을 선택하는데 있어서 한가지 고려사항은 수성 시스템에서의 용해도인데 클리너가 물과 함께 수성 세정 용액을 형성하기 때문이다. 이와 같이 유기산은 세정이 시기적절하게 - 전형적으로 수분 또는 수시간 및 보통 24시간 미만의 시간 규모로 완결될 수 있도록 하는 세정 용액 중의 양으로 존재하도록 수성 세정 용액에서의 충분한 용해도를 가져야 한다.
- [0019] 유기산을 선택하는데 있어서 추가의 고려사항은 세정 효율 및 부식 가능성이다. 일부 구체예에서는 단기간의 시간 안에 세정을 가져오는(고효율) 유기산을 선택하는 것이 바람직하다. 그러나, 세정 효율은 부식을 야기하는 가능성이 낮은 것과 균형을 이뤄야 한다.
- [0020] 유기산은 타우린 또는 2-아미노에탄술폰산, 시스테산, 디히드록시타르타르산, 아스파르트산, 1,1-시클로프로판디카르복실산, 피크르산, 피콜린산, 아코니트산, 카르복시글루탐산, 디히드록시말산, 2,4,6-트리히드록시벤조산, 8-퀴놀린카르복실산, 옥살산, 말레산, 및 이들 산의 두가지 이상의 조합을 포함한다. 또한 이들 유기산의 무수물 균등물도 포함된다. 유기산과 유기산 무수물의 조합이 사용될 수 있다는 것도 생각된다. 클리너에 사용하기 위한 가장 바람직한 유기산은 옥살산이다. 옥살산과 말레산(또는 말레산 무수물) 혼합물도 또한 클리너에 사용될 수 있다.
- [0021] 클리너는 25°C에서 5.0이거나 그보다 작은 pKa를 갖는 유기산들의 조합을 포함할 수 있다. 유기산들의 조합은 모두 25°C에서 4.5이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 4.0이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 3.5이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 3.0이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 2.5이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 2.0이거나 그보다 작은 pKa를 가질 수 있다.
- [0022] 클리너는 클리너의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 99 중량 퍼센트의 양으로 유기산(들)을 포함할 수 있다. 이 범위 내에서 클리너는 클리너의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 97 중량 퍼센트, 또는 더 구체적으로는 1 내지 95 중량 퍼센트, 또는 더 구체적으로는 2 내지 90 중량 퍼센트의 양으로 유기산(들)을 포함할 수 있다.
- [0023] 클리너는 단일 아졸 화합물 또는 아졸 화합물들의 조합을 포함할 수 있다. 아졸 화합물은 작용기로서 5- 또는 6-원 헤테로환 고리를 포함하는데, 여기서 헤테로환 고리는 적어도 하나의 질소원자를 함유한다. 예가 되는 아졸 화합물은 벤조트리아졸(BZT), 톨릴트리아졸, 메틸벤조트리아졸(예를 들면, 4-메틸 벤조트리아졸 및 5-메틸 벤조트리아졸), 부틸 벤조트리아졸, 및 다른 알킬 벤조트리아졸(예를 들면, 2 내지 20개 탄소 원자를 함유하는 알킬기), 메르캅토벤조티아졸, 티아졸 및 다른 치환된 티아졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 및 다른 치환된 이미다졸, 인다졸 및 치환된 인다졸, 테트라졸 및 치환된 테트라졸, 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0024] 클리너는 클리너의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 10 중량 퍼센트의 양으로 아졸 화합물(들)을 포함할 수 있다. 이 범위 내에서 클리너는 0.01 내지 7 중량 퍼센트, 또는 더 구체적으로는 0.02 내지 6 중량 퍼센트, 또는 더 구체적으로는 0.05 내지 5 중량 퍼센트의 양으로 아졸 화합물(들)을 포함할 수 있다.
- [0025] 클리너는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 이들의 조합과 같은 글리콜을 더 포함할 수 있다.
- [0026] 클리너는 클리너의 총 중량을 기준으로 0 내지 약 15 중량 퍼센트의 양으로 글리콜을 포함할 수 있다.
- [0027] 클리너는 용매로서 물을 더 포함할 수 있다. 물은 또한 결정성 또는 비결정성 형태로, 원료 함유 물의 사용으로 인해 클리너에 존재할 수 있다.
- [0028] 클리너는 Maxhib AA-0223, Maxhib PT-10T, 또는 이들의 조합과 같은 유기 인산염 에스테르를 더 포함할 수 있다.

- [0029] 클리너는 클리너의 총 중량을 기준으로 0 내지 약 10 중량 퍼센트의 양으로 유기 인산염 에스테르를 포함할 수 있다.
- [0030] 클리너는 추가의 부식 억제제를 더 포함할 수 있다. 예가 되는 추가의 부식 억제제는 아세틸렌계 알콜, 아미드, 알데히드, 이미다졸린, 용해성 요오드 화합물, 피리딘, 및 아민을 포함한다.
- [0031] 클리너는 클리너의 총 중량을 기준으로 0 내지 약 10 중량 퍼센트의 양으로 추가의 부식 억제제를 포함할 수 있다.
- [0032] 클리너는 폴리아크릴산, 폴리말레산, 또는 이들의 조합과 같은 아크릴산 또는 말레산 기체 중합체를 더 포함할 수 있다. 또한 술포네이트기를 갖는 것들을 포함하여 아크릴산 및 말레산 공중합체 및 삼원중합체도 또한 포함된다. 예가 되는 재료는 Acumer 2000 및 Acumer 3100을 포함한다.
- [0033] 클리너는 에틸렌 옥사이드 중합체 또는 공중합체, 프로필렌 옥사이드 중합체 또는 공중합체, C₈-C₂₀ 에톡실화 알콜 또는 이들의 조합과 같은 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 예가 되는 계면활성제는 Pluronic L-61, PM 5150, Tergitol 15-2-9 (CAS # 24938-91-8), Tergitol 24-L-60 (CAS # 68439-50-9) 및 Neodol 25-9 (CAS # 68002-97-1)를 포함한다.
- [0034] 클리너는 비이온성 착색제와 같은 착색제를 더 포함할 수 있다. 예가 되는 비이온성 착색제는 Milliken Chemicals로부터 브랜드명 Liquitint^② 하에 입수 가능하다.
- [0035] 클리너는 다음: 스케일 억제제, 소포제, 항균제(biocides), 중합체 분산제, 및 아타클레이(attaclay) 및 대두밀과 같은 누출방지제를 포함한다.
- [0036] 클리너는 고체 또는 액체 형태일 수 있다.
- [0037] 클리너는 물과 합해져 세정 용액을 형성한다. 물은 탈이온수 또는 깨끗한 수도물일 수 있다. 세정 용액이 최종 사용자에게 제공될 수도 있고 또는 클리너가 세정 용액의 제조를 위한 설명서와 함께 최종 사용자에게 제공될 수도 있다. 클리너는 최종 사용자가 물로 더 희석하는 액체 농축물인 것도 또한 고려된다.
- [0038] 예가 되는 세정 용액 조성물은 물, 0.1 내지 99 중량 퍼센트(wt%)의 옥살산, 0.001 내지 4 wt%의 아졸화합물, 0 내지 10 부피 퍼센트의 에틸렌 글리콜, 0 내지 20 wt%의 말레산 또는 말레산 무수물, 0 내지 20 wt%의 유기 인산염 에스테르, 0 내지 20 wt%의 25°C에서 5.0 미만의 pKa를 갖는 유기산(옥살산 및 말레산이외의 것), 및 0 내지 5 wt%의 아크릴산 또는 말레산 기체 중합체를 포함한다.
- [0039] 세정 용액은 5.0이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 4.5이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 3.5이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 2.5이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 2.0이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 1.8이거나 그보다 작은, 또는 더 구체적으로는, 1.5이거나 그보다 작은 pH를 가질 수 있다. 세정 용액의 pH는 실온(20-25°C)에서 결정된다.
- [0040] 전형적으로 열전달 시스템에 존재하는 어떤 열전달 유체도 세정에 앞서 배출(drain)된다. 세정 용액을 열전달 시스템에 첨가하기에 앞서, 열전달 시스템을 물로 플러싱하고 배출시킬 수 있다. 일부 열전달 시스템은 상당량의 앞서 순환된 유체를 배출하기가 어렵고 보유한다. 열전달 시스템을 세정 용액으로 채운다. 엔진을 시동하고 수분 내지 수시간 동안이 될 수 있는 기간동안 가동한다. 세정 용액은 재순환될 수 있다. 세정 용액을 내부 펌프(즉, 차량 엔진 내의 물 펌프) 및/또는 냉각 시스템에서의 하나 이상의 외부 펌프에 의해 재순환시켜 세정할 수 있다. 대안으로는, 세정 용액은 시스템으로 중력 이송될 수 있다. 추가로, 백 필터(bag filter)와 같은 필터가 세정 용액의 재순환 동안에 사용될 수 있다. 필터는 재순환 루프의 측 스트림에 또는 시스템의 장소에 설치되어 시스템의 메인 부분에서 세정 용액의 순환을 방해하지 않고 세정 공정 동안에 쉽게 제거 또는 교환될 수 있도록 할 수 있다. 필터는 10 미크론 내지 200 미크론의 개구 또는 기공 크기를 가질 수 있다. 세정이 완결된 후, 엔진을 멈추고 세정 용액을 시스템으로부터 배출하고 시스템을 물로 플러싱한다.
- [0041] 예가 되는 세정 과정은 외부 펌프와 대기압으로 개방된 유체 저장소를 이용한다. 외부 펌프 및 유체 저장소는 자동차 냉각 시스템을 통해 유체를 순환하기 위해 사용된다. 열전달 시스템은 열전달 유체로 플러싱하고 물로 채운다. 서모스탯을 제거하고 "개방(open)" 서모스탯 조건을 시뮬레이션하기 위해 변경한 서모스탯을 설치한다. 과정은 히터 코어를 통한 역흐름 설계를 이용하고 히터 코어를 통한 흐름을 보장한다. 시스템에서 발생된 기체는 시스템을 통해 퍼지(purge)하고 저장소로 토출시킨다. 외부 펌프는 저장소로부터 세정 용액을 끌어내고 그것을 히터 코어 출구로, 히터 코어를 통해, 히터 코어 입구 호스 밖으로, 엔진 상의 히터 출구 니플로 보낸다. 토출 호스가 엔진 상의 히터 입구 니플로부터 다시 저장소에 연결된다. 어떤 세정 부스러기를 포획하

기 위해 버킷으로의 토출 호스에 선택적인 필터가 사용될 수도 있다. 세정 용액에 열을 발생시키기 위해 차량 엔진이 사용되나, 세정 용액의 온도가 비점 아래에 있는 때에 한해서만 가동할 수 있다. 시스템은 냉각되게 하고 엔진은 용액을 재가열하기 위해 선택적으로 재시동될 수 있으나 다시 엔진은 세정 용액의 온도가 비점 아래에 있는 때에 한해서만 가동된다. 저장소 내의 세정 용액은 가열 및 냉각 사이클 사이에서 바꿀 수 있다. 추가의 세정 용액이 세정 용액의 온도를 비점 아래로 유지하기 위해 가열 사이클 동안에 첨가될 수 있다. 냉각 단계 및 재가열 단계는 시스템이 깨끗해졌다고 생각될 때까지 반복될 수 있다. 시스템의 청정도는 세정 용액을 겉으로 보아 평가할 수 있다. 세정 용액을 순환시킨 후 열전달 시스템을 물로 플러싱한다.

[0042] 세정 용액으로 세정한 후 열전달 시스템을 부동태화하기 위해 콘디셔너를 사용할 수 있다. 콘디셔너는 물, 0.5 내지 80 중량 퍼센트의 양으로 피로인산칼륨(tetra-potassium pyrophosphate)과 같은 수용성 피로인산염, 0.05 내지 5 중량 퍼센트의 양으로 한가지 이상의 아졸 화합물, 0 내지 10 중량 퍼센트의 양으로 인산 나트륨 또는 인산 칼륨과 같은 알칼리금속 인산염, 0 내지 5 중량 퍼센트의 양으로 트리폴리인산 나트륨과 같은 알칼리금속 폴리인산염, 그리고 부식 억제제, 스케일 억제제, 착색제, 계면활성제, 소포제, 누출방지제(즉, 아타클레이 또는 대두밀) 등과 같은 선택적 구성요소들을 포함할 수 있다. 이 단락에서 양들은 콘디셔너의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0043] 콘디셔닝 용액의 pH는 실온(15 내지 25°C)에서 7.5와 같거나 그보다 크거나, 또는 더 구체적으로는, 8.0과 같거나 그보다 크거나, 또는 더 구체적으로는 8.5 내지 11일 수 있다.

[0044] 콘디셔닝 용액은 세정 용액과 같거나 유사한 방법으로 열전달 시스템에 도입된다. 세정 용액과 유사하게 콘디셔닝 용액은 콘디셔닝 용액의 비점보다 낮은 온도에서 순환되어야 한다. 콘디셔닝 용액의 온도는 주위온도 내지 80°C일 수 있다.

[0045] 선택적인 콘디셔너가 제거되고 열전달 시스템으로부터 플러싱된 후 열전달 유체가 첨가된다.

[0046] 열전달 유체는 지방족카르복실산 또는 그의 염 및/또는 방향족 카르복실산을 포함하는 글리콜 기체 열전달 유체일 수 있다. 열전달 유체는 아졸, 인산염, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 게다가, 열전달 유체는 또한 물, 하나 이상의 글리콜 기체 빙점 강하제, 그리고 열전달 유체의 pH를 7.5 내지 9.0으로 조절하기 위한 선택적인 pH 조절제를 함유한다.

[0047] 차량 냉각 시스템에서 리필(refill) 열전달 유체로서 사용하기 위한 예가 되는 열전달 유체는 열전달 유체의 총 중량을 기준으로 10중량% 내지 99중량%의 양으로 빙점 강하제; 탈이온수; 및 부식 억제제 패키지를 포함한다.

[0048] 사용에 적합한 빙점 강하제는 알콜 또는 일가알콜 또는 다가알콜 및 이들의 혼합물과 같은 알콜 혼합물을 포함한다. 알콜은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 푸르루를, 푸르루릴 알콜, 테트라히드로푸르루릴 알콜, 에톡실화 푸르루릴 알콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 글리세롤, 글리세롤-1,2-디메틸 에테르, 글리세롤-1,3-디메틸 에테르, 글리세롤의 모노에틸에테르, 소르비톨, 1,2,6-헥산트리올, 트리메틸올프로판, 메톡시에탄올과 같은 알콕시알칸올 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 알콜은 열전달 유체의 총 중량을 기준으로 10중량% 내지 약 99.9중량%의 양으로 조성물에 존재한다. 이 범위 내에서 알콜은 30중량% 내지 약 99.5중량%의 양으로, 또는 더 구체적으로는 40중량% 내지 99중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0049] 사용에 적합한 물은 탈이온수 또는 탈염수를 포함한다. 물은 열전달 유체의 총 중량을 기준으로 약 0.1중량% 내지 약 90중량%의 양으로, 또는 더 구체적으로는 0.5중량% 내지 70중량%의 양으로, 또는 더욱 더 구체적으로는 1중량% 내지 60중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0050] 부식 억제제 패키지는 일염기 또는 이염기 지방족(C_6 to C_{15}) 카르복실산, 그의 염, 또는 그들의 조합을 포함할 수 있다. 예가 되는 일염기 또는 이염기 지방족카르복실산은 2-에틸 헥산산, 네오데칸산, 및 세바스산을 포함한다.

[0051] 부식 억제제 패키지는 인산, 오르토인산 나트륨 또는 칼륨, 피로인산 나트륨 또는 칼륨, 및 폴리인산 나트륨 또는 칼륨 또는 헥사메타인산 나트륨 또는 칼륨과 같은 무기산을 포함할 수 있다. 전달 유체 중의 인산염 농도는 열전달 유체의 총 중량을 기준으로 0.002중량% 내지 5중량%, 또는 더 구체적으로는 0.01중량% 내지 1중량%일 수 있다.

[0052] 부식 억제제 패키지는 질산 마그네슘 및 황산 마그네슘과 같은 수용성 마그네슘 화합물을 포함할 수 있다. 조

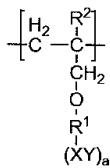
제물에서 마그네슘 이온 농도는 0.5 내지 100 ppm Mg일 수 있다.

[0053] 부식 억제제 패키지는 다음의 (1) 아졸 화합물 또는 다른 구리 합금 부식 억제제; (2) Bricorr 288과 같은 포스포노카르복실산 혼합물; 및 (3) PSO와 같은 포스피노카르복실산 혼합물로부터 선택되는 적어도 한가지 성분을 포함할 수 있다.

[0054] 구리 및 구리 합금을 위한 부식 억제제도 또한 포함될 수 있다. 적합한 구리 및 구리 합금 부식 억제제는 활성 작용기로서 5- 또는 6-원 헤테로환 고리를 함유하는 화합물을 포함하는데, 여기서 헤�테로환 고리는 적어도 하나의 질소 원자를 함유하는데, 예를 들면, 아졸 화합물이다. 특히, 벤조트리아졸, 툴릴트리아졸, 메틸 벤조트리아졸(예를 들면, 4-메틸 벤조트리아졸 및 5-메틸 벤조트리아졸), 부틸 벤조트리아졸, 및 다른 알킬 벤조트리아졸(예를 들면, 알킬기는 2 내지 20개 탄소 원자를 함유한다), 메르캅토벤조티아졸, 티아졸 및 다른 치환된 티아졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 및 다른 치환된 이미다졸, 인다졸 및 치환된 인다졸, 테트라졸 및 치환된 테트라졸, 및 이들의 혼합물이 Cu 및 Cu 합금 부식 억제제로서 사용될 수 있다. 구리 및 구리 합금 부식 억제제는 열전달 유체의 총 중량을 기준으로 약 0.01중량% 내지 4중량%의 양으로 조성물에 존재할 수 있다.

[0055] 열전달 유체는 착색제, 위에서 열거되지 않은 다른 부식 억제제, 분산제, 소포제, 스케일 억제제, 계면활성제, 착색제, 스케일 방지제, 수화제 및 항균제, 등과 같은 다른 열전달 유체 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0056] 선택적인 부식 억제제는 하나 이상의 수용성 중합체(MW: 200 내지 200,000 Daltons)를 포함하는데, 예를 들면, 폴리카르복실레이트, 예를 들면, 폴리아크릴산 또는 폴리아크릴레이트, 아크릴레이트 기체 중합체, 공중합체, 삼원중합체, 및 사원중합체, 예를 들면 아크릴레이트/아크릴아미드 공중합체, 폴리메타크릴레이트, 폴리말레산 또는 말레산 무수물 중합체, 말레산 기체 중합체, 그들의 공중합체 및 삼원중합체, 폴리아크릴아미드, 아크릴아미드 기체 공중합체 및 삼원중합체를 포함하는 변형된 아크릴아미드 기체 중합체들이다. 일반적으로, 사용에 적합한 수용성 중합체는 (1) C₃ 내지 C₁₆ 모노에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카르복실산 또는 그들의 염을 함유하는 적어도 하나의 단량체 단위; 또는 (2) 아미드, 니트릴, 카르복실레이트 에스테르, 산할로겐화물(예를 들면, 염화물), 및 산무수물, 및 그들의 조합과 같은 C₃ 내지 C₁₆ 모노에틸렌계 불포화 모노- 또는 디카르복실산 유도체를 함유하는 적어도 하나의 단량체 단위를 갖는 단일중합체, 공중합체, 삼원중합체 및 인터폴리머를 포함한다. 수용성 중합체를 만들기 위해 본 발명에서 사용하기에 적합한 모노카르복실산의 예들은 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 비닐아세트산, 알릴아세트산, 및 크로톤산을 포함한다. 사용에 적합한 모노카르복실산 에스테르의 예들은 부틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 터셔리 부틸아크릴레이트, 및 비닐아세테이트를 포함한다. 사용에 적합한 디카르복실산의 예들은 말레산, 이타콘산, 푸마르산, 시타콘산, 메사콘산, 및 메틸렌말론산을 포함한다. 사용에 적합한 아미드의 예들은 아크릴아미드(또는 2-프로펜아미드), 메타크릴아미드, 에틸 아크릴아미드, 프로필 아크릴아미드, 터셔리 부틸 메타크릴아미드, 터셔리 옥틸 아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드(또는 N, N-디메틸-2-프로펜아미드), 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드, 시클로헥실 아크릴아미드, 벤질 메타크릴아미드, 비닐 아세트아미드, 술포메틸아크릴아미드, 술포에틸아크릴아미드, 2-히드록시-3-술포프로필 아크릴아미드, 술포페닐아크릴아미드, N-비닐 포름아미드, N-비닐 아세트아미드, 2-히드록시-3-술포프로필 아크릴아미드, N-비닐 피롤리돈(환 아미드), 카르복시메틸아크릴아미드를 포함한다. 사용에 적합한 무수물의 예들은 말레산 무수물(또는 2, 5-푸란디온) 및 숙신산 무수물을 포함한다. 사용에 적합한 니트릴의 예들은 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴을 포함한다. 사용에 적합한 산할로겐화물의 예들은 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드, 디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 및 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드를 포함한다. 게다가, 다음의 단량체의 적어도 하나의 단량체 단위를 함유하는 수용성 중합체도 또한 본 발명에서 사용될 수 있다. 사용에 적합한 추가의 단량체들은 다음으로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다: 알릴히드록시프로필술포네이트, AMPS 또는 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산, 폴리에틸렌 클리콜 모노메타크릴레이트, 비닐 술폰산, 스티렌 술폰산, 아크릴아미도메틸 프로판 술폰산, 메트알릴 술폰산, 알릴옥시벤젠술폰산, 1,2-디히드록시-3-부텐, 알릴 알콜, 알릴 포스폰산, 에틸렌 글리콜디아크릴레이트, 아스파르트산, 히드록삼산, 2-에틸-옥사졸린, 아디프산, 디에틸렌트리아민, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 암모니아, 에틸렌 디아민, 디메틸아민, 디알릴 프탈레이트, 3-알릴옥시-2히드록시 프로판 술폰산, 폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 스티렌 술폰산 나트륨, 하기 구조를 갖는 알콕실화 알릴 알콜 술포네이트:



[0057]

[0058] 상기식에서 R^1 은 1 내지 약 10개 탄소 원자를 갖는 히드록실 치환된 알킬 또는 알킬렌 라디칼, 또는 1 내지 약 10개 탄소 원자를 갖는 비-치환된 알킬 또는 알킬렌 라디칼, 또는 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$, $[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_n$ 또는 둘 다의 혼합물이고 "n"은 약 1 내지 약 50의 정수이고; R^2 는 H 또는 저급 알킬(C_1-C_3)기이고; X는, 존재할 때, SO_3 , PO_3 , PO_4 , COO 로 구성되는 군으로부터 선택된 음이온 라디칼이고; Y는, 존재할 때, H 또는 수소 또는 음이온 라디칼의 원자가와 함께 균형을 이루는 어떤 수용성 양이온 또는 양이온들이고; a는 0 또는 1이다. 열전달 유체에서 수용성 중합체의 양은 약 0.005중량% 내지 10중량%의 범위일 것이다. 수용성 중합체는 또한 US 5,338,477에 기술된 것과 같은 폴리에테르 폴리아미노 메틸렌 포스포네이트 또는 포스피노 폴리아크릴레이트 산들이 될 수도 있다.

[0059] 선택적인 부식 억제제는 하나 이상의 지방족 트리-카르복실산(예를 들면, 시트르산) 또는 1, 2, 3, 4-알칸 테트라-카르복실산과 같은 지방족 테트라-카르복실산, 그리고 바람직하게는, 1, 2, 3, 4-부탄 테트라-카르복실산을 포함할 수 있다. 지방족 테트라-카르복실산의 수용성 염, 에스테르 또는 무수물이 또한 사용될 수 있다. 농도 범위는 열전달 유체의 약 0.001중량% 내지 5중량%일 것이다.

[0060] 선택적인 부식 억제제는 적어도 하나의 C_4-C_{22} 지방족 또는 방향족 모노 또는 디-카르복실산, 몰리브데이트, 트리아졸, 티아졸 또는 다른 아졸 화합물과 같은 구리 및 구리 합금 부식 억제제; 질산염, 아질산염, 2-포스포노-부탄-1,2,4-트리카르복실산과 같은 포스폰산염, 아민 염, 및 봉산염을 포함할 수 있다.

[0061] 선택적인 부식 억제제는 칼슘, 스트론튬, 및/또는 아연 염 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 한가지 금속 이온(예를 들면, 수용성 염 형태로)을 포함할 수 있다. 수용성 금속 이온 농도는 열전달 유체 중에 0.1mg/l 내지 약 100mg/l의 범위이어야 한다.

[0062] 일부 구체예에서 열전달 유체는 규산염이 없는 것이 고려된다.

[0063] 일부 비이온성 계면활성제는 또한 부식 억제제로서 포함될 수도 있다. 사용에 적합한 비이온성 계면활성제는 소르비탄 지방산 에스테르와 같은 지방산 에스테르, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜 에스테르, 에틸렌 옥사이드(EO) 및 프로필렌 옥사이드(PO)의 공중합체, 소르비탄 지방산 에스테르의 폴리옥시알킬렌 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 비이온성 계면활성제의 평균 분자량은 약 55 내지 약 300,000, 더 바람직하게는 약 110 내지 약 10,000일 것이다. 적합한 소르비탄 지방산 에스테르는 소르비탄 모노라우레이트(예를 들면, 상품명 Span[®] 20, Arlace[®] 20, S-MAZ[®] 20M1으로 판매), 소르비탄 모노팔미테이트(예를 들면, Span[®] 40 또는 Arlace[®] 40), 소르비탄 모노스테아레이트(예를 들면, Span[®] 60, Arlace[®] 60, 또는 S-MAZ[®] 60K), 소르비탄 모노올레이트(예를 들면, Span[®] 80 또는 Arlace[®] 80), 소르비탄 모노세스퀴올레이트(예를 들면, Span[®] 83 또는 Arlace[®] 83), 소르비탄 트리올레이트(예를 들면, Span[®] 85 또는 Arlace[®] 85), 소르비탄 트리스테아레이트(예를 들면, S-MAZ[®] 65K), 소르비탄 모노탈레이트(예를 들면, S-MAZ[®] 90)를 포함한다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 사용에 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 예들은 CARBOWAX™ 폴리에틸렌 글리콜 및 메톡시폴리에틸렌 글리콜(Dow Chemical Company 제)(예를 들면, CARBOWAX PEG 200, 300, 400, 600, 900, 1000, 1450, 3350, 4000 & 8000, 등) 또는 PLURACOL[®] 폴리에틸렌 글리콜(BASF Corp.제)(예를 들면, Pluracol[®] E 200, 300, 400, 600, 1000, 2000, 3350, 4000, 6000 and 8000, 등)을 포함한다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜 에스테르는 여러가지 지방산의 모노- 및 디-에스테르, 예를 들면 MAPEG[®] 폴리에틸렌 글리콜 에스테르(BASF 제)(예를 들면, MAPEG[®] 200ML 또는 PEG 200 모노라우레이트, MAPEG[®] 400 DO 또는 PEG 400 디올레이트, MAPEG[®] 400 MO 또는 PEG 400 모노올레이트, 및 MAPEG[®] 600 DO 또는 PEG 600 디올레이트, 등)를 포함한다. 에틸렌 옥사이드(EO) 및 프로필렌 옥사이드(PO)의 적합한 공중합체는 여러가지 Pluronic 및 Pluronic R 블록 공중합체 계면활성제(BASF 제), DOWFAX 비이온성 계면활성제, UCON™ 유체 및 SYNALOX 윤활제(DOW Chemical 제)를 포함한다. 소르비탄 지방산 에스테

르의 적합한 폴리옥시알킬렌 유도체는 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 모노라우레이트(예를 들면, 상품명 TWEEN 20 또는 T-MAZ 20으로 판매하는 제품), 폴리옥시에틸렌 4 소르비탄 모노라우레이트(예를 들면, TWEEN 21), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 모노팔미테이트(예를 들면, TWEEN 40), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 모노스테아레이트(예를 들면, TWEEN 60 또는 T-MAZ 60K), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 모노올레이트(예를 들면, TWEEN 80 또는 T-MAZ 80), 폴리옥시에틸렌 20 트리스테아레이트(예를 들면, TWEEN 65 또는 T-MAZ 65K), 폴리옥시에틸렌 5 소르비탄 모노올레이트(예를 들면, TWEEN 81 또는 T-MAZ 81), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 트리올레이트(예를 들면, TWEEN 85 또는 T-MAZ 85K) 등을 포함한다.

[0064] 게다가, 열전달 유체에서 부식 억제제는 또한 하나 이상의 다음 화합물: 툴유 지방산으로부터 유도된 시클로헥센산 카르복실레이트 화합물의 아민 염; 모노-, 디- 및 트리에탄올아민, 모르폴린, 벤질아민, 시클로헥실아민, 디시클로헥실아민, 헥실아민, AMP(또는 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 또는 이소부탄올아민), DEAE (또는 디에틸에탄올아민), DEHA(또는 디에틸히드록실아민), DMAE(또는 2-디메틸아미노에탄올), DMAP(또는 디메틸아미노-2-프로판올), 및 MOPA(또는 3-메톡시프로필아민)와 같은 아민 화합물을 포함할 수도 있다.

[0065] 수많은 폴리디메틸실록산 에멀션 기체 소포제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 그것들은 PC-5450NF(Performance Chemicals, LLC 제, Boscawen, NH); CNC 소포제 XD-55 NF 및 XD-56(CNC International 제, Woonsocket, RI)를 포함한다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 다른 소포제는 BASF로부터의 Pluronic L-61과 같은 에틸렌 옥사이드(EO) 및 프로필렌 옥사이드(PO)의 공중합체를 포함한다.

[0066] 일반적으로, 선택적인 소포제는, 실리콘, 예를 들면, SAG 10 또는 유사 제품(OSI Specialties, Dow Corning 또는 기타 공급업체로부터 입수 가능함); 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드(EO-PO) 블록 공중합체 및 프로필렌 옥사이드-에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드(PO-EP-PO) 블록 공중합체 (예를 들면, Pluronic L61, Pluronic L81, 또는 다른 Pluronic and Pluronic C 제품들); 폴리(에틸렌 옥사이드) 또는 폴리(프로필렌 옥사이드), 예를 들면, PPG 2000 (즉, 2000의 평균분자량을 갖는 폴리프로필렌 옥사이드); 소수성 비정질 실리카; 폴리디오르가노실록산계 제품(예를 들면, 폴리디메틸실록산(PDMS)을 함유하는 제품, 등); 지방산 또는 지방산 에스테르(예를 들면, 스테아르산, 등); 지방 알콜, 알콕실화 알콜 및 폴리글리콜; 폴리에테르 폴리올 아세테이트, 폴리에테르 에톡실화 소르비탄 혼합레이트, 및 폴리(에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드) 모노알릴에테르 아세테이트; 왁스, 나프타, 등유 및 방향족 오일; 및 이들 소포제를 한가지 이상 포함하는 조합물을 포함할 수 있다.

[0067] 예가 되는 열전달 유체는 미국 특허 출원 공보 Nos. 2010-0116473 A1 및 2007-0075120-A1에 기술되어 있고, 이것은 그 전체가 여기에 참고로 포함된다.

[0068] 상기한 방법 및 조성물을 다음의 비제한 실시예들에 의해 더 예시한다.

실시예

[0070] 이후 실시예에서 설명된 조성물의 잔부는 탈이온수이다.

실시예 1

[0072] 알루미늄 CAB 구성요소를 가진 열전달 시스템으로부터 취한 엔진 블록 부착물을 상업적으로 이용 가능한 열전달 시스템 클리너에 노출시켰다. 부착물과 접촉시키기 전후에 세정 용액을 ICP로 시험했다. 이 실시예는 비교예이다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	20% 상업용 냉각 시스템 클리너 (시트르산염 기재) - 시험 A	
ICP, mg/L	유리 바이알 안에 상업용 냉각 시스템 클리너(활성: 5wt% 시트르산, pH = 9.2) 0.83g + 탈이온수 3.17g + 알루미늄 앤진 부착물 0.0030g, 90°C 수조, 접촉 시간 50 분. 부착물은 시험 종료시까지 대부분이 유지되었다.	
Al	< 2	20
B	3.3	6
Ca	9.8	14
Cu	< 2	< 2
Fe	< 2	< 2
K	5.1	< 2
Mg	3	3.7
Mo	< 2	< 2
Na	3800	4000
P	30	30
Pb	< 2	< 2
Si	< 2	7.1
Sr	< 2	< 2
Zn	< 2	< 2
pH	> 8	

[0073]

[0074] 실시예 1은 시트르산을 가진 상업용 클리너가 문제를 다루기에 불충분하다는 것을 보여준다. 주목할 만한 점은 세정 용액의 pH가 8을 초과했다는 것이다.

[0075] 실시예 2

[0076] CAB 알루미늄 구성요소(설치 전 세정하지 않음)를 가진 자동차 열전달 시스템으로부터의 부식 생성물로 막힌 알루미늄 열교환기 투브(타입 #1)를 표 2에 설명된 대로 평가하기 위하여 다양한 세정 용액에 노출시켰다. 막힌 투브의 노출 전후에 세정 용액을 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP)로 분석했다. 일부 투브는 시험 전에 한쪽을 잘라서 개방해서 세정액을 피펫을 사용하여 개방된 투브의 내면으로 흘려보내는 식으로 적용했다. 일부 투브는 잘라서 개방하지 않았다. 개방되지 않은 투브는 투브의 한쪽 끝(즉, 입구 단부)에 세정 용액을 서서히 가하여 세정했다. 세정 용액을 다른 쪽 끝(즉, 출구 단부)으로부터 투브 밖으로 흘려보냈다. "개방된" 투브의 외형을 세정 전후에 육안으로 평가했다. 세정 후 검사를 위해 폐쇄된 투브를 개방했다. 세정 용액은 약 90°C까지 가열하여 표 2에 설명된 대로 뜨거운 상태로 투브에 적용했다.

표 2

	A		B		C		D	
세정 조건			2% 옥살산 이수화물 + 0.1wt% 벤조트리아졸 용액 50.0011g 을 클리너로 사용. 초기 pH 1.48. 77-78°C, 21 분 동안 피펫으로 클리너 첨가.		4% 옥살산 이수화물 + 0.3wt% 벤조트리아졸 용액 50.0121g 을 클리너로 사용. 최대 온도 90°C, 평균 온도 76-77°C, 18 분 동안 피펫으로 클리너 첨가.		2% 옥살산 이수화물 + 0.15wt% 벤조트리아졸 + 2wt% Chemfac PF-636 용액 50.0084g 을 클리너로 사용. 최대 온도 90°C, 18 분 동안 피펫으로 클리너 첨가.	
	전	후	전	후	전	후	전	후
ICP	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Al	2.4	500	< 2	1100	< 2	1200	< 2	1500
B	< 2	65	< 2	68	< 2	84	< 2	62
Ca	11	13	< 2	6.3	2.3	9.2	2.9	14
Cu	< 2	7.9	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Fe	< 2	4	< 2	5.6	< 2	5.6	< 2	9.3
K	2.6	160	< 2	160	< 2	170	< 2	140
Mg	2.7	4.7	< 2	5.2	< 2	5.7	< 2	5.7
Mo	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Na	11	180	4.1	180	4.7	230	7.1	160
P	2500	2500	< 2	5.4	< 2	6.7	2600	3400
Pb	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Si	< 2	51	< 2	64	< 2	77	< 2	64
Sr	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Zn	< 2	19	< 2	22	< 2	26	< 2	28
튜브 표면 위의 부착물 및 세정 결과	튜브 표면이 100% 부착물로 덮임.	부착물의 연속층이 유지됨. 부착물 층이 부분적으로 제거됨.	튜브 표면이 100% 부착물로 덮임.	18 분에 튜브 표면이 완전히 부착물로 덮임.	15 분 후 튜브 표면이 100% 부착물로 덮임.	15 분 후 튜브 표면이 95%가 완전히 세정됨. 부착물로 덮임.	15 분 후 튜브 표면이 완전히 세정됨. 부착물로 덮임.	18 분에 세정 중단.

[0077]

E	F	G	H*	I	J*						
2wt% 옥살산 이수화물 + 0.15wt% 벤조트리아졸(에틸렌글리콜 중의 20% 벤조트리아졸로부 터) + 0.0125% Pluronic L-61 + 0.0125% Liquitint Patent Blue 50g 75±2°C, 30 분 동안 피펫으로 클리너 침가.	2wt% 옥살산 이수화물 + 0.15wt% Chemfac PF-636 + 0.15wt% 벤조트리아졸(에틸렌글리콜 중의 20% 벤조트리아졸로부 터) + 0.031wt% 난트룸 트리폴리포스페이트 + 0.25% Pluronic L-61 + 0.0125% Liquitint Patent Blue 50g, 75±2°C, 30 분 동안 피펫으로 클리너 침가.	2wt% 옥살산 이수화물 + 0.1wt% 벤조트리아졸 나트룸 트리폴리포스페이트 + 0.005% Pluronic L-61 + 0.0125% Liquitint Patent Blue 50g, 75±2°C, 30 분 동안 피펫으로 클리너 침가.		2.1wt% 옥살산 이수화물 용액 50g(나머지는 탈이온수). pH 1.5. 벤조트리아졸 초기 pH 1.5, 78±2°C, 25 분 동안 피펫으로 클리너 침가.	2.1wt% 옥살산 이수화물 용액 50.0g 를 클리너로 사용. 벤조트리아졸 한쪽 끝에 바늘이 심입된 주사기에 피펫으로 용액을 클리너 침가. 세정 용액 온도 65±2°C, 세정 시간 30 분.						
전	후	전	후	전	후	전	후	전	후		
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		
<2	770	<2	730	10	800	3.6	800	NA	870	NA	390
<2	69	<2	46	<2	66	<2	54	NA	62	NA	38
2.7	5.6	3.2	7.5	13	7.7	8.6	6.7	NA	4	NA	4.6
<2	<2	<2	<2	5	<2	28	<2	NA	<2	NA	<2
<2	2.9	<2	3.4	3.1	4	5.1	8.4	NA	5.4	NA	8.4
<2	42	<2	52	<2	72	<2	44	NA	79	NA	17
<2	3.8	<2	3.6	2.8	4.4	2.9	4.8	NA	4.5	NA	3
<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	NA	<2	NA	<2
4	180	110	200	100	270	<2	140	NA	160	NA	100
<2	5.6	78	73	680	690	<2	4.1	NA	5.1	NA	3.2
<2	<2	<2	<2	<2	<2	2.6	<2	NA	<2	NA	<2
<2	56	<2	46	<2	61	2.2	51	NA	55	NA	31
<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	NA	<2	NA	<2
<2	19	<2	16	2	19	9	19	NA	20	NA	11
튜브 표면이 100% 부착물로 덮임.	모든 부착물이 제거됨. 염료는 안정한 것으로 나타남.	튜브 표면의 95%가 부착물로 덮임.	모든 부착물이 제거됨. 염료는 안정한 것으로 나타남.	모든 부착물이 제거됨. 염료는 안정한 부착물로 덮임.	모든 부착물이 제거됨. 염료는 안정한 것으로 나타남.	모든 부착물이 제거됨. 염료는 >50%가 부착물로 덮임.	모든 부착물이 제거됨. 염료는 안정한 것으로 나타남.	25 분 후 튜브 표면이 원전히 세정됨..	NA	NA	개방된 튜브의 시험 후 검사에 기초하면 시험 종료시에 표면으로부터 부착물의 약 80%가 제거됨.

*부분적으로 막힌 폐쇄된 튜브

NA - 이용불가

[0078]

[0079] 실시예 2A는 유기인산염 세정 용액이 튜브 표면으로부터 부착물을 제거할 수 없다는 것을 증명한다. 나머지 실시예들은 pKa가 5 미만인 유기산을 포함하는 세정 용액의 사용이 부착물을 제거했음을 보여준다.

[0080] 실시예 3

[0081] CAB 알루미늄 구성요소(설치 전 세정하지 않음)를 가진 자동차 열전달 시스템으로부터의 부식 생성물로 막힌 알루미늄 열교환기 튜브(타입 #2)를 표 3에 설명된 대로 평가하기 위하여 다양한 세정 용액에 노출시켰다. 막힌 튜브의 노출 전후에 세정 용액을 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP)로 분석했다. 튜브의 외형을 세정 전후에 육안으로 평가했다. 세정 용액은 90°C까지 가열하여 뜨거운 상태로 튜브에 적용했다. 각 시험에 대해 표에 기재된 온도는 90°C 미만인데, 이것은 세정 용액이 튜브 표면과 접촉된 후 열교환기 튜브의 냉각 효과로 인한 것이다.

표 3

	개방 투브 구획		개방 투브 구획		폐쇄된 전체 투브	
	A	B	C			
	2.0% 옥살산 이수화물 + 0.1wt% 벤조트리아졸, 50g 용액 사용, 30분, 82±2°C, >90% 부착물이 제거됨.	2.0% 옥살산 이수화물 + 0.1wt% 벤조트리아졸 + 0.2wt% AR-900, 50g 용액 사용, 45분, 82±2°C, >95% 부착물이 제거됨.	2.0wt% 옥살산 이수화물 + 0.15wt% 벤조트리아졸 + 0.2wt% AR-900 용액 260g, 74±2°C, 50분 세정, 60mL 주사기를 통해 중력 급송, 90% 부착물이 제거됨.			
	전	후	전	후	전	후
ICP	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Al	< 2	970	< 2	1400	< 2	960
B	< 2	49	< 2	78	< 2	61
Ca	< 2	13	< 2	21	2.7	16
Cu	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Fe	< 2	6	< 2	7.2	< 2	5
K	< 2	73	< 2	150	< 2	17
Mg	< 2	7.5	< 2	12	< 2	5.6
Mo	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Na	< 2	160	120	290	130	250
P	< 2	7.1	< 2	9.9	< 2	8
Pb	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Si	< 2	63	< 2	90	< 2	70
Sr	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Zn	< 2	9.8	< 2	12	< 2	12

[0082]

실시예 4

[0083]

열전달 시스템이 CAB에 의해 만들어진 알루미늄 구성요소를 포함하는 차량에서 사용된 라디에이터의 부착물(설치 전 세정하지 않음)을 다양한 세정 용액에 노출시켰다. 노출 전후에 세정 용액을 ICP로 시험했다. 온도가 측정된 샘플에 대해서 세정 용액의 측정된 온도를 표 4에 나타낸다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 4

E- 시간	A		B		C		D		F		G		I		J		K	
	°C	E- 시간	°C	E- 시간	°C	E- 시간	°C	E- 시간	°C	E- 시간	°C	E- 시간	°C	E- 시간	°C	E- 시간	°C	E- 시간
7	88.40	9	83.3	11	84	12	85.6	10	84.2	0	85.3	0	85.6	0	87.1	0	86	
22	85.80	24	87.8	25	86	19	87.4	16:50	86.6	10	88.9	6	88.4	32	89.8	20	89.4	
34	86.50	35	88.6	35	88	36	87.5	30	89.2	20	92.3	50	90	42	93	46	89.7	
43	92.30	50	88.5	42	88	50	91	57:45	88.6	30	90	60	93.6	60	92.7	55	93.5	
50	90.20			50	89			60	87.4	45	90.2				60	92.6		

*E-시간: 경과된 시간(분)

표 5

	A	B	C	D	E*	F*
	전	후	전	후	전	후
시험 용액, 즉 95.57g DI H ₂ O 중의 4.46g Chemic Pf-636 용액 4.0036g 을 사용. 수조 ICP, mg/L은도 90°C, 50분 접촉 시간, 0.0693g 부착물을 바이알에 첨가, 시험 종로시에 소량의 전류를이 날음.	시험 용액, 즉 97.78g DI H ₂ O 중의 2.23g Chemic Pf-636 용액 4.0038g 을 사용. 수조 온도 90°C, 50분 접촉 시간, 0.0693g 부착물을 바이알에 첨가, 시험 종로시에 소량의 전류를이 날음.	시험 용액, 즉 79.92g DI H ₂ O 중의 2.0055g 밀레산 용액 4.0038g 을 사용. 수조 온도 90°C, 50분 접촉 시간, 0.0611g 부착물을 바이알에 첨가, 일부 부착물을 내지는 상당량의 잔류물이 남아있다고, 시험 후 증간 정도로 남음.	시험 용액, 즉 98.01g DI H ₂ O 중의 2.0055g 밀레산 용액 4.0038g 을 사용. 수조 온도 90°C, 50분 접촉 시간, 0.0611g 부착물을 바이알에 첨가, 60% 부착률이 남음.	(2.02g Maxtitb PT-10T + 98g DI H ₂ O) 4g을 시험 용액으로 사용. 수조 온도 90°C, 50분, 0.0593g 부착물을 바이알에 첨가, 60% 부착률이 남음.	(2.02g Maxtitb AA-0223 + 97.99g DI H ₂ O) 4.0032g 을 시험 용액으로 사용. 수조 온도 90°C, 60분, 0.0598g 부착물을 바이알에 첨가, 60% 부착률이 남음.	
Al	<2	800	<2	590	<2	530
B	<2	65	<2	55	<2	50
Ca	<2	11	<2	4	3.9	7.6
Cu	<2	2.3	<2	<2	6.4	9.4
Fe	<2	9	<2	6.3	<2	11
K	<2	6.7	<2	4.1	<2	5.3
Mg	<2	6	<2	3.5	<2	5.7
Mo	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Na	3.1	170	<2	140	3.7	140
P	5300	5700	2800	2600	<2	5.9
Pb	<2	<2	<2	<2	<2	11
Si	<2	73	<2	58	<2	71
Sr	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Zn	<2	28	<2	21	<2	29
pH	1.58		1.78	1	1.62	1.62
					8.36	8.22

*H₁고온

	G	H	I	J	K							
	전	후	전	전	후							
시험 용액, 즉 2wt% 육질산 수화물 + 0.15wt% BZT(EG 중의 20%로 부터) + 0.0125wt% Pluronic L-61 + 0.0125wt% D11013X Chromatint Yellow 0963 4.0g, 수조 온도 90°C, 60분 접촉 시간, 0.0561g 부착물을 바이알에 첨가. 시험 종료 시까지 많은 부착물이 용해되고, 시험 후에도 많은 부착물이 남음.	시험 용액, 즉 2wt% 육질산 수화물 + 0.15wt% BZT(EG 중의 20%로 부터) + 0.0125wt% Pluronic L-61 + 0.0125wt% D11013X Chromatint Yellow 0963 4.0g, 수조 온도 90°C, 60분 접촉 시간, 0.0571g 부착물을 현유하는 바이알에 첨가. 시험 종료 시까지 많은 부착물이 남음, 일부 부착물은 유포된 용액을 분석에 보냄.	시험 용액, 즉 2wt% 육질산 수화물 + 0.15wt% BZT(EG 중의 20%로 부터) + 0.0125wt% Pluronic L-61 + 0.0125wt% D11013X Chromatint Yellow 0963 4.0g, 수조 온도 90°C, 60분 접촉 시간, 0.0578g 부착물을 바이알에 첨가. 일부 부착물이 용해되고, 시험 후에도 많은 부착물이 남음, 유포된 용액을 분석에 보냄.	시험 용액, 즉 2wt% 육질산 수화물 + 0.15wt% BZT(EG 중의 20%로 부터) + 0.0125wt% Pluronic L-61 + 0.0125wt% D11013X Chromatint Yellow 0963 4.0g, 수조 온도 90°C, 60분 접촉 시간, 0.0578g 부착물을 바이알에 첨가. 일부 부착물이 용해되고, 시험 후에도 많은 부착물이 남음, 유포된 용액을 분석에 보냄.	시험 용액, 즉 2wt% 육질산 수화물 + 0.15wt% BZT(EG 중의 20%로 부터) + 0.0125wt% Pluronic L-61 + 0.0125wt% D11013X Chromatint Yellow 0963 4.0g, 수조 온도 90°C, 60분 접촉 시간, 0.0578g 부착물을 바이알에 첨가. 일부 부착물이 용해되고, 시험 후에도 많은 부착물이 남음, 유포된 용액을 분석에 보냄.	시험 용액, 즉 2wt% 육질산 수화물 + 0.15wt% BZT(EG 중의 20%로 부터) + 0.0125wt% Pluronic L-61 + 0.0125wt% D11013X Chromatint Yellow 0963 4.0g, 수조 온도 90°C, 60분 접촉 시간, 0.0578g 부착물을 바이알에 첨가. 일부 부착물이 용해되고, 시험 후에도 많은 부착물이 남음, 유포된 용액을 분석에 보냄.							
Al	<2	520	<2	160	<2	660	<2	550	<2	550	<2	410
B	<2	48	<2	54	<2	56	<2	50	<2	50	<2	64
Ca	4.6	<2	<2	3.2	<2	4.5	<2	2	<2	2	<2	4.2
Cu	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Fe	<2	5.6	<2	<2	<2	<2	<2	7.5	<2	5.7	<2	4.1
K	<2	3.5	<2	4.5	<2	3.2	<2	5.2	<2	5.2	<2	4.4
Mg	<2	3.2	<2	<2	<2	3.8	<2	3.2	<2	3.2	<2	3.5
Mo	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Na	3700	3700	<2	150	<2	140	<2	4400	<2	4800	<2	140
P	<2	4.2	<2	2.5	<2	4.7	<2	4.4	<2	4.4	<2	3.9
Pb	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Si	<2	52	<2	43	<2	63	<2	63	<2	63	<2	65
Sr	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Zn	<2	19	<2	15	<2	24	<2	20	<2	20	<2	25
pH		2.16		1		3.5		2.18		2.18		

[0087]

실시 예 5

[0088]

알루미늄 CAB 구성요소를 가진 열전달 시스템으로부터 취한 부착물을 본원에서 설명된 대로 다양한 세정 용액에 노출시켰다. 부착물과 접촉시키기 전후에 세정 용액을 ICP로 시험했다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

	A	B		
	2.1wt% 옥살산 이수화물	2.1wt% 옥살산 이수화물		
ICP, mg/L	세정 용액 2420-121(10wt% 옥살산 이수화물, pH = 0.9) 0.84g + 3.16g 탈이온수 + 0.0116g 알루미늄 히터 코어 부착물을 시험 C로부터의 불용성 알루미늄 히터 코어 부착물을 함유하는 바이알에 첨가. 수조 온도 90°C, 50분 접촉 시간, 시험 종료시까지 부착물의 약 80%가 용해됨.	세정 용액 2420-121(10wt% 옥살산 이수화물, pH = 0.9) 0.84g + 3.16g 탈이온수 + 0.0116g 알루미늄 히터 코어 부착물을 시험 C로부터의 불용성 알루미늄 히터 코어 부착물을 함유하는 바이알에 첨가. 수조 온도 90°C, 50분 접촉 시간, 시험 종료시까지 부착물의 약 80%가 용해됨.		
Al	< 2	450	< 2	380
B	< 2	18	< 2	< 2
Ca	3.7	4.9	3.7	6.8
Cu	< 2	< 2	< 2	< 2
Fe	< 2	4.3	< 2	4.9
K	5.8	3.4	5.8	4.9
Mg	< 2	3	< 2	2.4
Mo	< 2	< 2	< 2	< 2
Na	9.7	44	9.7	25
P	< 2	< 2	< 2	2.6
Pb	< 2	< 2	< 2	< 2
Si	< 2	24	< 2	11
Sr	< 2	< 2	< 2	< 2
Zn	< 2	8	< 2	4.2
pH	0.98		0.98	

[0090]

실시예 6

[0092]

Corr 비주얼 소프트웨어, 버전 2.2.3이 구비된 Corr Instruments의 NanoCorr 결합 다중-전극 센서(CMS) 분석 기를 사용하여 시험 용액 중에서 캐스트 알루미늄의 국소 부식률을 측정했다. 이 연구에는 Corr Instruments에서 공급된 25-전극 센서 어레이 프로브를 사용했다. 프로브의 각 전극은 1mm²의 노출 표면적을 가진 알루미늄 합금 정사각 와이어로 제조되었다. 에폭시로 밀봉되어 1.2x1.2cm 매트릭스 어레이에 균일하게 이격되어 놓인 25개의 와이어 전극을 전기적으로 접속시켰다. 연결된 다중-전극 프로브는 약 1.4cm²의 노출 표면적을 갖는 종래의 1-편 전극 표면의 부식 조건을 시뮬레이션한다. 프로브의 각 개별 전극으로부터 결합 전류를 측정하고, 측정된 데이터의 통계 분석을 수행하여 프로브로부터 시간의 함수로서 국소 부식률을 얻었다. 이 연구에서는 데이터 세트당 30초의 샘플링 속도를 사용했다.

[0093]

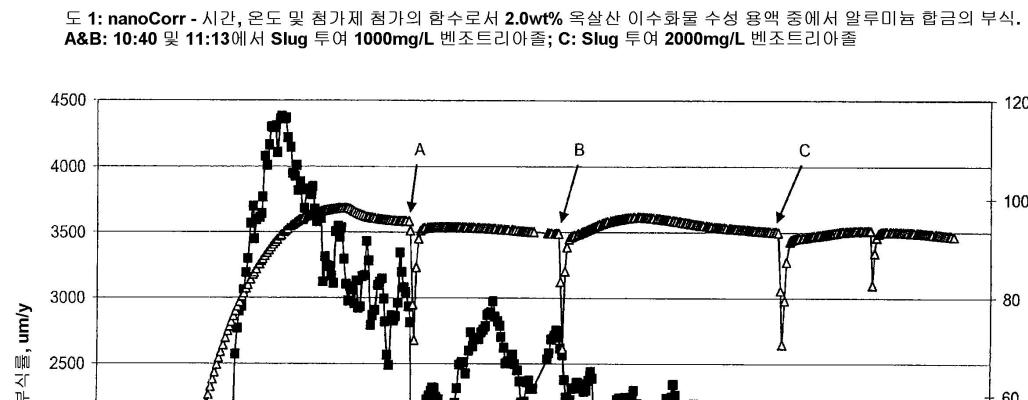
500mL 시험 용액을 담은 파이렉스 유리를 시험 셀로 사용했다. 연결된 다중-전극 어레이 센서 프로브, 다중-전극 센서 프로브 근처에 개구를 가진 Lugin 프로브에 놓인 Ag/AgCl(3M KCl) 기준 전극, 및 2개의 온도 센서 프로브(즉, 스테인리스 스틸 덮개로 덮인 열전쌍 및 내온 검출기)를 테플론 셀 커버 위에 장착해서 비이커 안의 용액에 담갔다. 테플론 커버를 사용하여 실험 동안 용액 손실을 최소화했고, 또한 시험 프로브의 위치를 셀 안에 고정시켰다. 마이크로프로세서 제어 헛플레이트를 사용하여 시험하는 동안 용액을 원하는 온도까지 가열했다. 또한, 테플론 코팅된 자기 교반 막대를 사용하여 시험하는 동안 용액을 교반했다. 시험하는 동안 용액은 공기에 노출되었다. 알루미늄 합금의 부식률을 상이한 용액에서 평가했다. 실험의 상세한 사항 및 결과를 도 1 및 2에 나타낸다.

[0094]

본원에서 개시된 모든 범위는 포괄적이며, 조합도 가능하다. 본 발명은 바람직한 구체예를 참조하여 설명되었지만, 당업자는 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고 다양한 변화가 이루어질 수 있으며, 발명의 요소가 동등물로 치환될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 또한, 본 발명의 본질적 범위로부터 벗어나지 않고 본 발명의 교시에 따라서 특정 상황이나 재료를 적응시키기 위한 많은 변형이 이루어질 수도 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 수행하는데 있어서 가장 좋은 방식이라고 고려되는 개시된 특정 구체예에 제한되지는 않으며, 본 발명은 첨부된 청구항의 범위에 들어가는 모든 구체예를 포함할 것이다.

도면

도면1



도면2

