

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期： 1996,9,12 案號： 08/712,816 , ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於以二元醇為主之熱轉移流體，特別是關於含有聚醛羧酸(POC)之以二元醇為主的熱轉移流體。

一般而言，在接近百分之百二元醇含量下，以二元醇為主之熱轉移流體為固體。隨後，可視需要以水稀釋該流體。然而，含有磷酸鹽之以二元醇為主的熱轉移流體通常與硬水不相容，因為常存在於硬水中之鈣及鎂離子會與磷酸根進行反應而形成不溶性沈澱物。該等固體磷酸鹽會造成污染，並會降低系統的效率。因為此等熱轉移流體係通常被用作為30%或50%之水溶液，所以通常需要高純度之水來稀釋該等熱轉移流體而不產生問題沈澱。

添加劑已被用以抑制此種沈澱。例如，頒予Turcotte之美國專利第5,290,468號敘述一種供用於硬水應用以避免硬水沈澱物的含聚羧酸冷媒添加劑。較佳等級之此等冷媒添加劑被敘述為是以聚丙烯酸、聚馬來酸或此等之組合為主。

再者，頒予Meyer之美國專利第5,188,434號係描述在熱轉移應用上供用作為抗凍流體或作為飛機之退冰流體的以二元醇為主之組成物。雖然述於Meyer專利之組成物可在其與水摻混時抑制鹽之沈澱，但伴隨熱轉移流體之其他重要問題包括諸如水解安定性及腐蝕。就腐蝕而言，Meyer在該流體中使用腐蝕抑制劑。

就水解安定性而言，一水解安定性流體在水溶液中具有安定之官能基團。Meyer述及由丙烯酸與醯胺、酯或磺酸酯所構成共-及三元-聚合物。含有諸如酯或醯胺官能基團的添加劑通常在高pH值下會隨時間而水解，或受長時間之高溫而水解。

五、發明說明（²）

在較低溫下，Meyer流體之水解安定性在其應用作為退冰流體上是可接受的，但當流體被用作為一熱轉移流體而溫度可能高達約140℃時，安定性會降低。

因此，姑且不論流體添加劑在某些應用上可防止沈澱的敘述，可與硬水相容且具有水解安定性並提供可接受之腐蝕性質的含磷酸鹽二元醇流體對此等以二元醇為主之流體的生產者及使用者而言是有好處的。

本發明為一種硬水相容性含磷酸鹽熱轉移流體以及其製造及應用方法。已發現磷酸鹽磷狀物或硬水沈澱物之形成係藉由將足量之一特定共聚物添加劑加入含磷酸鹽熱轉移流體來抑制。該共聚物添加劑包含一種以烯鏈取代的羧酸或其鹼金族金屬鹽以及至少一種醛類。此類添加劑容許熱轉移流體被經濟地以自來水而非純水來稀釋。再者，此等添加劑可溶於大多數二元醇流體中、對高pH值及高溫具有水解安定性、即使在高量(>2%)磷酸鹽的存在下仍可防止大多數固體的沈澱、相容於大多數常用於冷媒中之添加劑以及在許多應用上提供可接受的腐蝕性質。除了以乙二醇為主的流體之外，此等共聚物添加劑亦可被用於以丙二醇為主的流體中。

本發明之熱轉移流體包含一種二元醇、一種磷酸鹽以及一由(a)以烯鏈取代的羧酸或其鹼金族金屬鹽與(b)至少一種醛所組成的共聚物。此等熱轉移流體可被單獨地或與諸如聚羧酸鹽、磷酸鹽或胺基磷酸鹽之其他添加劑合併使用。任擇地，此等熱轉移流體可含有除磷酸鹽之外的腐蝕抑制劑。

本發明之另一實施例為一種製備該熱轉移流體之方法。該

五、發明說明 (3)

方法包含摻合下列組份：90至96重量%之一或多種二元醇；1至4重量%之一磷酸鹽；以及0.01至0.25重量%之一由(a)以烯鏈取代的羧酸或其鹼金族金屬鹽與(b)至少一種醛類所組成的共聚物。該磷酸鹽及共聚物可呈水溶液而被加入流體中。

本發明之另一實施例為一種當以二元醇為主之組成物與水接觸時用以抑制磷酸鹽沈澱的方法。該方法包含在令以二元醇為主之組成物與水接觸前，在每百萬重量份之該以二元醇為主的組成物中添加100至2500份之一聚合物添加劑。該聚合物添加劑包含一由(a)一以烯鏈取代的羧酸或其鹼金族金屬鹽以及(b)至少一種醛所組成的共聚物。

本發明之一實施例為一種熱轉移流體，其包含一種二元醇、一種磷酸鹽以及一由(a)以烯鏈取代的羧酸或其鹼金族金屬鹽與(b)至少一種醛所組成的共聚物。

較佳地，該共聚物係大致上無交聯。一共聚物被界定為一藉由二或更多種不相似單體的同時聚合化所生成之合成橡膠。交聯被界定為經由一元素、一基團或一藉由主要化學鍵結與主鏈之某些碳原子相連接之化合物的橋接所造成之聚合物分子的兩主鏈接觸 (Hawley's 縮合化學字典，323 (Sax and Lewis re. 11th ed. 1987))。

較佳地，該等共聚物之分子量係小於5,000克／莫耳。高分子量之共聚物可能不溶於一些以二元醇為主之溶液中，特別是以丙二醇為主之溶液中。較佳地，該共聚物之分子量係大於2,000克／莫耳。具有小於2,000克／莫耳之分子量的共聚物通常在熱轉移之應用上無良好的表現。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

應明瞭，在本發明中，被使用作為添加劑之共聚物係包含那些具有至少一個含有一種以烯鍵取代的羧酸或其鹼金族金屬鹽之單體單元以及至少一個含有一種醛之單體單元的水溶性聚合物。該等單體單元可以任意之順序來編列。較佳地，此等單元之平均出現頻率為諸如提供一以烯鍵取代的羧酸或其鹼金族金屬鹽比醛為10:1至1:10之莫耳比例；更佳為3:1至1:1，且以2:1為最佳。尤為所欲者為丙烯酸：醛（丙烯醛）為2:1之莫耳比例。

至於該以烯鍵取代的羧酸，適合之單羧酸包括諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、乙烯乙酸、丙烯乙酸及巴豆酸。適合之單烯鍵不飽和C₄-C₆二羧酸包括諸如馬來酸、衣康酸、檸康酸、甲基延胡索酸、富馬酸及甲基丙二酸。該以烯鍵取代的羧酸係較佳為丙烯酸或甲基丙烯酸，抑或此等之鹼金族金屬鹽；且尤以丙烯酸或其鹼金族金屬鹽為佳。

在本發明中，被使用作為以烯鍵取代的羧酸的丙烯酸係較佳為包含通式CH₂=C(R₁)COOA之單元，並可包含少量連結至支鏈之乙烯基團或通式-(R)(COOA)C-C(R)(COOA)-之單元。在此等通式中，A為氫或一單或多價金屬，特別是一鹼金族金屬且較佳為鈉。R及R₁可相同或不同且為具有1至6個碳原子之烷基，特別是甲基。具有額外碳原子之酸可能會非所欲地改變聚合物之特性。

丙烯酸單體可包括任何由丙烯酸所組成之混合物。相似地，醛單體可包括任何由醛類所組成之混合物，以使得任何由丙烯酸與醛類所構成之組合可提供適合之共聚物添加劑。

五、發明說明 (5)

該醛單體可包括具有至多10個碳原子的任何不飽和醛。適合之醛類的例子包括肉桂醛、丙烯醛及異丁烯醛。具有超過10個碳原子之醛可能會非所欲地改變聚合物的立體特性。較佳地，該醛單體為一 C_1 - C_6 之醛。更佳地，該醛單體為丙烯醛。

較佳地，該共聚物為一聚醛羧酸(POC)，其為一由丙烯酸與丙烯醛或此等之鹼金族金屬鹽所組成的共聚物。其他適合之共聚物可包括由甲基丙烯酸與異丁烯醛所組成的共聚物。

除了必須存在該共聚物中之以烯鏈取代的羧酸單體及醛單體以外，額外的有機取代基亦可被用作為共聚單體或作為添加至聚合物主鏈之改質劑，提供條件為：此等額外取代基不會非所欲地改變所得聚合物之特性。此等額外單體可包括諸如丙烯醇。

再者，本發明之該熱轉移流體可被單獨地或與諸如膦酸鹽或螯合劑之其他材料合併使用。典型之螯合劑包括諸如乙二胺四乙酸(EDTA)的聚胺基羧酸鹽。與述於本文之共聚物共同使用的額外添加劑之應用可提供較僅有該共聚物添加劑為佳的性質。例如，表1顯示添加諸如BAYHIBIT AM之胺基膦酸鹽可在溶液混濁度上提供一協乘優點。因此，胺基膦酸鹽係適於作為補充性流體添加劑。較佳地，此等補充性添加劑係以相同於原始共聚物添加劑之莫耳量而被使用。

可被用於本發明之共聚物可藉由習知於文獻中者來製備（請參見諸如頒予Haschke之美國專利第3,956,121號，第5欄第44行至第7欄第11行）。可供用於本發明之其他共聚物可藉由習用於此藝之相似聚合方法來製備。

五、發明說明(6)

該等單體可以未中和形式、部分中和形式或完全中和形式來進行聚合化。較佳地，任何之此等中和作用係藉由利用一強鹼(特別是利用一鹼金族金屬氫氧化物)進行一習知反應來處理而達成者。較佳地，該鹼金族金屬包含鈉。

較佳地，該共聚物係以一高於0.01重量%之該熱轉移流體的量而存在。若該共聚物係以低於0.01重量%之量存在，則會發生磷酸鹽沈澱。較佳地，該共聚物係以一低於0.25重量%之該熱轉移流體的量而存在。較高的濃度會增加產製該流體的成本。

可被使用於本發明之二元醇通常包含：烷基二元醇、芳撐二元醇單醚、烷基二元醇二醚以及此等之混合物。此種二元醇的例子被例示於頒予Meyer之美國專利第5,118,434號的第2欄第42至55行。較佳地，該等二元醇包含至少該流體重量之90%，且更佳為至少92重量%。該等二元醇係較佳為包含低於該流體重量之98%，且更佳為低於96重量%。雖然在本發明中，乙二醇係為所欲者，但丙二醇或乙二醇與丙二醇所組成之混合物亦可被使用。抗凍及冷凝組成物在本技藝中係為習知，且此等以二元醇為主之組成物的許多變化可供用於本發明。

所使用之磷酸鹽係通常呈一鹼金族金屬鹽之形式。較佳地，該磷酸鹽包含至少該組成物重量之1%；且更佳為至少2重量%。該磷酸鹽係較佳為包含低於該流體重量之4%，且更佳為低於該流體之3重量%。該組成物係較佳為在每百萬份之該二元醇流體重量中包含100至2500份之該共聚物。

本發明之另一實施例為一種用以製備一熱轉移流體的方

五、發明說明 (7)

法。該方法包含摻合下列組份：92至96重量%之一或多種二元醇；2至4重量%之一種磷酸鹽；以及0.01至0.25重量%之一由一以烯鏈取代的羧酸或其鹼金族金屬鹽與至少一種醛所構成的共聚物。一般而言，該共聚物添加劑係以一足以抑制磷酸沈澱之量加入該流體中。將該混合物予以攪拌直到獲得一均質溶液為止。通常，30分鐘至2小時為足夠之混合時間。該磷酸鹽及共聚物係呈水溶液被加入。

通常，當該流體被使用在熱轉移應用上時更包含水。此可藉由一種用以製備一熱轉移流體之方法，並進一步以水摻合該熱轉移流體，以生成一含有40至75重量%之水的混合物來達成。

本發明之另一實施例為一種用以在以二元醇為主之組成物與水接觸時抑制磷酸鹽沈澱的方法。該方法包含在令以二元醇為主之組成物與水接觸前，在每百萬重量份之以二元醇為主之組成物中添加100至2500份之一聚合物添加劑；該聚合物添加劑包含一由一種以烯鏈取代的羧酸或其鹼金族金屬鹽及至少一種醛所構成的共聚物。任何前述之此等二元醇與一種磷酸鹽之組合可被稱作為一種以二元醇為主之組成物。

為了更佳之抗腐蝕性，用於前述方法之流體係較佳為具有一介於8至10之間的pH值。此外，腐蝕抑制劑可任擇地被加入至該流體中。代表性的腐蝕抑制劑包括矽酸鈉、亞硝酸鈉、硝酸鈉、鉬酸鈉、苯甲酸鈉及硼酸鈉；諸如鉀之其他鹼金族金屬的鹽類亦可被使用。

如表1之數據所示，具有諸如AQUATREAT MPS之磺酸基

五、發明說明(8)

團的添加劑亦可抑制磷酸鹽沈澱，並可與本發明之POC添加劑共同使用。將聚丙烯酸(即數個丙烯酸之聚合物)予以測試以與本發明之POCs作一比較。如表4之數據所示，對於熱安定性及儲備鹼度(reserve alkalinity)，本發明之POCs係較丙烯酸提供更佳的表現。

實例

數種添加劑在各種濃度下對各個下列熱轉移流體進行評估：DOWTHERM*SR1、DOWTHERM*4000及DOWFROST*HD。(*DOWFROST及DOWTHERM為陶氏化學公司之商標。)各添加劑係以所示用量被加入一流體中，並攪拌該混合物直到獲得一均質溶液為止。以一類似方式，將該等添加物之一者(POC HS 2020)對一些商用抗凍冷媒進行測試。某些添加劑不完全溶於流體濃縮物內，但會完全溶於以水稀釋者。以各種硬度的水稀釋各個含有添加劑流體；並在一天後測量各溶液之混濁度。某些溶液呈霧狀或具有沈澱，因而未通過濁度測試。

接受評估之添加劑：

BELCLEN 400共聚物：一種由丙烯酸與2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸鈉及膦酸鈉所組成之終鏈調節劑，具有>4,000之分子量(MW)，呈一pH值為2.1至2.7之50%水溶液而由FMC所提供。

ACUMER 1000聚丙烯酸鹽：一種分子量為2,000之丙烯酸聚合物的部分鈉鹽(20%中和化，~6.0%之鈉)，呈一pH值為3.6之48%水溶液而由Rohm and Haas所提供。

五、發明說明 (9)

ACUSOL 445N聚丙烯酸鈉：一種分子量為4,500之丙烯酸聚合物的鈉鹽（完全中和化），呈一pH值為7.0之45%水溶液而由Rohm and Haas所提供。

GOOD-RITE K-752聚丙烯酸鹽：一種分子量為2,100之丙烯酸聚合物的部分鈉鹽（0.8%之鈉鹽），呈一pH值為2.6之63%水溶液而由B.F. Goodrich所提供。

GOOD-RITE K-7600N聚丙烯酸鹽：一種分子量為60,000之丙烯酸聚合物的鈉鹽，呈一pH值為8.2之33%水溶液而由B.F. Goodrich所提供。

AQUATREAT MPS聚丙烯酸鹽-磺酸鹽：一種由丙烯酸與苯磺酸鹽丙烯氧化物所構成之共聚物的鈉鹽，呈一40%水溶液而由Alco所提供。

POC AS 2020聚醛羧酸鈉：一種由丙烯酸與丙烯醛所構成之共聚物的鈉鹽，具有<5,000之分子量，含有69莫耳%之CO₂官能性，呈一pH值為6.5之40%水溶液而由Degussa所提供。

POC AS 5060聚醛羧酸鈉：一種由丙烯酸與丙烯醛所構成之共聚物的鈉鹽，具有5,000之分子量，含有81莫耳%之CO₂官能性，呈一固體或一pH值為6.5之40%水溶液而由Degussa所提供。

POC AS 2020聚醛羧酸：一種由丙烯酸與丙烯醛所構成之共聚物，具有<5,000之分子量，含有69莫耳%之CO₂H官能性，呈一pH值為1.0之50%水溶液而由Degussa所提供。

POC AS 5060聚醛羧酸：一種由丙烯酸與丙烯醛所構成之共聚物，具有5,000之分子量，含有81莫耳%之CO₂H官能性，

五、發明說明 (10)

呈一pH值為1.0之40%水溶液而由Degussa所提供。

BAYHIBIT AM 膦酸鹽：2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸 (PBTC)，呈一pH值為1.1之50%水溶液而由Miles所提供。

硬水之製備：

用於稀釋之標準硬水係依據自動工程學會(SAE)之太空材料標準1425B來製備。含有~340 ppm之CaCO₃硬度當量的水係製備如下。將一400毫克部分之醋酸鈣水合物及280毫克之MgSO₄·7H₂O溶於1升ASTM D 1193，第IV型水（經去離子或蒸餾）。所製備出之水具有91毫克之鈣及28毫克之鎂，此相當於~340 ppm之CaCO₃當量，且依據美國地理服務部而被視為極硬之水。鈣及鎂離子之量可利用下列源自於ASTM D 511-92之公式而以CaCO₃當量來表示：

鈣相當於CaCO₃，mg/L = mg/L鈣 X 2.50

鎂相當於CaCO₃，mg/L = mg/L鎂 X 4.12

具有其他硬度位準的水亦藉由改變醋酸鈣單水合物及MgSO₄·7H₂O之量而製備如下：

ppm近似值 CaCO ₃ 當量	毫克鈣鹽	毫克鈣鹽	對應毫克鈣	對應毫克鎂
55	67	47	14	5
110	133	93	30	9
220	267	187	61	18
450	533	373	121	37
570	670	470	152	46

表 1 顯示製備成含有 700 ppm 活性添加劑濃度之 DOWTHERM* 4000流體樣品的濁度結果。各樣品係以具有各

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (11)

種硬度之水稀釋成30%濃度(v/v)。測定濁度並目測雲霧及鱗狀沈澱。

大多數樣品所獲得之澄清溶液至高為340 ppm之硬度位準。含有350 ppm之一聚醛羧酸(POC)及350 ppm之諸如一聚羧酸或一胺基磺酸之另一添加劑的流體亦被製備。再次，大多數樣品所獲得之澄清溶液至高為340 ppm之硬度位準。受測之胺基磺酸實例包括BAYHIBIT AM。如表 1 所示，可見一由POC共聚物與胺基磺酸所組成之協乘組合。

含有一由POC與胺基磺酸添加劑所構成之混合物的溶液具有較僅含有POC或胺基磺酸添加劑之溶液為低，且涵蓋一廣泛之水硬度範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

表 1 經配製之DOWTHERM* 4000的濁度，比濁濁度單位 (NTU)

700 ppm之總添加劑濃度

添加劑	濃度30%之溶液，H ₂ O硬度						
	溶液	0	110	220	340	450	570
無	13.7	19.5	27.2	36.9	44.0	52.4	63.8
Acumer 1000	14.2	19.5	19.7	20.5	22.9	28.8	34.7
POC HS 2020	13.6	18.4	18.7	19.6	22.9	28.9	34.2
Acumer 1000/ POC HS 2020	12.8	16.8	17.2	19.1	21.2	25.9	36.6
Acumer 1000	14.2	19.5	19.7	20.5	22.9	28.8	34.7
POC AS 2020	14.5	18.4	18.9	21.0	23.7	30.4	36.2
Acumer 1000/ POC AS 2020	12.6	17.2	17.6	18.9	22.1	29.0	40.2
Good-Rite K-752	14.1	18.9	18.9	19.7	22.7	28.2	32.2
POC HS 2020	13.6	18.4	18.7	19.6	22.9	28.9	34.2
Good-Rite K-752/ POC HS 2020	12.7	17.1	17.2	18.9	21.1	28.2	36.4
Good-Rite K-752	14.1	18.9	18.9	19.7	22.7	28.2	32.2
POC AS 2020	14.5	18.4	18.9	21.0	23.7	30.4	36.2
Good-Rite K-752/ POC AS 2020	12.4	16.8	17.4	18.7	21.9	29.7	26.8
POC HS 2020	13.6	18.4	18.7	19.6	22.9	8.9	34.2
Bayhibit AM	13.9	18.8	22.8	31.0	40.0	52.5	69.0
POC HS 2020/ Bayhibit AM	11.5	16.8	16.3	17.6	20.9	28.0	34.8
POC HS 2020	13.6	18.4	18.7	19.6	22.9	28.9	34.2
Aquatreat MPS	12.8	18.0	18.7	19.4	22.5	26.5	33.9
POC HS 2020/ Aquatreat MPS	11.6	16.2	16.4	17.6	21.1	25.5	31.9

注意：具有NTU>26-28之溶液呈霧狀或具有沈澱物。

表 2 顯示商用含磷酸鹽抗凍冷媒在以700 ppm之POC HS 2020安定化之前及之後的濁度。POC添加劑之存在使得此等含磷酸鹽及含矽酸鹽冷媒可耐受較高之硬度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

表 2 商用冷媒之濁度，NTU

冷媒	濃度 30% 之溶液，H ₂ O 硬度						
	溶液	0	110	220	340	450	570
ZEREX ^R	4.03	8.2	14.1	20.4	29.7	38.2	52.9
ZEREX ^R +700 ppm POC HS 2020	4.22	9.55	9.80	10.3	10.8	13.2	26.3
PRESTONE ^R	9.92	10.7	16.0	21.2	31.1	37.7	48.8
PRESTONE ^R +POC HS 2020	15.0	11.1	11.3	11.7	13.8	17.5	23.5
PEAK ^R	6.03	9.19	12.6	12.4	12.8	14.0	47.5
PEAK ^R +POC HS 2020	6.70	8.80	9.24	9.27	10.3	13.0	17.7
TEXACO ^R	4.10	8.60	11.9	15.5	20.5	28.5	38.1
TEXACO ^R +POC HS 2020	4.45	8.34	8.45	8.80	9.05	9.80	11.7

注意：一般而言，具有高於 12-14 之 NTU 且無添加劑的流體具有沈澱或一些雲霧。

ZEREX^R 是 BASF 公司的一註冊商標。

PRESTONE^R 是 Old World Trading 的一註冊商標。

TEXACO^R 是 Texaco Oil Company 的一註冊商標。

表 3 及 4 顯示熱安定性測試之結果。在 400°F (204°C) 下，令數種含有一所示濃度之添加劑的 DOWTHERM* SR1 及 DOWFROST* HD 流體在碳化鋼壺腹玻管內接受熱安定性研究歷時 4 週。最終流體之 pH 值及儲備鹼度 (R.A.) 為熱安定性之度量。儲備鹼度提供對酸之保護性的量。R.A. 通常會隨時間降低而導致一更具酸性之溶液，而酸性溶液通常更具腐蝕性。該儲備鹼度係利用 ASTM 之方法 D1121 來測定。溶液之 pH 值係利用 ASTM 之方法 D1287 來測定。一 Brinkmann 670 滴定處理器被用以進行此等測量。

五、發明說明 (14)

表 3 顯示含有 POC AS 2020 添加劑之流體與加入 POC AS 2020 之原始流體的表現大致同樣良好。含有 Acumer 1000 及聚丙烯酸鹽添加劑之流體通常提供一較低 pH 值及一較低之儲備鹼度。再者，諸如 POC AS 2020 之經中和化的 POC 通常較經部分中和化或未中和化之 POC 提供更佳的熱安定性。

表 3 熱安定性測試，在 400°F (204°C) 下歷時 4 週

起始流體之性質：

流體	pH 值	儲備鹼度
DOWTHERM* SR1	9.36	13.6
DOWTHERM* SR1 + 1,000 ppm		
Acumer 1000	8.48	12.8
POC HS 2020(50% 中和化)	8.70	13.1
POC HS 2020(90% 中和化)	8.76	13.1
POC AS 2020(中和化)	9.29	13.6
DOWTHERM* SR1 + 700 ppm		
Acumer 1000	8.59	12.8
POC HS 2020(50% 中和化)	8.54	12.9
POC HS 2020(90% 中和化)	8.86	13.2
POC AS 2020(中和化)	9.27	13.7

在 400°F (204°C) 下歷時 4 週後之性質

流體	pH 值	儲備鹼度
DOWTHERM* SR1	8.59	11.4
DOWTHERM* SR1 + 1,000 ppm		
Acumer 1000	7.98	10.3
POC HS 2020(50% 中和化)	7.96	10.3
POC HS 2020(90% 中和化)	8.03	10.6
POC AS 2020(中和化)	8.47	11.4
DOWTHERM* SR1 + 700 ppm		
Acumer 1000	7.98	10.4
POC HS 2020(50% 中和化)	8.19	10.9
POC HS 2020(90% 中和化)	8.07	10.7
POC AS 2020(中和化)	8.33	11.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

表 4 熱安定性測試，在 400°F (204°C) 下歷時 4 週

起始流體之性質：

流體	pH 值	儲備鹼度
DOWFROST* HD	10.06	17.7
DOWFROST* HD + POC AS 2020, 1,800 ppm	9.91	18.4
POC HS 2020, 1,200 ppm	8.88	16.9
POC HS 2020 (90% 中和化)	9.43	17.6
Acumer 1000, 1,200 ppm	9.09	17.3
Acumer 1000(90% 中和化)	10.06	18.0
Good-Rite K-752, 1,200 ppm	9.01	17.2
Good-Rite K-752 (90% 中和化)	10.34	18.11

在 400°F (204°C) 下歷時 4 週後之性質

流體	pH 值	儲備鹼度
DOWFROST* HD	9.06	13.2
DOWFROST* HD + POC AS 2020, 1,800 ppm	8.76	14.2
POC HS 2020 1,200 ppm	8.77	12.9
POC HS 2020(90% 中和化)	8.99	13.1
Acumer 1000, 1,200 ppm	8.29	12.1 [^]
Acumer 1000(90% 中和化)	8.53	12.6 [^]
Good-Rite K-752, 1,200 ppm	8.79	13.7
Good-Rite K-752 (90% 中和化)	9.29	14.0

[^]溶液具有黑色沈澱物

表 5 顯示一與前述測試類似但在 80°C 下進行 10 天的熱安定性測試結果。表 5 所列表之添加劑中具有一“N”者係經中和化。令人意外地，雖然經中和化之 POC 提供較佳之熱安定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (16)

性，但諸如 Acumer 1000-N 及 Good-Right K-752-N 之經中和化的聚丙烯酸未通過在 80°C 下之 10 天濁度測試，固然其等之未中和化類似物通過此測試。“未通過”係指出該溶液具有一大於 10-12 NTU 之濁度。大此，即使諸如聚丙烯酸之添加劑似可提供可接受的 pH 值及 R.A.，丙烯酸添加劑可能導致在類似於熱轉移流體通常所遭受之溫度的升高溫度下會隨時間增加濁度的溶液。因此，含有 POC 型添加劑之流體通常具有較含有聚丙烯酸之流體更佳的熱安定性質。

此外，如表 3 及 4 所示，雖然以未經中和化之聚丙烯酸型添加劑為主的流體在 80°C 下通過該 10 天測試，但當此等流體在 400°F (204°C) 下接受熱安定研究歷時 4 小時後，某些流體具有低 pH 值、低儲備鹼度、暗色沈澱物或此等之組合。

表 5 經 DOWFROST* HD 改質之流體

在 80°C 下之 10 天測試

流體	0	110	220	340	450
DOWFROST* HD +					
POC AS 2020	通過	通過	通過	通過	通過
POC HS 2020	通過	通過	通過	通過	通過
POC HS 2020-N	通過	通過	通過	通過	通過
Acumer 1000	通過	通過	通過	通過	通過
Acumer 1000-N	通過	未過	未過	未過	未過
Good-Rite K-752	通過	通過	通過	通過	通過
Good-Rite K-752-N	通過	未過	未過	未過	未過

表 6 及 7 顯示利用 ASTM 方法 D1384 之腐蝕研究的結果。ASTM 1384 為一種用於引擎冷媒在玻璃器皿中的腐蝕測試法。在 88°C 下，將金屬總成浸漬於通氣之引擎冷媒溶液內歷時

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

336小時。測量該試樣所遭致的重量變化。該測試被進行三次，且平均重量係以密耳穿透度／年來報導。含有POC AS 2020之流體通常較含有聚丙烯酸之流體顯現出更佳的腐蝕表現。令人意外地，當聚丙烯酸添加劑(Good-Rite K-752)被氫氧化鉀所中和時，流體通常具有高焊料腐蝕性，而含有經中和化之POC HS 2020添加劑的流體則具有可接受之腐蝕性質。藉由將各種添加劑摻入DOWFROST* HD，在以丙二醇為主之流體上可觀察到類似情形(表7)。因此，就熱安定性、腐蝕性質及對水硬度之抗性而言，含有POC型添加劑之流體通常較習知含有聚丙烯酸之流體具有更佳的性質。再者，當POC型添加劑被加至流體內時，不會顯著地降低系統內之pH值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

表 6 藉由 ASTM D1384 測試所得之流體腐蝕速率

(密耳穿透度 / 年)

流體	銅	焊料	黃銅	鋼	鑄鐵	鑄鋁	pH
需求	0.4	1.2	0.4	0.4	0.4	1.2	
DOWTHERM* SR1	0.12	0.14	0.11	0.03	0.13	0.44	9.36
DOWTHERM* SR1 + 1,400 ppm							
Acumer 1000	0.04	0.04	0.02	-0.19	0.35	-0.62	8.35
Good-Rite K-752	0.08	0.08	0.08	-0.02	0.44	-0.18	8.29
POC HS 2020	0.10	0.31	0.06	0.02	0.79	-0.50	8.20
POC AS 2020	0.10	0.14	0.04	0.04	0.30	-0.06	9.36
DOWTHERM* SR1 + 1,000 ppm							
Good-Rite K-752							
50%經中和之KOH	0.05	4.80	0.10	0.02	0.40	-1.1	8.67
90%經中和之KOH	0.05	8.65	0.10	0.05	0.40	-0.15	9.34
POC HS 2020							
50%經中和之KOH	0.05	0.80	0.10	0.02	0.20	-0.6	8.41
90%經中和之KOH	0.05	0.80	0.10	0.02	0.35	-0.4	9.34

表 7 藉由 ASTM D1384 測試所得之流體腐蝕速率

(密耳穿透度 / 年)

流體	銅	焊料	黃銅	鋼	鑄鐵	鑄鋁	pH值
需求	0.4	1.2	0.4	0.4	0.4	1.2	
DOWFROST* HD	0.02	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	10.06
DOWFROST* HD +							
POC AS 2020	0.02	0.03	0.06	0.04	0.03	0.03	9.91
POC HS 2020	0.02	0.29	0.06	0.04	0.03	0.02	8.88
POC HS 2020-N	0.02	0.08	0.02	0.02	0.03	0.05	9.43
Acumer 1000	0.03	0.07	0.05	0.07	0.05	0.04	9.09
Acumer 1000-N	0.04	0.82	0.06	0.14	0.26	0.17	10.06
Good-Rite K-752	0.05	0.70	0.16	0.08	0.07	0.05	9.01
Good-Rite K-752-N	0.04	1.37	0.07	0.23	0.44	0.11	10.34

四、中文發明摘要(發明之名稱： 硬水相容性含磷酸鹽熱轉移流體與用以製備其之方法，以及)
用以在以二元醇為主之組成物與水接觸時抑制該組成物內的
磷酸鹽之沉澱的方法

本案揭示一種熱轉移流體，其包含一種二元醇、一種磷酸鹽以及一種共聚物添加劑，該共聚物添加劑為一由一以烯鏈取代的羧酸與至少一種醛所構成的共聚物。一種用以製備該熱轉移流體之方法，其包含摻合下列組份：92至96重量%之一或多種二元醇；2至4重量%之一種磷酸鹽；以及0.01至0.25重量%之該共聚物添加劑。在含磷酸鹽之以二元醇為主的流體中，磷酸鹽之沈澱係藉由在將該流體與水混合之前添加該共聚物添加劑來抑制。

英文發明摘要(發明之名稱： Hard Water Compatible Phosphate-Containing Heat Transfer Fluids and)
Process for Preparation Thereof, and Method for Inhibiting the
Precipitation of Phosphates in a Glycol-Based Composition When
Contacted With Water

A heat transfer fluid is disclosed which comprises a glycol, a phosphate, and a copolymer additive which is a copolymer of an ethylenically substituted carboxylic acid and an aldehyde. A method for preparing the heat transfer fluid comprises admixing 92 to 96 weight percent of one or more glycols; 2 to 4 weight percent of a phosphate; and 0.01 to 0.25 weight percent of the copolymer additive. Precipitation of phosphate salts is inhibited in phosphate-containing glycol-based fluids by the addition of the copolymer additive before mixing the fluid with water.

申請日期	86. 9. 11
案 號	8611 3 213
類 別	C. P. K. 5/00

(以上各欄由本局填註)

A4
C4

533230

第 86113213 號		發 明 專 利 說 明 書		修正本 修正日期: 91 年 07 月
一、發明 名稱	中 文	硬水相容性含磷酸鹽熱轉移流體與用以製備其之方法，以及用以在二元醇為主之組成物與水接觸時抑制該組成物內的磷酸鹽之沉澱的方法		
	英 文	Hard Water Compatible Phosphate-Containing Heat Transfer Fluids and Process for Preparation Thereof, and Method for Inhibiting the Precipitation of Phosphates in a Glycol-Based Composition When Contacted With Water		
二、發明 人	姓 名	(1) 亞貝爾·曼多沙 (2) 馬克 E. 歐葛		
	國 籍	(1) 墨西哥 (2) 美 國		
	住、居所	(1) 美國密西根州密德蘭市·吉布森街 3001 號 (2) 美國伊利諾州葛瑞斯雷格·布雷克斯頓街 230 號		
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·陶氏全球科技股份有限公司		
	國 籍	美 國		
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·華盛頓街 1790 號大樓		
	代 表 人 姓 名	諾雷恩 D. 瓦瑞克		

裝

訂

線

91.7.5

六、申請專利範圍

第86113213號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：91年07月

1. 一種熱轉移流體，其包含：

一或多種二元醇，其中該二元醇為烷基二元醇、烷基二元醇單醚或烷基二元醇二醚；

一種至少為1重量%的磷酸鹽；以及

一種至少為0.01重量%之共聚物，其包含(a)一種以烯鏈取代的羧酸或其一鹼金族金屬鹽及(b)至少一種醛。

2. 如申請專利範圍第1項之熱轉移流體，其中該共聚物之分子量係低於5,000克／莫耳。

3. 如申請專利範圍第1項之熱轉移流體，其中該以烯鏈取代的羧酸包含丙烯酸或甲基丙烯酸。

4. 如申請專利範圍第1項之熱轉移流體，其中該醛包含一種C₁-C₆醛。

5. 如申請專利範圍第1項之熱轉移流體，其中該醛包含丙烯醛。

6. 如申請專利範圍第1項之熱轉移流體，其中該共聚物包含一種聚醛羧酸或其一鹼金族金屬鹽。

7. 一種用以製備一熱轉移流體之方法，該方法包含摻合下列組份：

92至96重量%之一或多種二元醇，其中該二元醇為烷基二元醇、烷基二元醇單醚或烷基二元醇二醚；

2至4重量%之一種磷酸鹽；以及

六、申請專利範圍

0.01至0.25重量％之一種共聚物，該共聚物係由一種以烯鍵取代的羧酸或其一鹼金族金屬鹽與至少一種醛所構成。

8. 一種用以在一以二元醇為主之組成物與水接觸時抑制該組成物內的磷酸鹽之沈澱的方法，該方法包含在該以二元醇為主之組成物與水接觸之前，對每百萬重量份之該以二元醇為主的組成物中予以添加100至2500份之一種聚合物添加劑，該聚合物添加劑包含一由一種以烯鍵取代的羧酸或其一鹼金族金屬鹽以及至少一種醛所組成的共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂