



등록특허 10-2318591



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월01일

(11) 등록번호 10-2318591

(24) 등록일자 2021년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 5/10 (2006.01) *C09K 5/20* (2006.01)

C23F 11/08 (2006.01) *C23F 11/18* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 5/10 (2013.01)

C09K 5/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7008364

(22) 출원일자(국제) 2013년08월22일

심사청구일자 2018년08월21일

(85) 번역문제출일자 2015년04월01일

(65) 공개번호 10-2015-0052859

(43) 공개일자 2015년05월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/056267

(87) 국제공개번호 WO 2014/039283

국제공개일자 2014년03월13일

(30) 우선권주장

13/606,516 2012년09월07일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2012508297 A*

JP09263976 A*

US20100059703 A1

KR1020100018754 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 안국현

(54) 발명의 명칭 열 전달 유체 및 그것의 사용을 위한 부식 억제제 조제물

(57) 요 약

열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 85 중량 퍼센트(wt%) 이상의 빙점 저하제; 50 내지 2000ppm의 리튬 이온; 아졸 화합물; 무기 인산염; 카복실산; 및 아크릴레이트계 폴리머를 포함하는 열 전달 유체 농축물이 여기 개시되며, 여기서 상기 열 전달 유체는 7.0-9.5의 pH를 가진다. 열 전달 유체 농축물은 열 전달 유체를 제조하기 위해서 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C23F 11/08 (2013.01)

C23F 11/18 (2013.01)

C23F 11/187 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 85 중량 퍼센트(wt%) 이상의 빙점 저하제;

50 내지 2000ppm의 리튬 이온;

아졸 화합물;

무기 인산염;

카복실레이트; 및

400 내지 1000ppm의 아크릴레이트계 폴리머

를 포함하는 열 전달 유체 농축물로서,

여기서 열 전달 유체 농축물은 7.0 내지 9.5의 pH를 갖는 열 전달 유체 농축물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 아크릴레이트계 폴리머는 포스피노폴리아크릴레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 농축물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 칼슘 이온을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 농축물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 마그네슘 이온을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 농축물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 열 전달 유체 농축물은 규산염, 봉산염 및 아민을 함유하지 않으며, 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 50 중량ppm 미만의 질산염을 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 농축물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 카복실레이트는 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 농축물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 무기 인산염은 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 0.10 내지 0.60 중량 퍼센트의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 농축물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 아졸 화합물은 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 3 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체 농축물.

청구항 9

90 중량 퍼센트(wt%) 미만의 빙점 저하제;

물;

40 내지 1600ppm의 리튬 이온;

아졸 화합물;

무기 인산염;
카복실레이트; 및
300 내지 900ppm의 아크릴레이트계 폴리머
를 포함하는 열 전달 유체로서,
여기서 열 전달 유체는 7.0 내지 9.5의 pH를 갖는 열 전달 유체.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 열 전달 유체는 60ppm 미만의 칼슘 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 마그네슘 이온을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 아크릴레이트계 폴리머는 포스피노폴리아크릴레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체.

청구항 13

제 9 항에 있어서, 카복실레이트는 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 8 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체.

청구항 14

제 9 항에 있어서, 무기 인산염은 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 0.4 중량 퍼센트의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체.

청구항 15

제 9 항에 있어서, 아졸 화합물은 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 0.005 wt% 내지 2 wt%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 열 전달 유체.

발명의 설명

기술 분야

배경기술

[0001]

현대의 차량 엔진은 일반적으로 냉각 시스템의 일년내내 장기적인 보호를 제공하기 위하여 열 전달 유체(액체 냉각제)를 필요로 한다. 열 전달 유체의 일차적 요건은 이들이 효과적인 연료 경제와 윤활을 위해 엔진 온도를 제어하고 유지하도록 효과적인 열 전달을 제공하고, 결빙, 비등, 또는 과열로 인한 엔진 장애를 방지한다는 것이다. 열 전달 유체의 추가적인 핵심 요건은 그것이 광범위한 온도와 작동 조건에서 모든 냉각 시스템 금속의 부식 보호를 제공한다는 것이다. 알루미늄 부식 보호가 특히 중요하다. 금속 보호를 넘어 부식 보호는 열 전달 유체가 엔진으로부터 라디에이터로 과잉의 열을 전달하여 소산시키는 그것의 일차적 기능을 충족하도록 돋는다.

[0002]

우수한 신속하며 및/또는 연장된 부식 보호를 갖는 열 전달 유체에 대한 진행중인 필요성이 있다.

발명의 내용

[0003]

이 필요성은 적어도 부분적으로 85 중량 퍼센트 이상의 빙점 저하제; 50 내지 2000ppm의 리튬 이온; 아졸 화합물; 무기 인산염; 카복실산; 및 400 내지 1000 ppm의 아크릴레이트계 폴리머를 포함하는 열 전달 유체 농축물에

의해 충족되며, 여기서 상기 열 전달 유체 농축물은 7.0 내지 9.5의 pH를 가지고, 중량 퍼센트 및 ppm은 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0004] 열 전달 유체 농축물은 90 중량 퍼센트 미만의 빙점 저하제; 물; 40 내지 1600ppm의 리튬 이온; 아졸 화합물; 무기 인산염; 카복실산; 0.5ppm 초과 칼슘 이온; 및 300 내지 900ppm의 아크릴레이트계 폴리머를 포함하는 열 전달 유체를 형성하기 위해서 희석될 수 있으며, 여기서 상기 열 전달 유체는 7.0 내지 9.5의 pH를 가지고, 중량 퍼센트 및 ppm은 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 한다.

[0005] 또한, 여기 설명된 열 전달 유체와 열 전달 장치를 포함하는 열 전달 시스템이 여기 설명된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 조성물의 성분들 간에 상승작용적 효과를 나타내는 열 전달 유체 농축물 및 열 전달 유체 조성물이 여기 개시된다. 열 전달 유체 또는 열 전달 유체 농축물에 마그네슘 이온이 포함될 때 부식 보호가 예상외로 개선된다.

[0007] 열 전달 유체 농축물 및 열 전달 유체는 규산염, 봉산염 및 아민을 함유하지 않을 수 있다. 질산염 함량은 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 50 중량ppm 미만일 수 있다.

[0008] 빙점 저하제는 알코올 또는 알코올들의 혼합물을 수 있다. 예시적인 알코올은 일가 또는 다가 알코올 및 이들의 혼합물을 포함한다. 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 푸르푸릴, 푸르푸릴 알코올, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 에톡실화된 푸르푸릴 알코올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 글리세롤, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세롤-1,2-디메틸 에테르, 글리세롤-1,3-디메틸 에테르, 글리세롤의 모노에틸에테르, 소르비톨, 1,2,6-헥산트리올, 트리메틸로프로판, 메톡시에탄올과 같은 알콕시알칸올, 및 전술한 것들 중 둘 이상의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0009] 열 전달 유체 농축물에서, 빙점 저하제는 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 85 중량 퍼센트(wt%) 이상 및 99 wt% 이하의 양으로 존재한다. 이 범위 내에서 빙점 농축물의 양은 86 wt% 이상, 87wt% 이상, 88wt% 이상, 89 wt% 이상, 90 wt% 이상, 91 wt% 이상, 92 wt% 이상, 93 wt% 이상, 94 wt% 이상, 95 wt% 이상, 96 wt% 이상, 97 wt% 이상, 또는 98 wt% 이상일 수 있다.

[0010] 카복실산, 그것의 염 또는 전술한 것들의 조합(때로 본원에서 집합적으로 카복실레이트라고 한다)은 6 내지 20 개의 탄소 원자를 가진다. 카복실레이트는 하나 또는 여러 개의 카복실 기를 포함할 수 있으며, 선형 또는 분지형일 수 있다. 카복실레이트들의 조합이 사용될 수 있다는 것이 분명히 고려되며, 용어 "카복실레이트" 또는 "카복실산"에 의해 포함될 수 있다. 예시적인 지방족 카복실레이트는 2-에틸헥산산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 네오데칸산, 테칸산, 노난산, 이소헵탄산, 도데칸산, 세박산, 아디프산, 피렐산, 수베르산, 아젤라산, 도데칸디오산, 및 전술한 것들 중 둘 이상의 조합을 포함한다. 예시적인 방향족 카복실레이트는 벤조산, 톨루산 또는 메틸벤조산, tert-부틸벤조산, 알콕시벤조산, 예를 들어 메톡시벤조산(또는 o, p, m-아니스산), 살리실산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 페닐아세트산, 만델산, 1,2,4-벤젠트리카복실산, 및 이들의 나트륨 또는 칼륨 염을 포함한다.

[0011] 열 전달 유체 농축물에서, 카복실레이트는 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 wt%의 양으로 존재한다. 이 범위 내에서 양은 약 1.1 wt% 이상, 또는 더 구체적으로 약 1.2 wt% 이상일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 양은 약 9 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 약 8 wt% 이하일 수 있다.

[0012] 무기 인산염은 인산, 나트륨 오쏘포스페이트, 칼륨 오쏘포스페이트, 나트륨 피로포스페이트, 칼륨 피로포스페이트, 나트륨 폴리포스페이트, 칼륨 폴리포스페이트, 나트륨 헥사메타포스페이트, 칼륨 헥사메타포스페이트, 또는 전술한 무기 인산염들 중 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0013] 열 전달 유체 농축물에서, 무기 인산염은 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 약 0.10 내지 약 0.60 중량 퍼센트의 양으로 존재한다. 이 범위 내에서 양은 약 0.11 wt% 이상, 또는 더 구체적으로 약 0.12 wt% 이상일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 양은 약 0.45 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 약 0.40 wt% 이하일 수 있다.

[0014] 열 전달 유체 농축물은 아졸을 포함한다. 예시적인 아졸은 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 메틸벤조트리아졸(예를 들어, 4-메틸 벤조트리아졸 및 5-메틸 벤조트리아졸), 테트라하이드로톨릴트리아졸, 부틸 벤조트리아졸, 및 다른 알킬 벤조트리아졸(예를 들어, 알킬 기는 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다), 머캅토벤조티아졸, 티아졸 및 다른 치환된 티아졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 및 다른 치환된 이미다졸, 인다졸 및 치환된 인다졸, 테트

라졸, 및 치환된 테트라졸을 포함한다. 또한, 전술한 아졸들 중 둘 이상의 조합이 사용될 수 있으며, 아졸들의 조합이 용어 "아졸"에 포함된다.

[0015] 열 전달 유체 농축물에서, 아졸 화합물은 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 wt% 내지 약 3 wt%의 양으로 존재한다. 이 범위 내에서 아졸 화합물은 약 0.05 wt% 이상, 또는 더 구체적으로 약 0.1 wt% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 아졸 화합물은 약 2 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 약 1 wt% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0016] 리튬 이온은 실온에서 물 함유 용액에 용해시 리튬 이온을 생성할 수 있는 리튬 화합물 또는 화합물들로부터 유래된다. 리튬 화합물은 무기 리튬 화합물, 예컨대 수산리튬, 인산리튬, 봉산리튬, 질산리튬, 리튬 퍼클로레이트, 황산리튬, 리튬 몰리브레이트, 리튬 바나레이트, 리튬 텅스테이트, 탄산리튬 또는 이들의 조합일 수 있다. 리튬 화합물은 열 전달 유체 중에 가용성이다. 여기 사용된 가용성은 육안으로 미립자 물질이 보이지 않도록 용해되는 것으로 정의된다. 또한, 리튬 화합물은 리튬 이온과 하나 이상의 카복실산 기를 함유하는 유기산 간에 형성된 리튬염, 예컨대 리튬 아세테이트, 리튬 벤조에이트, 리튬 폴리아크릴레이트, 리튬 폴리말레이트, 리튬 락테이트, 리튬 시트레이트, 리튬 타르트레이트, 리튬 글루코네이트, 리튬 글루코헵토네이트, 리튬 글리콜레이트, 리튬 글루카레이트, 리튬 석시네이트, 리튬 하이드록실석시네이트, 리튬 아디페이트, 리튬 옥살레이트, 리튬 말로네이트, 리튬 설파메이트, 리튬 포메이트, 리튬 프로피오네이트, 지방족 모노-, 디- 또는 트리카복실산 또는 방향족 모노-, 디- 또는 트리카복실산의 리튬염, 및 전술한 리튬 화합물들의 조합일 수 있다.

[0017] 리튬 화합물 또는 화합물들은 열 전달 유체 농축물이 열 전달 유체 중 50 내지 2000 중량ppm의 리튬 이온 농도를 갖는 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 리튬 이온 농도는 약 1900ppm 이하, 또는 더 구체적으로 약 1800ppm 이하일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 리튬 이온 농도는 약 55ppm 이상, 또는 더 구체적으로 약 60ppm 이상일 수 있다.

[0018] 열 전달 유체는 아크릴레이트계 폴리머 또는 아크릴레이트계 폴리머들의 조합을 포함한다. 아크릴레이트계 폴리머는 수용성 폴리머이다(평균분자량(MW): 200 내지 200,000 달톤). 예시적인 아크릴레이트 폴리머는 폴리아크릴레이트, 아크릴레이트계 폴리머, 코폴리머, 테르폴리머, 및 쿼드폴리머, 예컨대 아크릴레이트/아크릴아미드 코폴리머, 폴리메타크릴레이트, 폴리말레산 또는 무수말레 폴리머, 말레산계 폴리머, 이들의 코폴리머 및 테르폴리머, 폴리아크릴아미드를 포함하는 변형된 아크릴아미드계 폴리머, 아크릴아미드계 코폴리머 및 테르폴리머를 포함한다. 일반적으로, 사용하기에 적합한 수용성 폴리머는 (1) C₃ 내지 C₁₆ 모노에틸렌 불포화 모노- 또는 디카복실산 또는 이들의 염을 함유하는 적어도 하나의 단량체 단위; 또는 (2) 아미드, 니트릴, 카복실레이트 에스테르, 산 할라이드(예를 들어, 클로라이드), 및 산 무수물, 및 이들의 조합과 같은 C₃ 내지 C₁₆ 모노에틸렌 불포화 모노- 또는 디카복실산 유도체를 함유하는 적어도 하나의 모노머 단위를 가진 호모폴리머, 코폴리머, 테르폴리머 및 인터폴리머를 포함한다. 일부 구체예에서, 아크릴레이트계 폴리머는 포스피노폴리아크릴레이트를 포함한다.

[0019] 열 전달 유체 농축물에서, 아크릴레이트계 폴리머 또는 아크릴레이트계 폴리머들의 조합은 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 약 100 내지 약 1000ppm의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 아크릴레이트계 폴리머는 약 150ppm 이상, 또는 더 구체적으로 약 200ppm 이상의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 아크릴레이트계 폴리머는 약 950ppm 이하, 또는 더 구체적으로 약 900 ppm 이하의 양으로 존재할 수 있다. 아크릴레이트계 폴리머는 주로 용액 또는 분산물로서 상업적으로 이용가능하다. 이 문단에서 언급된 양은 폴리머 또는 폴리머들의 조합의 양을 말하며, 용액이나 분산물의 양은 아니다.

[0020] 열 전달 유체 농축물은 마그네슘 이온을 더 포함할 수 있다. 마그네슘 이온은 실온에서 물 함유 용액에 용해시 마그네슘 이온을 생성할 수 있는 마그네슘 화합물로부터 유래된다. 마그네슘 화합물은 무기 마그네슘 화합물, 예컨대 질산마그네슘, 황산마그네슘, 마그네슘 몰리브레이트, 마그네슘 텅스테이트, 마그네슘 바나레이트, 마그네슘 퍼클로레이트, 수산화마그네슘 또는 이들의 조합일 수 있다. 마그네슘 화합물은 열 전달 유체 중에 가용성이다. 여기 사용된 가용성은 육안으로 미립자 물질이 보이지 않도록 용해되는 것으로 정의된다. 또한, 마그네슘 화합물은 마그네슘 이온과 하나 이상의 카복실산 기를 함유하는 유기산 간에 형성된 마그네슘염, 예컨대 마그네슘 폴리아크릴레이트, 마그네슘 폴리말레이트, 마그네슘 락테이트, 마그네슘 시트레이트, 마그네슘 타르트레이트, 마그네슘 글루코네이트, 마그네슘 글루코헵토네이트, 마그네슘 글리콜레이트, 마그네슘 글루카레이트, 마그네슘 석시네이트, 마그네슘 하이드록시석시네이트, 마그네슘 아디페이트, 마그네슘 옥살레이트, 마그네슘 말로네이트, 마그네슘 설파메이트, 마그네슘 포메이트, 마그네슘 아세테이트, 마그네슘 프로피오네이트, 지

방족 트리카복실산 또는 지방족 테트라카복실산의 마그네슘염, 및 전술한 마그네슘 화합물들의 조합일 수 있다.

[0021] 열 전달 유체 농축물에서, 마그네슘 화합물은 열 전달 유체가 열 전달 유체 농축물 중 16 내지 80 중량ppm의 마그네슘 이온 농도를 갖는 양으로 존재한다. 이 범위 내에서 마그네슘 이온 농도는 약 20ppm 이상, 또는 더 구체적으로 약 22ppm 이상일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 마그네슘 이온 농도는 약 75ppm 이하, 또는 더 구체적으로 약 70ppm 이하일 수 있다.

[0022] 열 전달 유체 농축물은 칼슘 이온을 더 포함할 수 있다. 칼슘 이온은 실온에서 물 함유 용액에 용해시 칼슘 이온을 생성할 수 있는 칼슘 화합물로부터 유래된다. 칼슘 화합물은 무기 칼슘 화합물, 예컨대 질산칼슘, 염화칼슘, 칼슘 퍼클로레이트, 칼슘 몰리브레이트, 칼슘 텅스테이트, 칼슘 바나레이트, 수산화칼슘, 또는 이들의 조합일 수 있다. 칼슘 화합물은 열 전달 유체 중에 가용성이다. 여기 사용된 가용성은 육안으로 미립자 물질이 보이지 않도록 용해되는 것으로 정의된다. 또한, 칼슘 화합물은 칼슘 이온과 하나 이상의 카복실산 기를 함유하는 유기산 간에 형성된 칼슘염, 예컨대 칼슘 폴리아크릴레이트, 칼슘 폴리말레이트, 칼슘 락테이트, 칼슘 시트레이트, 칼슘 타르트레이트, 칼슘 글루코네이트, 칼슘 글루코헵토네이트, 칼슘 글리콜레이트, 칼슘 글루카레이트, 칼슘 석시네이트, 칼슘 하이드록시석시네이트, 칼슘 아디페이트, 칼슘 옥살레이트, 칼슘 말로네이트, 칼슘 설파메이트, 칼슘 포메이트, 칼슘 아세테이트, 칼슘 프로피오네이트, 지방족 트리카복실산 또는 지방족 테트라카복실산의 칼슘염, 및 전술한 칼슘 화합물들의 조합일 수 있다.

[0023] 칼슘 화합물은 열 전달 유체 농축물이 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 0.5ppm 초과의 칼슘 이온 농도를 갖는 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 칼슘 이온의 양은 20ppm 미만일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 칼슘 이온의 양은 10ppm 이하일 수 있다.

[0024] 열 전달 유체 농축물의 pH는 실온에서 7.0 내지 9.5이다. 이 범위 내에서 pH는 7.5 이상, 또는 7.8 이상일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 pH는 9.0 이하, 또는 8.8 이하일 수 있다.

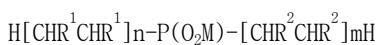
[0025] 열 전달 유체 농축물은 포스포노카복실레이트를 더 포함할 수 있다. 포스포노카복실레이트는 하기 일반식을 갖는 포스폰화된 화합물이다:



[0027] 상기 식에서 각 유닛의 적어도 하나의 R 기는 COOM, CH₂OH, 설포노 또는 포스포노 기이고, 다른 R 기는 제1 R 기와 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 COOM, 하이드록실, 포스포노, 설포노, 설파토, C₁₋₇ 알킬, C₁₋₇ 알켄일 기 또는 카복실레이트, 포스포노, 설포노, 설파토 및/또는 하이드록실 치환된 C₁₋₇ 알킬 또는 C₁₋₇ 알켄일 기이고, n은 1 또는 1보다 큰 정수이고, 각 M은 수소 또는 알칼리 금속 이온, 예컨대 나트륨 이온, 칼륨 이온 등이다. 또한, 적어도 하나의 COOM 기가 R 기 중 하나에 존재할 것이다. 바람직하게, 포스포노카복실레이트는 식 H[CH(COOM)CH-(COOM)]_n-PO₃M₂의 말레산의 포스폰화된 올리고머 또는 포스폰화된 올리고머들의 혼합물이며, 여기서 n은 1 또는 1보다 큰 정수이고, M은 이 화합물이 수용성이도록 하는 양이온성 종들(예를 들어, 알칼리 금속 양이온)이다. 예시적인 포스포노카복실레이트는 포스포노석산, 1-포스포노-1,2,3,4-테트라카복시부탄, 및 1-포스포노-1,2,3,4,5,6-헥사카복시헥산을 포함한다. 포스포노카복실레이트는 "n"이 상이한 값들인 전술한 식을 갖는 화합물들의 혼합물일 수 있다. "n"의 평균 값은 1 내지 2, 또는 더 구체적으로 1.3 내지 1.5일 수 있다. 포스포노카복실레이트의 합성은 공지이며, U.S. Patent No. 5,606,105에 설명된다. 포스포노카복실레이트는 상기 설명된 카복실산과 별개이고 상이하다. 상기 설명된 카복실산은 탄소, 수소 및 산소로 구성되고, 비-산소 혼합원자를 갖지 않는다.

[0028] 열 전달 유체 농축물에서, 포스포노카복실레이트는 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 500 중량ppm의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 포스포노카복실레이트는 20ppm 이상, 또는 40ppm 이상의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 포스포노카복실레이트는 400ppm 이하, 또는 300ppm 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0029] 열 전달 유체 농축물은 포스피노카복실레이트를 더 포함할 수 있다. 포스피노카복실레이트는 하기 일반식을 갖는 화합물이다:



[0031] 상기 식에서 각 유닛의 적어도 하나의 R¹ 기는 COOM, CH₂OH, 설포노 또는 포스포노 기이고, 다른 R¹ 기는 제1 R¹

기와 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 COOM, 하이드록실, 포스포노, 설포노, 설파토, C₁₋₇ 알킬, C₁₋₇ 알켄일 기 또는 카복실레이트, 포스포노, 설포노, 설파토 및/또는 하이드록실 치환된 C₁₋₇ 알킬 또는 C₁₋₇ 알켄일 기이고, n은 1 이상의 정수이고, 각 M은 수소 또는 알칼리 금속 이온, 예컨대 나트륨 이온, 칼륨 이온 등이다. 유사하게, 각 유닛의 적어도 하나의 R²기는 COOM, CH₂OH, 설포노 또는 포스포노 기이고, 다른 R²기는 제1 R²기와 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 COOM, 하이드록실, 포스포노, 설포노, 설파토, C₁₋₇ 알킬, C₁₋₇ 알켄일 기 또는 카복실레이트, 포스포노, 설포노, 설파토 및/또는 하이드록실 치환된 C₁₋₇ 알킬 또는 C₁₋₇ 알켄일 기이고, m은 0 이상의 정수이다. 또한, 적어도 하나의 COOM기가 R¹ 및 R²기 중 하나에 존재할 것이다. 예시적인 포스피노카복실레이트는 U.S. Patent Nos. 6,572,789 및 5,018,577에 설명된 포스피니코석신산 및 수용성 염들, 포스피니코비스(석신산) 및 수용성 염들 및 포스피니코석신산 올리고머 및 염들을 포함한다. 포스포노카복실레이트는 "n" 및 "m"이 상이한 값들인 전술한 식을 갖는 화합물들의 혼합물일 수 있다. 포스피노카복실레이트는 상기 설명된 카복실산과 별개이고 상이하다.

[0032]

열 전달 유체 농축물에서, 포스피노카복실레이트는 열 전달 유체 농축물의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 500 중량ppm의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 포스피노카복실레이트는 20ppm 이상, 또는 40ppm 이상의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 포스피노카복실레이트는 400ppm 이하, 또는 300ppm 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0033]

열 전달 유체 농축물은 선택적으로 거품방지제 또는 거품제거제, 분산제, 스케일 억제제, 계면활성제, 착색제 및 다른 냉각제 첨가제들 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0034]

예시적인 계면활성제는 지방산 에스테르, 예컨대 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리알킬렌글리콜, 폴리알킬렌글리콜 에스테르, 에틸렌옥사이드(EO)와 프로필렌옥사이드(PO)의 코폴리머, 소르비탄 지방산 에스테르의 폴리옥시알킬렌 유도체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 비-이온성 계면활성제의 평균 분자량(MW)은 약 55 내지 약 300,000, 또는 더 구체적으로 약 110 내지 약 10,000일 수 있다. 적합한 소르비탄 지방산 에스테르는 소르비탄 모노라우레이트(예를 들어, 상표명 Span® 20, Arlace1® 20, S-MAZ® 20M1로 판매), 소르비탄 모노팔미테이트(예를 들어, Span® 40 또는 Arlace1®40), 소르비탄 모노스테아레이트(예를 들어, Span® 60, Arlace1® 60, 또는 S-MAZ® 60K), 소르비탄 모노올레이트(예를 들어, Span® 80 또는 Arlace1®80), 소르비탄 모노세스퀴올레에이트(예를 들어, Span® 83 또는 Arlace1® 83), 소르비탄 트리올레에이트(예를 들어, Span® 85 또는 Arlace1® 85), 소르비탄 트리드테아레이트(예를 들어, S-MAZ® 65K), 소르비탄 모노탈레이트(예를 들어, S-MAZ® 90)를 포함한다. 적합한 폴리알킬렌글리콜은 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 및 이들의 혼합물을 포함한다. 사용하기에 적합한 폴리에틸렌글리콜의 예들은 Dow Chemical Company의 CARBOWAX® 폴리에틸렌글리콜 및 메톡시폴리에틸렌글리콜(예를 들어, CARBOWAX PEG 200, 300, 400, 600, 900, 1000, 1450, 3350, 4000 & 8000 등) 또는 BASF Corp.의 PLURACOL® 폴리에틸렌글리콜(예를 들어, Pluracol® E 200, 300, 400, 600, 1000, 2000, 3350, 4000, 6000 및 8000 등)을 포함한다. 적합한 폴리알킬렌글리콜 에스테르는 다양한 지방산의 모노- 및 디에스테르, 예컨대 BASF의 MAPEG® 폴리에틸렌글리콜 에스테르(예를 들어, MAPEG® 200ML 또는 PEG 200 모노라우레이트, MAPEG® 400 DO 또는 PEG 400 디올레에이트, MAPEG® 400 MO 또는 PEG 400 모노올레이트, 및 MAPEG® 600 DO 또는 PEG 600 디올레에이트 등)를 포함한다. 에틸렌옥사이드(EO)와 프로필렌옥사이드(PO)의 적합한 코폴리머는 BASF의 다양한 Pluronic 및 Pluronic R 블록 코폴리머 계면활성제, DOWFAX 비-이온성 계면활성제, UCON® 플루이드 및 DOW Chemical의 SYNALOX 윤활제를 포함한다. 소르비탄 지방산 에스테르의 적합한 폴리옥시알킬렌 유도체는 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 모노라우레이트(예를 들어, 상표명 TWEEN 20 또는 T-MAZ 20로 판매되는 제품), 폴리옥시에틸렌4 소르비탄 모노라우레이트(예를 들어, TWEEN 21), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 모노팔미테이트(예를 들어, TWEEN 40), 폴리옥시에틸렌 20 소르비坦트 모노스테아레이트(예를 들어, TWEEN 60 또는 T-MAZ 60K), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 모노올레이트(예를 들어, TWEEN 80 또는 T-MAZ 80), 폴리옥시에틸렌 20 트리스테아레이트(예를 들어, TWEEN 65 또는 T-MAZ 65K), 폴리옥시에틸렌 5 소르비탄 모노올레에이트(예를 들어, TWEEN 81 또는 T-MAZ 81), 폴리옥시에틸렌 20 소르비탄 트리올레에이트(예를 들어, TWEEN 85 또는 T-MAZ 85K) 등을 포함한다.

[0035]

예시적인 거품방지제는 폴리디메틸실록산 에멀젼 기재 거품방지제를 포함한다. 이들은 Performance Chemicals, LLC(Boscawen, NH)의 PC-5450NF; CNC Intern-ational(Woonsocket, RI)의 CNC 안티폼 XD-55 NF 및 XD-56을 포함한다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 다른 거품방지제는 BASF의 Pluronic L-61과 같은 에틸렌옥사이드(EO)와 프로필렌옥사이드(PO)의 코폴리머를 포함한다.

- [0036] 일반적으로, 선택적인 거품방지제는 실리콘, 예를 들어 SAG 10 또는 OSI Specialties, Dow Corning 또는 다른 공급자들로부터 이용가능한 유사한 제품들; 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드(EO-PO) 블록 코폴리머 및 프로필렌옥사이드-에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드(PO-EO-PO) 블록 코폴리머(예를 들어, Pluronic L61, Pluronic L81, 또는 다른 Pluronic 및 Pluronic C 제품); 폴리(에틸렌옥사이드) 또는 폴리(프로필렌옥사이드), 예를 들어, PPG 2000(즉, 2000의 평균 분자량을 가진 폴리프로필렌옥사이드); 소수성 비정질 실리카; 폴리디오가노실록산계 제품(예를 들어, 폴리디메틸실록산(PDMS)을 함유하는 제품 등); 지방산 또는 지방산 에스테르(예를 들어, 스테아르산 등); 지방산 알코올, 알콕실화된 알코올 및 폴리글리콜; 폴리에테르 폴리올 아세테이트, 폴리에테르 에톡실화된 소르비톨 혼사울레이트, 및 폴리(에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드) 모노알릴 에테르 아세테이트; 왁스, 나프타, 케로센 및 방향족 오일; 및 전술한 거품방지제들 중 하나 이상을 포함하는 조합을 포함할 수 있다.
- [0037] 열 전달 유체 농축물은 열 전달 유체를 형성하기 위해서 전형적으로 물로 희석될 수 있다. 예를 들어, 열 전달 유체 농축물은 열 전달 유체를 형성하기 위해서 25 내지 75 부피 퍼센트까지 희석될 수 있다. 일부 구체예에서, 희석에 사용된 물은 ASTM D3306-10의 제4.5장에 설명된 탈이온수이다.
- [0038] 열 전달 유체에서, 빙점 저하제는 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 1 wt% 내지 90 wt% 미만의 양으로 존재한다. 이 범위 내에서 빙점 저하제의 양은 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 30 wt% 이상, 40 wt% 이상, 50 wt% 이상, 55 wt% 이상, 60 wt% 이상, 70 wt% 이상, 75 wt% 이상, 80 wt% 이상, 85 wt% 이상, 86wt% 이상, 87 wt% 이상, 88 wt% 이상, 또는 89 wt% 이상이며 90 wt% 미만일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 빙점 저하제의 양은 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 30 wt% 이하, 40 wt% 이하, 50 wt% 이하, 55 wt% 이하, 60 wt% 이하, 70 wt% 이하, 75 wt% 이하, 80 wt% 이하, 85 wt% 이하, 86 wt% 이하, 87 wt% 이하, 88 wt% 이하, 또는 89 wt% 이하이며 1 wt% 초과일 수 있다.
- [0039] 열 전달 유체에서, 카복실레이트는 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 약 0.5 wt% 내지 약 8 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 양은 약 0.6 wt% 이상, 또는 더 구체적으로 약 0.7 wt% 이상일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 양은 약 7 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 약 6 wt% 이하일 수 있다.
- [0040] 열 전달 유체에서, 무기 인산염은 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 약 0.05wt% 내지 약 0.4 중량 퍼센트의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 양은 약 0.07 wt% 이상, 또는 더 구체적으로 약 0.08 wt% 이상일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 양은 약 0.35 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 약 0.30 wt% 이하일 수 있다.
- [0041] 열 전달 유체에서, 아졸 화합물은 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 약 0.005 wt% 내지 약 2 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 아졸 화합물은 약 0.007 wt% 이상, 또는 더 구체적으로 약 0.01 wt% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 아졸 화합물은 약 1.5 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 약 1 wt% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0042] 리튬 화합물은 열 전달 유체가 열 전달 유체 중 25 내지 1600 중량ppm의 리튬 이온 농도를 갖는 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 리튬 이온 농도는 약 1500ppm 이하, 또는 더 구체적으로 약 1400ppm 이하일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 리튬 이온 농도는 약 25ppm 이상, 또는 더 구체적으로 약 30ppm 이상일 수 있다.
- [0043] 열 전달 유체에서, 마그네슘 화합물은 열 전달 유체가 열 전달 유체 중 2 내지 60 중량ppm의 마그네슘 이온 농도를 갖는 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 마그네슘 이온 농도는 약 4ppm 이상, 또는 더 구체적으로 약 6ppm 이상일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 마그네슘 이온 농도는 약 65ppm 이하, 또는 더 구체적으로 약 60ppm 이하일 수 있다.
- [0044] 열 전달 유체는 추가로 물을 포함한다. 사용하기에 적합한 물은 탈이온수 또는 탈미네랄화된 물을 포함한다. 물은 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 약 1 wt% 내지 약 98 wt%의 양으로 사용될 수 있다. 이 범위 내에서 물은 3 wt% 이상, 또는 더 구체적으로 5 wt% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 물은 70 wt% 이하, 또는 더 구체적으로 60 wt% 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0045] 칼슘 화합물은 열 전달 유체가 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 0.5ppm 초과의 칼슘 이온 농도를 갖는 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 칼슘 이온의 양은 60ppm 미만일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 칼슘 이온의 양은 40ppm 이하일 수 있다.
- [0046] 열 전달 유체의 pH는 실온에서 7.0 내지 9.5이다. 이 범위 내에서 pH는 7.5 이상, 또는 7.8 이상일 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 pH는 9.0 이하, 또는 8.8 이하일 수 있다.

[0047] 열 전달 유체에서, 포스포노카복실레이트는 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 500ppm의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 포스포노카복실레이트는 20ppm 이상, 또는 40ppm 이상의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 포스포노카복실레이트는 400ppm 이하, 또는 300ppm 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0048] 열 전달 유체에서, 포스피노카복실레이트는 열 전달 유체의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 500ppm의 양으로 존재할 수 있다. 이 범위 내에서 포스피노카복실레이트는 20ppm 이상, 또는 40ppm 이상의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 이 범위 내에서 포스피노카복실레이트는 400ppm 이하, 또는 300ppm 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0049] 또한, 헤비 둔티 엔진과 같은 일부 용도에서는 아질산염, 몰리브데이트, 및 이들의 염과 같은 하나 이상의 추가의 부식 억제제를 포함시키는 것이 바람직할 수 있다고 고려된다.

[0050] 부식을 방지하는 방법은 여기 설명된 열 전달 유체를 열 전달 시스템과 접촉시키는 것을 포함한다. 열 전달 시스템은 제어 분위기 브레이징에 의해서 제조된 구성요소들을 포함할 수 있다. 열 전달 시스템은 알루미늄을 포함할 수 있다.

[0051] 열 전달 유체는 다음의 비제한적 실시예들에 의해서 더 증명된다.

실시예

[0053] 실시예들은 표 1에 나타낸 기본 열 전달 유체들을 사용하여 제조되었다. 양은 유체의 총 중량을 기준으로 한 중량 퍼센트 단위이다.

표 1

성분	설명	양
에틸렌글리콜	빙점 저하제	92.38
나트륨 톨릴트리아졸 50 wt% 용액	아졸 화합물	0.47
수산화나트륨 50 wt% 용액	pH 조정제	2.57
네오데칸산	카복실산	0.95
2-에틸헥산산	카복실산	2.85
PM-5150	거품방지	0.19
H ₃ PO ₄ 75 wt% 용액	무기 인산염	0.49
AR-940	나트륨 폴리아크릴레이트 40 wt% 용액	0.07

[0055] 상기 개시된 기본 열 전달 유체는 실시예 1-17에서 다양한 양의 리튬 아세테이트 또는 리튬 아세테이트와 마그네슘 아세테이트의 조합과 조합되었다. 이들 실시예들을 변형된 GM9066P 시험을 사용하여 알루미늄 부식 보호에 대해서 시험했다. 전극은 표면적이 5.3 제곱 센티미터인 샌드 캐스트 알루미늄 319였다. 전극은 128±2°C의 표면 온도를 가졌다. 시험 용액은 102±2°C의 온도를 가졌다. 시험 용액은 100ppm 클로라이드를 함유하는 25 부피% 용액이었다. 리튬 아세테이트를 기준 용액에 점증 첨가했다. 실시예 7의 경우, 마그네슘 아세테이트를 실시예 6에서 사용된 용액에 첨가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	Li 아세테이트 2수화물 농도	계산된 Li 농도	계산된 Mg 농도	Al 319 부식 속도	Ecorr	Rp
	mg/L	mg/L	mg/L	mpy	V/AgAgCl	Ohms/cm ²
1	0.0	0	0.0	11.9	-0.968	1839
2	266.7	18.1	0.0	10.7	-0.931	2001
3	533.3	36.3	0.0	8.9	-0.847	2410
4	800.0	54.4	0.0	7.6	-0.822	2831
5	1066.7	72.6	0.0	7.3	-0.810	2958
6	1333.3	90.7	0.0	6.0	-0.788	3586
7	1333.3	90.7	5.7	2.3	-0.464	9418

[0057] 데이터는 리튬 이온의 각 첨가시 부식 속도가 감소한 것을 나타낸다. 리튬과 마그네슘을 갖는 실시예들은 부식

속도에 더욱더 놀라운 감소를 나타낸다.

[0058] 상기 개시된 기본 열 전달 유체는 실시예 18-32에서 다양한 양의 리튬 벤조에이트와 조합되었다. 이를 실시예 들을 변형된 GM9066P 시험을 사용하여 알루미늄 부식 보호에 대해서 시험했다. 전극은 표면적이 5.3 제곱 센티 미터인 샌드 캐스트 알루미늄 319였다. 전극은 $128 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 표면 온도를 가졌다. 시험 용액은 $102 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도를 가졌다. 시험 용액은 100ppm 클로라이드를 함유하는 25 부피% 용액이었다. 리튬 벤조에이트를 기준 용액에 점증 첨가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	Li 벤조에이트 농도	계산된 Li 농도	부식 속도	Ecorr	R _p
	mg/L	mg/L	mpy	V/AgAgCl	Ohms/cm ²
8	0	0	7.95	-0.981	2698.9
20	600	33	7.30	-0.960	2941
22	1200	65	7.36	-0.927	2917.3
24	2400	130	7.20	-0.927	2978.2
27	5000	271	2.32	-0.806	9263.5

[0060] 상기 나타낸 결과와 유사하게 리튬 이온의 첨가는 부식 속도를 감소시킨다.

[0061] 단수형 "한", "어떤" 및 "그"는 문맥상 분명히 다른 의미가 아니라면 복수의 의미를 포함한다. 동일한 특징이나 성분을 인용하는 모든 범위의 종점은 독립적으로 조합가능하며 인용된 종점을 포함한다. 모든 참고문헌은 참고로 여기 포함된다. 용어 "제1", "제2" 등은 여기서 어떤 순서, 양 또는 중요도를 표시하지 않고 오히려 한 요소를 다른 것으로부터 구별하기 위해서 사용된다. 여기 설명된 다양한 구체예들과 범위들은 그 설명이 모순되지 않는 범위에서 조합가능하다.

[0062] 전형적인 구체예들이 예시의 목적으로 제시되었지만 전술한 설명은 본원 범위에 대한 제한으로 간주되어서는 안 된다. 따라서, 다양한 변형, 개조 및 대안들이 본원 정신 및 범위로부터 벗어나지 않고 당업자에게 생길 수 있다.