

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6480329号
(P6480329)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int.Cl.		F I	
C09K	5/10	(2006.01)	C09K 5/10 F
C09K	5/20	(2006.01)	C09K 5/20
C23F	11/06	(2006.01)	C23F 11/06
C23F	11/12	(2006.01)	C23F 11/12 101
C23F	11/18	(2006.01)	C23F 11/18 102

請求項の数 16 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-531108 (P2015-531108)	(73) 特許権者	500057423
(86) (22) 出願日	平成25年8月22日 (2013.8.22)		プレストーン プロダクツ コーポレイション
(65) 公表番号	特表2015-532932 (P2015-532932A)		アメリカ合衆国イリノイ州60045, レイク・フォレスト, ウェスト・フィールド・コート 1900
(43) 公表日	平成27年11月16日 (2015.11.16)	(74) 代理人	100140109
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/056267		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開番号	W02014/039283	(74) 代理人	100075270
(87) 国際公開日	平成26年3月13日 (2014.3.13)		弁理士 小林 泰
審査請求日	平成28年8月15日 (2016.8.15)	(74) 代理人	100101373
(31) 優先権主張番号	13/606, 516		弁理士 竹内 茂雄
(32) 優先日	平成24年9月7日 (2012.9.7)	(74) 代理人	100118902
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝達流体及びそれを使用する腐食抑制剤配合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱伝達流体濃縮液であって：

熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として85重量%以上の凝固点降下剤；

50～2000ppmのリチウムイオン；

アゾール化合物；

無機ホスフェート、リン酸、又はそれらの組み合わせ；

カルボキシレート、カルボン酸、又はそれらの組み合わせ；及び

400～1000ppmのアクリレートベースのポリマー；

を含み；

熱伝達流体濃縮液は7.0～9.5のpHを有する、

前記熱伝達流体濃縮液。

【請求項2】

アクリレートベースのポリマーがホスフィンポリアクリレートを含む、請求項1に記載の熱伝達流体濃縮液。

【請求項3】

カルシウムイオンを更に含む、請求項1に記載の熱伝達流体濃縮液。

【請求項4】

マグネシウムイオンを更に含む、請求項1に記載の熱伝達流体濃縮液。

【請求項5】

10

20

熱伝達流体濃縮液が、シリケート、ボレート、及びアミンを含まず、熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として50重量ppm未満のニトレートを含む、請求項1に記載の熱伝達流体濃縮液。

【請求項6】

カルボキシレート、カルボン酸、又はそれらの組み合わせが熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約1～約10重量%の量で存在する、請求項1に記載の熱伝達流体濃縮液。

【請求項7】

無機ホスフェート、リン酸、又はそれらの組み合わせが熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約0.10～約0.60重量%の量で存在する、請求項1に記載の熱伝達流体濃縮液。

10

【請求項8】

アゾール化合物が熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約0.01重量%～約3重量%の量で存在する、請求項1に記載の熱伝達流体濃縮液。

【請求項9】

熱伝達流体であって：

90重量%未満の凝固点降下剤；

水；

40～1600ppmのリチウムイオン；

アゾール化合物；

無機ホスフェート、リン酸、又はそれらの組み合わせ；

カルボキシレート、カルボン酸、又はそれらの組み合わせ；

300～900ppmのアクリレートベースのポリマー；

を含み；

熱伝達流体は7.0～9.5のpHを有する、

前記熱伝達流体。

20

【請求項10】

熱伝達流体が60ppm未満のカルシウムイオンを含む、請求項9に記載の熱伝達流体。

【請求項11】

マグネシウムイオンを更に含む、請求項9に記載の熱伝達流体。

30

【請求項12】

アクリレートベースのポリマーがホスフィノポリアクリレートを含む、請求項9に記載の熱伝達流体。

【請求項13】

カルボキシレート、カルボン酸、又はそれらの組み合わせが熱伝達流体の全重量を基準として約0.5～約8重量%の量で存在する、請求項9に記載の熱伝達流体。

【請求項14】

無機ホスフェート、リン酸、又はそれらの組み合わせが熱伝達流体の全重量を基準として約0.05重量%～約0.4重量%の量で存在する、請求項9に記載の熱伝達流体。

【請求項15】

アゾール化合物が熱伝達流体の全重量を基準として約0.005重量%～約2重量%の量で存在する、請求項9に記載の熱伝達流体。

40

【請求項16】

熱伝達流体が、シリケート、ボレート、及びアミンを含まず、熱伝達流体の全重量を基準として50重量ppm未満のニトレートを含む、請求項9に記載の熱伝達流体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]現在の自動車エンジンは、一般に、それらの冷却システムの長期にわたる通年保護を与えるために熱伝達流体（冷却液）を必要としている。熱伝達流体の主要要件は、そ

50

れらが、効率的な燃料経済及び潤滑のためにエンジン温度を制御及び維持し、凍結、吹きこぼれ、又は過熱によるエンジン破損を阻止するために効率的な熱伝達を与えることである。熱伝達流体の更なる主要要件は、それが広範囲の温度及び運転条件にわたって全ての冷却システムの金属部分の腐食保護を与えることである。アルミニウムの腐食保護が特に重要である。金属保護の他に、腐食保護によって熱伝達流体が過剰の熱をエンジンから放散用のラジエーターに伝達するというその主要な機能を果たすことが促進される。

【背景技術】

【0002】

[0002]良好な迅速腐食保護及び/又は長期腐食保護を与える熱伝達流体に対する継続する必要性が存在する。

10

【発明の概要】

【0003】

[0003]この必要性は、少なくとも部分的に、熱伝達流体濃縮液であって：85重量%以上の凝固点降下剤；50～2000ppmのリチウムイオン；アゾール化合物；無機ホスフェート；カルボキシレート；及び400～1000ppmのアクリレートベースのポリマー；を含み；熱伝達流体濃縮液は7.0～9.5のpHを有し、重量%及びppmは熱伝達流体濃縮液の全重量を基準とするものである、前記熱伝達流体濃縮液によって満足される。

【0004】

[0004]この熱伝達流体濃縮液は希釈して、熱伝達流体であって：90重量%未満の凝固点降下剤；水；40～1600ppmのリチウムイオン；アゾール化合物；無機ホスフェート；カルボン酸；0.5ppmより多いカルシウムイオン；及び300～900ppmのアクリレートベースのポリマー；を含み；熱伝達流体は7.0～9.5のpHを有し、重量%及びppmは熱伝達流体の全重量を基準とするものである、前記熱伝達流体を形成することができる。

20

【0005】

[0005]また、本明細書に記載する熱伝達流体及び熱伝達装置を含む熱伝達システムも本明細書に記載される。

【発明を実施するための形態】

【0006】

[0006]本発明においては、組成物の成分間の相乗効果を示す熱伝達流体濃縮液及び熱伝達流体組成物を開示する。マグネシウムイオンを熱伝達流体又は熱伝達流体濃縮液中に含ませると、予期しなかったことに腐食保護が向上する。

30

【0007】

[0007]熱伝達流体濃縮液及び熱伝達流体は、シリケート、ポレート、及びアミンを含まないものであってよい。ニトレート含量は、熱伝達流体の全重量を基準として50重量ppm未満であってよい。

【0008】

[0008]凝固点降下剤は、アルコール又は複数のアルコールの混合物であってよい。代表的なアルコールとしては、一価又は多価アルコール、及びこれらの混合物が挙げられる。アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、フルフロール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エトキシ化フルフリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセロール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセロール-1,2-ジメチルエーテル、グリセロール-1,3-ジメチルエーテル、グリセロールのモノエチルエーテル、ソルビトール、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、メトキシエタノールのようなアルコキシアルカノール、及び上記の2以上の組み合わせからなる群から選択することができる。

40

【0009】

50

[0009]熱伝達流体濃縮液において、凝固点降下剤は、熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として85重量パーセント(重量%)以上で99重量%以下の量で存在する。この範囲内において、凝固点濃縮液の量は、86重量%以上、87重量%以上、88重量%以上、89重量%以上、90重量%以上、91重量%以上、92重量%以上、93重量%以上、94重量%以上、95重量%以上、96重量%以上、97重量%以上、又は98重量%以上であってよい。

【0010】

[0010]カルボン酸、その塩、或いは上記の組み合わせ(本発明においては時にはまとめてカルボキシレートと呼ぶ)は6~20個の炭素原子を有する。カルボキシレートは単一又は複数のカルボキシル基を含んでいてよく、線状又は分岐であってよい。複数のカルボキシレートの組合せを用いることができ、これは「カルボキシレート」又は「カルボン酸」の用語に包含させることができることが明白に意図される。代表的な脂肪族カルボキシレートとしては、2-エチルヘキサン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ネオデカン酸、デカン酸、ノナン酸、イソヘプタン酸、ドデカン酸、セバシン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、及び上記の2以上の組合せが挙げられる。代表的な芳香族カルボキシレートとしては、安息香酸、トルイル酸又はメチル安息香酸、tert-ブチル安息香酸、アルコキシ安息香酸、例えばメトキシ安息香酸(又はo、p、m-アニス酸)、サリチル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フェニル酢酸、マンデル酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、及びこれらのナトリウム又はカリウム塩が挙げられる。

10

20

【0011】

[0011]熱伝達流体濃縮液において、カルボキシレートは、熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約1~約10重量%の量で存在する。この範囲内において、この量は約1.1重量%以上、又はより具体的には約1.2重量%以上であってよい。またこの範囲内において、この量は約9重量%以下、又はより具体的には約8重量%以下であってよい。

【0012】

[0012]無機ホスフェートは、リン酸、オルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カリウム、又は上記の無機ホスフェートの2以上の組合せを含んでいてよい。

30

【0013】

[0013]熱伝達流体濃縮液において、無機ホスフェートは、熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約0.10~約0.60重量%の量で存在する。この範囲内において、この量は約0.11重量%以上、又はより具体的には約0.12重量%以上であってよい。またこの範囲内において、この量は約0.45重量%以下、又はより具体的には約0.40重量%以下であってよい。

【0014】

[0014]熱伝達流体濃縮液はアゾールを含む。代表的なアゾールとしては、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール(例えば、4-メチルベンゾトリアゾール及び5-メチルベンゾトリアゾール)、テトラヒドロトリルトリアゾール、ブチルベンゾトリアゾール、及び他のアルキルベンゾトリアゾール(例えばアルキル基は2~20個の炭素原子を有する)、メルカプトベンゾチアゾール、チアゾール及び他の置換チアゾール類、イミダゾール、ベンズイミダゾール、及び他の置換イミダゾール類、インダゾール及び置換インダゾール類、テトラゾール及び置換テトラゾール類が挙げられる。上記のアゾールの2以上の組合せを用いることもでき、複数のアゾール類の組合せは「アゾール」の用語に包含される。

40

【0015】

[0015]熱伝達流体濃縮液において、アゾール化合物は、熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約0.01重量%~約3重量%の量で存在する。この範囲内において、アゾール化合物は約0.05重量%以上、又はより具体的には約0.1重量%以上の量で存在させ

50

ることができる。またこの範囲内において、アゾール化合物は約2重量%以下、又はより具体的には約1重量%以下の量で存在させることができる。

【0016】

[0016]リチウムイオンは、リチウム化合物、或いは室温において水を含む溶液中に溶解させることによってリチウムイオンを生成することができる化合物から誘導される。リチウム化合物は、水酸化リチウム、リン酸リチウム、ホウ酸リチウム、硝酸リチウム、過塩素酸リチウム、硫酸リチウム、モリブデン酸リチウム、バナジウム酸リチウム、タングステン酸リチウム、炭酸リチウム、又はこれらの組み合わせのような無機リチウム化合物であってよい。リチウム化合物は熱伝達流体中に可溶である。ここで用いる可溶とは、粒子状物質が肉眼で視認できないように溶解していることと定義される。リチウム化合物はまた、酢酸リチウム、安息香酸リチウム、ポリアクリル酸リチウム、ポリマレイン酸リチウム、乳酸リチウム、クエン酸リチウム、酒石酸リチウム、グルコン酸リチウム、グルコヘプトン酸リチウム、グリコール酸リチウム、グルカ酸リチウム、コハク酸リチウム、ヒドロキシコハク酸リチウム、アジピン酸リチウム、シュウ酸リチウム、マロン酸リチウム、スルファミン酸リチウム、ギ酸リチウム、プロピオン酸リチウム、脂肪族モノ、ジ、又はトリカルボン酸、或いは芳香族モノ、ジ、又はトリカルボン酸のリチウム塩、並びに上記の複数のリチウム化合物の組合せのような、リチウムイオンと1以上のカルボン酸基を含む有機酸との間に形成されるリチウム塩であってもよい。

10

【0017】

[0017]1種類又は複数のリチウム化合物は、熱伝達流体濃縮液が熱伝達流体の50~2000重量ppmのリチウムイオン濃度を有するような量で存在させることができる。この範囲内において、リチウムイオン濃度は約1900ppm以下、又はより具体的には約1800ppm以下であってよい。またこの範囲内において、リチウムイオン濃度は約55ppm以上、又はより具体的には約60ppm以上であってよい。

20

【0018】

[0018]熱伝達流体は、アクリレートベースのポリマー又は複数のアクリレートベースのポリマーの組み合わせを含む。アクリレートベースのポリマーは、水溶性のポリマー(200~200,000ダルトンの平均分子量(MW))である。代表的なアクリレートポリマーとしては、ポリアクリレート、アクリレートベースのポリマー、コポリマー、ターポリマー、及び四元ポリマー、例えばアクリレート/アクリルアミドコポリマー、ポリメタクリレート、ポリマレイン酸又は無水マレイン酸ポリマー、マレイン酸ベースのポリマー、これらのコポリマー及びターポリマー、変性アクリルアミドベースのポリマー、例えばポリアクリルアミド、アクリルアミドベースのコポリマー及びターポリマーが挙げられる。一般に、用いるのに好適な水溶性ポリマーとしては、(1)C₃~C₁₆モノエチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸或いはそれらの塩を含む少なくとも1つのモノマー単位；又は(2)C₃~C₁₆モノエチレン性不飽和モノ又はジカルボン酸誘導体、例えばアミド、ニトリル、カルボキシレートエステル、酸ハロゲン化物(例えば塩化物)、及び酸無水物、並びにこれらの組み合わせを含む少なくとも1つのモノマー単位；を有するホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、及びインターポリマーが挙げられる。幾つかの態様においては、アクリレートベースのポリマーはホスフィノポリアクリレートを含む。

30

40

【0019】

[0019]熱伝達流体濃縮液において、アクリレートベースのポリマー又は複数のアクリレートベースのポリマーの組合せは、熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約100~約1000ppmの量で存在させることができる。この範囲内において、アクリレートベースのポリマーは約150ppm以上、又はより具体的には約200ppm以上の量で存在させることができる。またこの範囲内において、アクリレートベースのポリマーは約950ppm以下、又はより具体的には約900ppm以下の量で存在させることができる。アクリレートベースのポリマーは、しばしば溶液又は分散液として商業的に入手できる。このパラグラフにおいて言及する量は、溶液又は分散液の量ではなく、ポリマー又は複数のポリマーの組合せの量を指す。

50

【 0 0 2 0 】

[0020]熱伝達流体濃縮液にはマグネシウムイオンを更に含ませることができる。マグネシウムイオンは、室温において水を含む溶液中に溶解させることによってマグネシウムイオンを生成することができるマグネシウム化合物から誘導される。マグネシウム化合物は、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、モリブデン酸マグネシウム、タングステン酸マグネシウム、バナジウム酸マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、又はこれらの組み合わせのような無機マグネシウム化合物であってよい。マグネシウム化合物は熱伝達流体中に可溶である。ここで用いる可溶とは、粒子状物質が肉眼で視認できないように溶解していることと定義される。マグネシウム化合物はまた、ポリアクリル酸マグネシウム、ポリマレイン酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム、酒石酸マグネシウム、グルコン酸マグネシウム、グルコヘプトン酸マグネシウム、グリコール酸マグネシウム、グルカ酸マグネシウム、コハク酸マグネシウム、ヒドロキシコハク酸マグネシウム、アジピン酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、マロン酸マグネシウム、スルファミン酸マグネシウム、ギ酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸マグネシウム、脂肪族トリカルボン酸又は脂肪族テトラカルボン酸のマグネシウム塩、並びに上記の複数のマグネシウム化合物の組合せのような、マグネシウムイオンと1以上のカルボン酸基を含む有機酸との間に形成されるマグネシウム塩であってよい。

10

【 0 0 2 1 】

[0021]熱伝達流体濃縮液において、マグネシウム化合物は、熱伝達流体が熱伝達流体濃縮液の16～80重量ppmのマグネシウムイオン濃度を有するような量で存在する。この範囲内において、マグネシウムイオン濃度は約20ppm以上、又はより具体的には約22ppm以上であってよい。またこの範囲内において、マグネシウムイオン濃度は約75ppm以下、又はより具体的には約70ppm以下であってよい。

20

【 0 0 2 2 】

[0022]熱伝達流体濃縮液には、カルシウムイオンを更に含ませることができる。カルシウムイオンは、室温において水を含む溶液中に溶解させることによってカルシウムイオンを生成することができるカルシウム化合物から誘導される。カルシウム化合物は、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、過塩素酸カルシウム、モリブデン酸カルシウム、タングステン酸カルシウム、バナジウム酸カルシウム、水酸化カルシウム、又はこれらの組み合わせのような無機カルシウム化合物であってよい。カルシウム化合物は熱伝達流体中に可溶である。ここで用いる可溶とは、粒子状物質が肉眼で視認できないように溶解していることと定義される。カルシウム化合物はまた、ポリアクリル酸カルシウム、ポリマレイン酸カルシウム、乳酸カルシウム、クエン酸カルシウム、酒石酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、グルコヘプトン酸カルシウム、グリコール酸カルシウム、グルカ酸カルシウム、コハク酸カルシウム、ヒドロキシコハク酸カルシウム、アジピン酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、マロン酸カルシウム、スルファミン酸カルシウム、ギ酸カルシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、脂肪族トリカルボン酸又は脂肪族テトラカルボン酸のカルシウム塩、並びに上記の複数のカルシウム化合物の組合せのような、カルシウムイオンと1以上のカルボン酸基を含む有機酸との間に形成されるカルシウム塩であってよい。

30

40

【 0 0 2 3 】

[0023]カルシウム化合物は、熱伝達流体濃縮液が熱伝達流体の全重量を基準として0.5ppmより高いカルシウムイオン濃度を有するような量で存在させることができる。この範囲内において、カルシウムイオンの量は20ppm未満であってよい。またこの範囲内において、カルシウムイオンの量は10ppm以下であってよい。

【 0 0 2 4 】

[0024]熱伝達流体濃縮液のpHは、室温において7.0～9.5である。この範囲内において、pHは7.5以上、又は7.8以上であってよい。またこの範囲内において、pHは9.0以下、又は8.8以下であってよい。

【 0 0 2 5 】

50

[0025]熱伝達流体濃縮液には、ホスホノカルボキシレートをもっと含ませることができる。ホスホノカルボキシレートは、一般式：

【0026】

【化1】



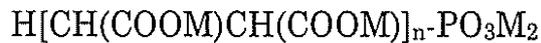
【0027】

(式中、それぞれの単位中の少なくとも1つのR基は、COOM、CH₂OH、スルホノ、又はホスホノ基であり、他のR基は、第1のR基と同一であっても又は異なってもよく、水素、或いはCOOM、ヒドロキシル、ホスホノ、スルホノ、スルファト、C₁-7アルキル、C₁-7アルケニル基、或いはカルボキシレート、ホスホノ、スルホノ、スルファト、及び/又はヒドロキシル置換のC₁-7アルキル又はC₁-7アルケニル基であり、nは1又は1より大きい整数であり、それぞれのMは、水素、或いはナトリウムイオン、カリウムイオンなどのようなアルカリ金属イオンである)

を有するホスホン化合物である。更に、少なくとも1つのCOOM基がR基の1つの中に存在する。好ましくは、ホスホノカルボキシレートは、式：

【0028】

【化2】



【0029】

(式中、nは1又は1より大きい整数であり、Mは化合物が水溶性になるようなカチオン種(例えばアルカリ金属カチオン)である)

のマレイン酸のホスホン化オリゴマー又は複数のホスホン化オリゴマーの混合物である。代表的なホスホノカルボキシレートとしては、ホスホノコハク酸、1-ホスホノ-1,2,3,4-テトラカルボキシブタン、及び1-ホスホノ-1,2,3,4,5,6-ヘキサカルボキシヘキサンが挙げられる。ホスホノカルボキシレートは、上述の式を有し、「n」に関する値が異なる複数の化合物の混合物であってよい。「n」の平均値は、1~2、又はより具体的には1.3~1.5であってよい。ホスホノカルボキシレートの合成は公知であり、米国特許5,606,105に記載されている。ホスホノカルボキシレートは、上記に記載のカルボン酸とは別のものであり、異なっている。上記に記載のカルボン酸は、炭素、水素、及び酸素から構成され、非酸素ヘテロ原子を有しない。

【0030】

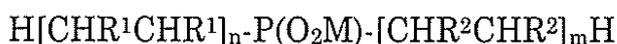
[0026]熱伝達流体濃縮液において、ホスホノカルボキシレートは熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約10~500重量ppmの量で存在させることができる。この範囲内において、ホスホノカルボキシレートは20ppm以上、又は40ppm以上の量で存在させることができる。またこの範囲内において、ホスホノカルボキシレートは400ppm以下、又は300ppm以下の量で存在させることができる。

【0031】

[0027]熱伝達流体濃縮液には、ホスフィノカルボキシレートをもっと含ませることができる。ホスフィノカルボキシレートは、一般式：

【0032】

【化3】



【0033】

(式中、それぞれの単位中の少なくとも1つのR¹基は、COOM、CH₂OH、スルホノ、又はホスホノ基であり、他のR¹基は、第1のR¹基と同一であっても又は異なってもよく、水素、或いはCOOM、ヒドロキシル、ホスホノ、スルホノ、スルファト、C₁-7アルキル、C₁-7アルケニル基、或いはカルボキシレート、ホスホノ、スルホ

10

20

30

40

50

ノ、スルファト、及びノ又はヒドロキシル置換の C_{1-7} アルキル又は C_{1-7} アルケニル基であり、 n は1以上の整数であり、それぞれの M は、水素、或いはナトリウムイオン、カリウムイオンなどのようなアルカリ金属イオンである)

を有する化合物である。同様に、それぞれの単位中の少なくとも1つの R^2 基は、 $COOM$ 、 CH_2OH 、スルホノ、又はホスホノ基であり、他の R^2 基は、第1の R^2 基と同一であっても又は異なってもよく、水素、或いは $COOM$ 、ヒドロキシル、ホスホノ、スルホノ、スルファト、 C_{1-7} アルキル、 C_{1-7} アルケニル基、或いはカルボキシレート、ホスホノ、スルホノ、スルファト、及びノ又はヒドロキシル置換の C_{1-7} アルキル又は C_{1-7} アルケニル基であり、 m は0以上の整数である。更に、少なくとも1つの $COOM$ 基が R^1 及び R^2 基の1つの中に存在する。代表的なホスフィノカルボキシレートとしては、米国特許6,572,789及び5,018,577に記載されているホスフィニココハク酸及び水溶性塩、ホスフィニコビス(コハク酸)及び水溶性塩、並びにホスフィニココハク酸オリゴマー及び塩が挙げられる。ホスホノカルボキシレートは、上述の式を有し、「 n 」及び「 m 」に関する値が異なる複数の化合物の混合物であってよい。ホスフィノカルボキシレートは、上記記載のカルボン酸とは別のものであり、異なっている。

10

【0034】

[0028]熱伝達流体濃縮液において、ホスフィノカルボキシレートは、熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約10~500重量ppmの量で存在させることができる。この範囲内において、ホスフィノカルボキシレートは20ppm以上、又は40ppm以上の量で存在させることができる。またこの範囲内において、ホスフィノカルボキシレートは400ppm以下、又は300ppm以下の量で存在させることができる。

20

【0035】

[0029]熱伝達流体濃縮液には、場合によって、消泡剤又は泡消し剤、分散剤、スケール抑制剤、界面活性剤、着色剤、及び他の冷却液添加剤の1以上を含ませることができる。

【0036】

[0030]代表的な界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステルのような脂肪酸エステル、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールエステル、エチレンオキシド(EO)とプロピレンオキシド(PO)のコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシアルキレン誘導体、及びこれらの混合物が挙げられる。非イオン界面活性剤の平均分子量(MW)は、約55~約300,000、又はより具体的には約110~約10,000であってよい。好適なソルビタン脂肪酸エステルとしては、ソルビタンモノラウレート(例えば、Span(登録商標)20、Arlacel(登録商標)20、S-MAZ(登録商標)20M1の商品名で販売されている)、ソルビタンモノパルミテート(例えば、Span(登録商標)40又はArlacel(登録商標)40)、ソルビタンモノステアレート(例えば、Span(登録商標)60、Arlacel(登録商標)60、又はS-MAZ(登録商標)60K)、ソルビタンモノオレエート(例えば、Span(登録商標)80又はArlacel(登録商標)80)、ソルビタンモノセスキオレエート(例えば、Span(登録商標)83又はArlacel(登録商標)83)、ソルビタントリオレエート(例えば、Span(登録商標)85又はArlacel(登録商標)85)、ソルビタントリステアレート(例えばS-MAZ(登録商標)65K)、ソルビタンモノタレート(例えばS-MAZ(登録商標)90)が挙げられる。好適なポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びこれらの混合物が挙げられる。用いるのに好適なポリエチレングリコールの例としては、Dow Chemical CompanyからのCARBOWAX(登録商標)のポリエチレングリコール及びメトキシポリエチレングリコール(例えば、CARBOWAX PEG200、300、400、600、900、1000、1450、3350、4000、及び8000等)、又はBASF Corp.からのPLURACOL(登録商標)ポリエチレングリコール(例えば、Pluracol(登録商標)E200、300、400、600、1000、2000、3350、4000、6000、及び8000等)が挙げられる。好適なポリアルキレングリコールエステルとしては、種々の脂肪酸のモノ及びジエステル、例えばBASFからのMAPEG(登録商標)ポリエチレングリコールエステル(例えば、MAPEG(登録商標)200ML又はPEG200モノラウレート、MAPEG(登録商標)400 DO又はP

30

40

50

EG 400ジオレエート、MAPEG（登録商標）400 MO又はPEG 400モノレエート、及びMAPEG（登録商標）600 DO又はPEG 600ジオレエート等）が挙げられる。好適なエチレンオキシド（EO）とプロピレンオキシド（PO）のコポリマーとしては、BASFからの種々のPluronic及びPluronic Rブロックコポリマー界面活性剤、DOW ChemicalからのDOWFAX非イオン界面活性剤、UCON（登録商標）流体、及びSYNALOX潤滑剤が挙げられる。好適なソルビタン脂肪酸エステルポリオキシアルキレン誘導体としては、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート（例えば、TWEEN 20又はT-MAZ 20の商標で販売されている製品）、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノラウレート（例えばTWEEN 21）、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノパルミテート（例えばTWEEN 40）、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート（例えばTWEEN 60又はT-MAZ 60K）、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノレエート（例えばTWEEN 80又はT-MAZ 80）、ポリオキシエチレン20トリステアレート（例えばTWEEN 65又はT-MAZ 65K）、ポリオキシエチレン5ソルビタンモノレエート（例えばTWEEN 81又はT-MAZ 81）、ポリオキシエチレン20ソルビタントリオレエート（例えばTWEEN 85又はT-MAZ 85K）などが挙げられる。

【0037】

[0031]代表的な消泡剤としては、ポリジメチルシロキサンエマルジョンベースの消泡剤が挙げられる。これらとしては、Boscawen, NHのPerformance Chemicals, LLCからのPC-5450NF；Woonsocket RIのCNC InternationalからのCNC消泡剤XD-55NF及びXD-56；が挙げられる。本発明において用いるのに好適な他の消泡剤としては、エチレンオキシド（EO）とプロピレンオキシド（PO）のコポリマー、例えばBASFからのPluronic L-61が挙げられる。

【0038】

[0032]一般に、随意的な消泡剤には、シリコーン、例えばOSI Specialties、Dow Corning又は他の供給業者から入手できるSAG10又は同様の製品；エチレンオキシド - プロピレンオキシド（EO - PO）ブロックコポリマー、及びプロピレンオキシド - エチレンオキシド - プロピレンオキシド（PO - EO - PO）ブロックコポリマー（例えば、Pluronic L61、Pluronic L81、又は他のPluronic及びPluronic C製品）；ポリ（エチレンオキシド）又はポリ（プロピレンオキシド）、例えばPPG2000（即ち、2000の平均分子量を有するポリプロピレンオキシド）；疎水性アモルファスシリカ；ポリジオルガノシロキサンベースの製品（例えば、ポリジメチルシロキサン（PDMS）を含む製品など）；脂肪酸又は脂肪酸エステル（例えばステアリン酸など）；脂肪アルコール、アルコキシル化アルコール及びポリグリコール；ポリエーテルポリオールアセテート、ポリエーテルエトキシ化ソルビタールヘキサレエート、及びポリ（エチレンオキシド - プロピレンオキシド）モノアリアルエーテルアセテート；ワックス、ナフサ、灯油、及び芳香族油；並びに上記の消泡剤の1以上を含む組合せ；を含ませることができる。

【0039】

[0033]熱伝達流体濃縮液は、通常は水で希釈して熱伝達流体を形成することができる。例えば、熱伝達流体濃縮液は、25～75体積％に希釈して熱伝達流体を形成することができる。幾つかの態様においては、希釈のために用いる水は、ASTM - D 3306 - 10のセクション4.5において記載されているように脱イオン水である。

【0040】

[0034]熱伝達流体において、凝固点降下剤は、熱伝達流体の全重量を基準として1重量％乃至90重量％未満の量で存在する。この範囲内において、凝固点降下剤の量は、熱伝達流体の全重量を基準として30重量％以上、40重量％以上、50重量％以上、55重量％以上、60重量％以上、70重量％以上、75重量％以上、80重量％以上、85重量％以上、86重量％以上、87重量％以上、88重量％以上、又は89重量％以上であってよいが、90重量％未満であってよい。またこの範囲内において、凝固点降下剤の量は、熱伝達流体の全重量を基準として30重量％以下、40重量％以下、50重量％以下、55重量％以下、60重量％以下、70重量％以下、75重量％以下、80重量％以下、85重量％以下、86重量％以下、87重量％以下、88重量％以下、又は89重量％

10

20

30

40

50

以下であってよいが、1重量%より多くてよい。

【0041】

[0035]熱伝達流体において、カルボキシレートは熱伝達流体の全重量を基準として約0.5～約8重量%の量で存在させることができる。この範囲内において、この量は約0.6重量%以上、又はより具体的には約0.7重量%以上であってよい。またこの範囲内において、この量は約7重量%以下、又はより具体的には約6重量%以下であってよい。

【0042】

[0036]熱伝達流体において、無機ホスフェートは、熱伝達流体の全重量を基準として約0.05重量%～約0.4重量%の量で存在させることができる。この範囲内において、この量は約0.07重量%以上、又はより具体的には約0.08重量%以上であってよい。またこの範囲内において、この量は約0.35重量%以下、又はより具体的には約0.30重量%以下であってよい。

10

【0043】

[0037]熱伝達流体において、アゾール化合物は、熱伝達流体の全重量を基準として約0.005重量%～約2重量%の量で存在させることができる。この範囲内において、アゾール化合物は約0.007重量%以上、又はより具体的には約0.01重量%以上の量で存在させることができる。またこの範囲内において、アゾール化合物は約1.5重量%以下、又はより具体的には約1重量%以下の量で存在させることができる。

【0044】

[0038]リチウム化合物は、熱伝達流体が熱伝達流体の25～1600重量ppmのリチウムイオン濃度を有するような量で存在させることができる。この範囲内において、リチウムイオン濃度は約1500ppm以下、又はより具体的には約1400ppm以下であってよい。またこの範囲内において、リチウムイオン濃度は約25ppm以上、又はより具体的には約30ppm以上であってよい。

20

【0045】

[0039]熱伝達流体において、マグネシウム化合物は、熱伝達流体が熱伝達流体の2～60重量ppmのマグネシウムイオン濃度を有するような量で存在させることができる。この範囲内において、マグネシウムイオン濃度は約4ppm以上、又はより具体的には約6ppm以上であってよい。またこの範囲内において、マグネシウムイオン濃度は約65ppm以下、又はより具体的には約60ppm以下であってよい。

30

【0046】

[0040]熱伝達流体は水を更に含む。用いるのに好適な水としては、脱イオン水及び脱塩水が挙げられる。水は、熱伝達流体の全重量を基準として約1重量%～約98重量%の量で用いることができる。この範囲内において、水は3重量%以上、又はより具体的には5重量%以上の量で存在させることができる。またこの範囲内において、水は70重量%以下、又はより具体的には60重量%以下の量で存在させることができる。

【0047】

[0041]カルシウム化合物は、熱伝達流体が熱伝達流体の全重量を基準として0.5ppmより大きいカルシウムイオン濃度を有するような量で存在させることができる。この範囲内において、カルシウムイオンの量は60ppm未満であってよい。またこの範囲内において、カルシウムイオンの量は40ppm以下であってよい。

40

【0048】

[0042]熱伝達流体のpHは、室温において7.0～9.5である。この範囲内において、pHは7.5以上、又は7.8以上であってよい。またこの範囲内において、pHは9.0以下、又は8.8以下であってよい。

【0049】

[0043]熱伝達流体において、ホスホノカルボキシレートは熱伝達流体の全重量を基準として約10～500ppmの量で存在させることができる。この範囲内において、ホスホノカルボキシレートは20ppm以上、又は40ppm以上の量で存在させることができる。またこの範囲内において、ホスホノカルボキシレートは400ppm以下、又は30

50

0 ppm以下の量で存在させることができる。

【0050】

[0044]熱伝達流体において、ホスフィノカルボキシレートは、熱伝達流体の全重量を基準として約10 ppm～500 ppmの量で存在させることができる。この範囲内において、ホスフィノカルボキシレートは20 ppm以上、又は40 ppm以上の量で存在させることができる。またこの範囲内において、ホスフィノカルボキシレートは400 ppm以下、又は300 ppm以下の量で存在させることができる。

【0051】

[0045]また、ヘビーデューティエンジンのような幾つかの用途においては、ニトライト、モリブデート、及びその塩のような1種類以上の更なる腐食抑制剤を含ませることが望ましい可能性があることも意図される。

10

【0052】

[0046]腐食を阻止する方法は、本明細書に記載する熱伝達流体を熱伝達システムと接触させることを含む。熱伝達システムは、制御雰囲気ろう付けによって製造された部品で構成することができる。熱伝達システムはアルミニウムで構成することができる。

【0053】

[0047]以下の非限定的な実施例によって熱伝達流体を更に示す。

【実施例】

【0054】

表1に示す基熱伝達流体を用いて実施例の試料を調製した。量は流体の全重量を基準とする重量%である。

20

【0055】

【表1】

表 1

成分	説明	量
エチレングリコール	凝固点降下剤	92.38
ナトリウムトリルトリアゾールの50重量%溶液	アゾール化合物	0.47
水酸化ナトリウムの50重量%溶液	pH調節剤	2.57
ネオデカン酸	カルボン酸	0.95
2-エチルヘキサン酸	カルボン酸	2.85
PM-5150	消泡剤	0.19
H ₃ PO ₄ の75重量%溶液	無機ホスフェート	0.49
AR-940	ポリアクリル酸ナトリウムの40重量%溶液	0.07

30

【0056】

[0048]実施例1～17に関して、上記に開示する基熱伝達流体を、種々の量の酢酸リチウム、又は酢酸リチウムと酢酸マグネシウムの組合せと混合した。修正GM9066P試験を用いて、これらの実施例試料をアルミニウム腐食保護に関して試験した。電極は、5.3平方センチメートルの表面積を有する砂型鑄造アルミニウム319であった。電極は、128±2の表面温度を有していた。試験溶液は102±の温度を有していた。試験溶液は、100 ppmの塩化物を含む25体積%溶液であった。酢酸リチウムを、存在する溶液に段階的に加えた。実施例7に関しては、実施例6において用いた溶液に酢酸マグネシウムを加えた。結果を表2に示す。

40

【0057】

【表 2】

表 2

	酢酸 Li 二水和物 濃度	計算 Li 濃度	計算 Mg 濃度	Al 319 腐食速度	Ecorr	Rp
	mg/L	mg/L	mg/L	mpy	V/AgAgCl	Ω/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

10

【 0 0 5 8 】

[0049]このデータは、それぞれリチウムイオンを加えると腐食速度が低下することを示す。リチウム及びマグネシウムを用いる実施例は、腐食速度の更に多い驚くべき低下を示す。

20

【 0 0 5 9 】

[0050]実施例 1 8 ~ 3 2 に関して、上記に開示する基熱伝達流体を種々の量の安息香酸リチウムと混合した。修正 GM 9 0 6 6 P 試験を用いて、これらの実施例試料をアルミニウム腐食保護に関して試験した。電極は、5 . 3 平方センチメートルの表面積を有する砂型鋳造アルミニウム 3 1 9 であった。電極は、 128 ± 2 の表面温度を有していた。試験溶液は $102 \pm$ の温度を有していた。試験溶液は、1 0 0 ppm の塩化物を含む 2 5 体積% 溶液であった。安息香酸リチウムを、存在する溶液に段階的に加えた。結果を表 3 に示す。

30

【 0 0 6 0 】

【表 3】

表 3

	安息香酸 Li 濃度	計算 Li 濃度	腐食速度	Ecorr	Rp
	mg/L	mg/L	mpy	V/AgAgCl	Ω/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

40

【 0 0 6 1 】

[0051]上記に示した結果と同様に、リチウムイオンを添加することによって腐食速度が低下する。

【 0 0 6 2 】

50

[0052]単数形の「a」、「an」、及び「the」は、記載が明確に他に示していない限りにおいて複数の指示物を包含する。同じ特性又は成分を示す全ての範囲の端点は、独立して組み合わせることができ、示されている端点を含む。全ての参照文献は参照として本明細書中に包含する。「第1」、「第2」などの語は、本明細書においては、順番、量、又は重要性を示すものではなく、1つの要素を他から区別するために用いる。本明細書において記載する種々の態様及び範囲は、記載が矛盾しない範囲で組み合わせることができる。

【0063】

[0053]代表的な態様を例示の目的で示したが、上記の記載は本発明における範囲を限定するものとみなすべきではない。したがって、種々の修正、適合、及び代替は、本発明における精神及び範囲から逸脱することなく当業者が想到できる。

本発明の具体的態様は以下のとおりである。

[1]

熱伝達流体濃縮液であって：

熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として85重量%以上の凝固点降下剤；

50～2000ppmのリチウムイオン；

アゾール化合物；

無機ホスフェート；

カルボキシレート；及び

400～1000ppmのアクリレートベースのポリマー；

を含み；

熱伝達流体濃縮液は7.0～9.5のpHを有する、
前記熱伝達流体濃縮液。

[2]

アクリレートベースのポリマーがホスフィンポリアクリレートを含む、[1]に記載の熱伝達流体濃縮液。

[3]

カルシウムイオンを更に含む、[1]に記載の熱伝達流体濃縮液。

[4]

マグネシウムイオンを更に含む、[1]に記載の熱伝達流体濃縮液。

[5]

熱伝達流体濃縮液が、シリケート、ボレート、及びアミンを含まず、熱伝達流体の全重量を基準として50重量ppm未満のニトレートを含む、[1]に記載の熱伝達流体濃縮液。

[6]

カルボキシレートが熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約1～約10重量%の量で存在する、[1]に記載の熱伝達流体濃縮液。

[7]

無機ホスフェートが熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約0.10～約0.60重量%の量で存在する、[1]に記載の熱伝達流体濃縮液。

[8]

アゾール化合物が熱伝達流体濃縮液の全重量を基準として約0.01重量%～約3重量%の量で存在する、[1]に記載の熱伝達流体濃縮液。

[9]

熱伝達流体であって：

90重量%未満の凝固点降下剤；

水；

40～1600ppmのリチウムイオン；

アゾール化合物；

無機ホスフェート；

10

20

30

40

50

カルボキシレート；
300～900ppmのアクリレートベースのポリマー；
を含み；

熱伝達流体は7.0～9.5のpHを有する、
前記熱伝達流体。

[10]

熱伝達流体が60ppm未満のカルシウムイオンを含む、[9]に記載の熱伝達流体。

[11]

マグネシウムイオンを更に含む、[9]に記載の熱伝達流体。

[12]

アクリレートベースのポリマーがホスフィノポリアクリレートを含む、[9]に記載の熱
伝達流体。

[13]

カルボキシレートが熱伝達流体の全重量を基準として約0.5～約8重量%の量で存在
する、[9]に記載の熱伝達流体。

[14]

無機ホスフェートが熱伝達流体の全重量を基準として約0.05重量%～約0.4重量
%の量で存在する、[9]に記載の熱伝達流体。

[15]

アゾール化合物が熱伝達流体の全重量を基準として約0.005重量%～約2重量%の
量で存在する、[9]に記載の熱伝達流体。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 F 11/14 (2006.01) C 2 3 F 11/14
C 2 3 F 11/173 (2006.01) C 2 3 F 11/173
C 2 3 F 11/18

(74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100196597
弁理士 横田 晃一

(72)発明者 ヤン, ポー
アメリカ合衆国コネチカット州06877, リッジフィールド, ベネッツ・ファーム・ロード 1
40

(72)発明者 ジャーシュン, アレクセイ
アメリカ合衆国コネチカット州06810, ダンベリー, イーグル・ロード 69

(72)発明者 ウォイシーズジェス, ピーター・エム
アメリカ合衆国コネチカット州06810, ダンベリー, イーグル・ロード 69

審査官 上條 のぶよ

(56)参考文献 特表2012-508297(JP, A)
特開平09-263976(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 K 5 / 0 0 - 2 0
C 2 3 F 1 1 / 0 0 - 1 8