

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2002-4117**
(22) Přihlášeno: **13.06.2001**
(30) Právo přednosti: **19.06.2000 EP 2000/305173**
(40) Zveřejněno: **15.10.2003**
(Věstník č. 10/2003)
(47) Uděleno: **11.07.2005**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.09.2005**
(Věstník č. 9/2005)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2001/006748**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2001/098431**

(11) Číslo dokumentu:

295 624

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. 7

C 09 K 5/08

C 09 K 5/20

C 10 M 171/06

(73) Majitel patentu:

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, White
Plains, NY, US

(72) Původce:

Maes Jean-Pierre, Merelbeke, BE
Libot Cecile, Ghent, BE
Roose Peter, Ghent, BE
Lievens Serge, Merelbeke, BE

(74) Zástupce:

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

(54) Název vynálezu:

**Použití kovových submikronových částic, neboli
nanočástic, pro zlepšení teplo-přenosových
charakteristik, způsob zlepšení teplo-výměnné
kapacity a teplovýměnná tekutina**

(57) Anotace:

Použití kovových submikronových částic, neboli nanočástic, pro zlepšení teplo-přenosových charakteristik teplovýměnných médií nebo nemrznoucích chladicích směsí obsahujících karboxyláty. Do rozsahu řešení rovněž náleží postup zlepšení teplo-výměnné kapacity tekutin, při kterém se do této tekutiny, obsahující přinejmenším jednu karboxylovou kyselinu obsahující 1 až 16 atomů uhlíku nebo soli těchto karboxylových kyselin, přidají nebo dispergují submikronové částice, neboli nanočástice. Dalším aspektem předmětného řešení je teplovýměnná tekutina zvolená ze skupiny zahrnující vodu, ethylenglykol a motorový olej obsahující jednu nebo více karboxylových kyselin obsahujících 1 až 16 atomů uhlíku nebo jejich solí, která dále obsahuje kovové submikronové částice, neboli nanočástice.

CZ 295624 B6

Použití kovových submikronových částic, neboli nanočástic, pro zlepšení teplo-přenosových charakteristik, způsob zlepšení teplo-výměnné kapacity a teplovýměnná tekutina

5 Oblast techniky

Vynález se týká použití kovových submikronových částic, neboli nanočástic, pro zlepšení teplo-přenosových charakteristik teplovýměnných médií nebo nemrznoucích chladicích směsí obsahujících karboxyláty, dále způsobu zlepšení teplo-výměnné kapacity tekutin a teplovýměnné tekutiny obsahující tyto kovové submikronové částice.

Dosavadní stav techniky

15 Teplonosné tekutiny jsou v mnoha aplikacích využívány jako nosiče tepla. Jako příklady použití teplonosných médií je možno uvést odvádění nebo výměnu nadbytku tepla ze stacionárních a mobilních motorů s vnitřním spalováním, tepla vyprodukovaného elektrickými motory a generátory, provozního tepla a kondenzačního tepla (například v rafinériích a závodech vyrábějících páru). Při vývoji energeticky účinných tepelných zařízení jsou tepelná vodivost a tepelná
20 kapacita teplonosného média důležitými parametry uplatňující se při všech těchto aplikacích. Za účelem zlepšení celkové účinnosti zařízení vzniká v průmyslu silná potřeba vyvinout teplonosná média mající značně vyšší tepelnou vodivost než mají doposud dostupná média. Je dobře známo, že pevné látky a zejména kovy mají o řád větší tepelné vodivosti než tekutiny. Proto je možno předpokládat, že tepelné vodivosti tekutin, které obsahují suspendovanou pevnou látku a
25 zejména kovové částice výrazně vyšší v porovnání s obvyklými tekutinami.

Od roku 1881, kdy byla publikována Maxwellova teoretická práce, bylo provedeno mnoho dalších teoretických a experimentálních studií zabývajících se účinnou tepelnou vodivostí disperzí, které obsahují pevné částice. Maxwellův model dokazuje, že tepelná vodivost suspenzí
30 obsahujících sférické částice roste s objemovým podílem pevných částic. Bylo také dokázáno, že tepelná vodivost suspenzí roste s poměrem velikosti povrchové plochy k objemu částice. Moderní výrobní technologie poskytují možnosti zpracování materiálů v mikrometrickém a nanometrickém měřítku. Použití nanočástic bylo navrženo (viz publikace *S.U. Choi, ASME Congress, San Francisco, CA, 12-17. listopad, 1995*) v případě takových teplonosných médií
35 jako je voda, ethylenglykol a motorový olej, přičemž účelem bylo získat novou třídu technických tekutin (nanotekutin) se zlepšenými tepelně-vodivostními vlastnostmi. Podle S.U. Choi a kol. (viz publikace *ASME Transactions 280, Vol. 121, květen 1999*) bylo prováděno měření tepelné vodivosti tekutin obsahujících nanočástice oxidu hlinitého (Al_2O_3) a oxidu měďnatého (CuO). Tyto experimenty ukázaly, že nanotekutiny obsahující pouze malé množství nanočástic mají
40 mnohem vyšší tepelnou vodivost než stejné tekutiny (voda, ethylenglykol) bez nanočástic.

V německém patentu DE 41 31 516 se popisuje teplonosné médium speciálně vyvinuté do solárních kolektorů, která obsahují jemně rozmělněný hliníkový prášek a přednostně fenolický
45 antioxidant, antiaglomerant a povrchově aktivní látku.

V souvisejících EP-A-0 229 440, EP-A-0 308 037 a EP-A-0 564 721 se popisuje použití karboxylátových solí jako korozních inhibitorů pro vodná teplovýměnná média nebo korozi
50 inhibující nemrznoucí přípravky, v případě těchto kombinací na bázi karboxylátových solí jako korozních inhibitorů byla zjištěna dokonalejší protikorozní ochrana v porovnání s dříve používanými korozními inhibitory. V EP 99930566.1 se popisují vodné roztoky karboxylátů, které poskytují ochranu proti zamrznání a korozi. V případě vodných roztoků solí karboxylových kyselin s malým počtem atomů uhlíku (zahrnující karboxylové kyseliny obsahující jeden až dva uhlíkové atomy) v kombinaci se solemi karboxylových kyselin s větším počtem atomů uhlíku (zahrnující soli karboxylových kyselin obsahující tři až pět atomů uhlíku) bylo zjištěno, že

vykazují eutektickou ochranu proti mrazu. Zlepšení korozní ochrany bylo zjištěno v případě
přidavku jedné nebo více než jedné karboxylové kyseliny obsahující šest až šestnáct uhlíkových
atomů. Výhodou těchto chladicích tekutin na bázi solí karboxylových kyselin je oproti ethylen-
glykolovým či propylenglykolovým chladicím tekutinám zlepšení přenosu tepla v důsledku
5 vyššího specifického tepla a zlepšení tekutosti v důsledku vyššího obsahu vody při dosažení
stejně ochrany proti mrazu.

Podstata vynálezu

10 Předmětem vynálezu je dosáhnout zlepšení teplo-přenosových charakteristik teplotnosných médií,
která obsahují karboxyláty, pomocí přidavku kovových submikronových částic, neboli nano-
částic.

15 Podstatou vynálezu je použití kovových submikronových částic, neboli nanočástic, pro zlepšení
teplo-přenosových charakteristik teplovýměnných médií nebo nemrznoucích chladicích směsí
obsahujících karboxyláty.

20 Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou tyto karboxyláty odvozeny od jedné nebo více
karboxylových kyselin obsahujících jeden až šestnáct uhlíkových atomů nebo solí těchto
karboxylových kyselin.

25 Podle dalšího výhodného provedení jsou tyto karboxyláty odvozeny od jedné nebo více
karboxylových kyselin obsahujících jeden až pět uhlíkových atomů v molekule nebo jejich solí,
a jedné nebo více karboxylových kyselin obsahujících šest až šestnáct uhlíkových atomů
v molekule nebo jejich solí.

30 Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží způsob zlepšení teplo-výměnné kapacity
tekutin, jehož podstata spočívá v tom, že se do této tekutiny obsahující přinejmenším jednu
karboxylovou kyselinu obsahující 1 až 16 atomů uhlíku nebo soli těchto karboxylových kyselin
přidávají nebo dispergují submikronové kovové částice, neboli nanočástice.

35 Ve výhodném provedení je uvedenou tekutinou při provádění tohoto postupu podle vynálezu
teplovýměnná tekutina na bázi ve vodě rozpustného alkoholu snižující teplotu tuhnutí.

Podle dalšího výhodného provedení je touto tekutinou při provádění postupu podle vynálezu
hydraulická tekutina na bázi minerálního nebo syntetického oleje.

40 Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží teplovýměnná tekutina zvolená ze skupiny
zahrnující vodu, ethylenglykol a motorový olej obsahující jednu nebo více karboxylových
kyselin obsahujících 1 až 16 atomů uhlíku nebo jejich solí, jejíž podstata spočívá v tom, že tato
tekutina dále obsahuje kovové submikronové částice, neboli nanočástice.

45 Karboxyláty tvoří stabilní fyzikálně či chemicky sorbované karboxylátové ochranné vrstvy na
kovových nanočásticích, přičemž ale nezabraňují přenosu tepla. Kombinace karboxylátů
a kovových nanočástic poskytují výbornou protikorozní ochranu, zlepšují přenos tepla a stabilitu.

50 Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že karboxyláty reagují s kovovým povrchem a
vytvářejí stabilní fyzikálně či chemicky sorbované karboxylátové ochranné vrstvy. Tato moleku-
lová vrstva chrání nanočástice proti korozi a stabilizuje koloidní roztok nebo suspenzi nanočástic
v tekutině s karboxylátovými složkami. Na rozdíl od ochranných filmů vznikajících při použití
tradičních korozních inhibitorů, tyto fyzikálně nebo chemicky sorbované karboxyláty ve vrstvě
na povrchu částice nebrání přenosu tepla na rozhraní mezi povrchem částice a tekutinou.
Tradiční korozní inhibitory vytvářejí relativně tlusté ochranné vrstvy, které ochraňují kov proti

korozí. Ovšem těmito tepelně-izolačními vlastnostmi ochranné vrstvy je zmenšena účinnost výměny tepla na rozhraní kovového povrchu a tekutiny. Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že kovové nanočástice mohou být upraveny karboxyláty, čímž se získá stabilní chemisorbovaný film na kovovém povrchu nanočástic. Tato úprava byla zjištěna jako vhodná k vytvoření nanočástic s chemicky vázanou povrchovou ochrannou vrstvou odolnou proti korozí a rozpouštědlům. Kovové submikronové částice (nanočástice) upravené karboxyláty mohou být použity do dalších funkčních tekutin či maziv, jako jsou lubrikanty a vazelíny, pro zlepšení tepelně vodivostních vlastností těchto tekutin nebo maziv. Chemicky sorbovaná vrstva karboxylátů na částicích poskytuje korozní ochranu a zabezpečuje optimální charakteristiky pro přenos tepla na povrchu částice.

Jeden z aspektů tohoto vynálezu je spojený s přidavkem kovových nanočástic do teplotnosného média nebo do motorových chladicích kapalin, které obsahují karboxyláty obsahující jeden až šestnáct uhlíkových atomů, za účelem dalšího zlepšení teplo-přenosových charakteristik těchto tekutin pomocí zvýšené tepelné vodivosti a tepelné kapacity tekutin. Další aspekt tohoto vynálezu souvisí s přidavkem kovových nanočástic, například do teplotnosných médií nebo do motorových chladicích směsí. Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že karboxyláty obsažené v těchto tekutinách vzájemně reagují s kovovými povrchy nebo se zoxidovanými povrchy kovových nanočástic a vytvářejí stabilní fyzikálně nebo chemicky sorbovanou karboxylátovou ochrannou vrstvou. Tato molekulární vrstva zjevně ochraňuje nanočástici proti korozí. Na rozdíl od tradičních korozních inhibitorů, karboxylátová fyzikálně či chemicky sorbovaná vrstva na povrchu částice nezabraňuje přechodu tepla na povrch částice.

25 Příklady provedení vynálezu

Vynález bude blíže vysvětlen s pomocí konkrétního provedení, které vynález pouze ilustruje aniž by jej jakýmkoliv způsobem omezoval.

30 Příkladné provedení podle vynálezu bude uvedeno s pomocí přiložených obrázků.

Přehled obrázků na výkresech

35 Obrázek 1 znázorňuje vliv ochranných filmů vznikajících při použití obvykle používaných a karboxylátových korozních inhibitorů na teplotu zkušební vzorku za podmínek dynamického testu na přenos tepla;

na obrázku 2 je ilustrován obecný mechanismus inhibice koroze kovů pomocí karboxylových kyselin; a

na obrázku 3 je schematicky znázorněn diagram zobrazující nanočástice obsahující obvykle používané inhibitory a karboxylátové inhibitory.

45 V publikaci Maes a kol. (viz publikace *ASTM STP 1192, str. 11-24, 1993*) je popsána korozní ochrana dosahovaná při použití karboxylátových korozních inhibitorů v porovnání s obvykle používanými korozními inhibitory. Účinnost karboxylátových inhibitorů byla podle této publikace vyhodnocena pomocí korozních testů, při kterých byl sledován úbytek hmotnosti při statických a dynamických podmínkách. Tepelné vlastnosti ochranného filmu, tvořeného karboxylátovými korozními inhibitory na kovových površích, byly vyhodnocovány za dynamických podmínek a porovnány s tepelnými vlastnostmi ochranných filmů vznikajících při použití tradičně používaných korozních inhibitorů. Při provádění dynamického testu na přenos tepla, jak je popsán v *ASTM STP 1192, str. 11-24*, byla monitorována teplota kovových zkušebních vzorků. Při těchto testech byl zajištěn konstantní průvod tepla (2000 W).

Obrázek 1 zobrazuje střední úsek teplot při provádění testu zahřívání hliníkového testovacího vzorku, jak to bylo zaznamenáno pro dobře účinný běžně používaný inhibitor podle dosavadního stavu techniky a karboxylátový inhibitor podle předmětného vynálezu v chladicích roztocích. Na ose x je doba provádění testu a na ose y je teplota chladicího roztoku. Teplota kovu ve střední části v případě roztoku obsahujícího karboxylátové inhibitory zůstává přibližně konstantní okolo 170 °C, zatímco u běžných inhibitorů byly zjištěny mnohem vyšší teploty (bylo dosaženo 190 °C po 60 hodinách trvání pokusu). Vzhledem k tomu, že tepelné vlastnosti tekutin jsou přibližně stejné, je možno rozdíl teplot přisoudit vzniku ochranného filmu na rozhraní kov-tekutina. Předpokládá se, že vznik poměrně silné vrstvy u tradičně používaných inhibitorů tepelně izoluje kov a brání efektivnímu přenosu tepla. Za dynamických podmínek testu izolační vlastnosti ochranného filmu způsobují vzrůst teploty. V případě karboxylátových inhibitorů zůstává teplota přibližně stejná, což indikuje, že ochrana dosažená karboxyláty nebrání přechodu tepla na rozhraní kov-tekutina.

Hypotéza týkající se ochranného mechanismu karboxylátových inhibitorů byl popsán Dardenem a kol. (viz SAE dokument 900804, 1990). Karboxylové anionty vytvářejí komplex s kovem, i když je tento kov stále vázán do své pevné mřížky. Nevzniká žádná velká vrstva, spíše vrstva mikroskopické tloušťky na straně anody na povrchu kovu. Další charakterizace vrstev vznikajících účinkem karboxylátových inhibitorů byla publikována v práci Verpoorta a kol. (viz *Applied Spectroscopy*. Vol. 53, No 12, 1999, str. 1528-1534). Karboxylátové filmy vznikající při dynamických podmínkách přenosu tepla byly studovány v souvislosti s použitím rentgenové fotoelektronové spektrometrie (XPS) a Fourierovy transformace pro infračervenou spektrometrii (FT-IR).

Na základě této charakterizující studie a různých přehledů z literatury, je hlavní korozní ochranný mechanismus pro karboxylátové korozní inhibitory znázorněn na obrázku 2. Karboxyláty vytvářejí stabilní fyzikálně či chemicky sorbované karboxylátové ochranné vrstvy na povrchu kovů. Chemicky sorbovaná vrstva vzniká za situace, kdy je vzorek vystaven intenzivnímu přenosu tepla. XPS analýzy povrchu zkušebního vzorku vystaveného tepelnému přenosu jasně potvrzují přítomnost chemicky vázaných karboxylátů. I po oplachu rozpouštědly jako je methanol a aceton, byla stále zjištěna přítomnost karboxylátových vazeb.

Využití nanočástic pro tekutiny obsahující karboxylátové inhibitory.

Jedním z cílů tohoto vynálezu je poskytnout zlepšené teplo-přenosové charakteristiky pro teplotně nosná média, která obsahují karboxyláty, pomocí přísady submikronových částic (nanočástic) do těchto teplotně nosných médií.

Karboxyláty poskytují zlepšení teplo-přenosových vlastností v případě tekutin obsahujícím nanočástice.

Jak znázorňuje obrázek 1 pro hliníkový vzorek, karboxyláty reagují s kovovým povrchem a vzniká stabilní fyzikálně či chemicky sorbovaná karboxylátová ochranná vrstva. Tato molekulární vrstva byla zjištěna na nanočásticích, přičemž chrání tuto nanočástici před korozí. Na rozdíl od ochranných filmů, vzniklých při použití tradičně používaných korozních inhibitorů, karboxylátová fyzikálně nebo chemicky sorbovaná vrstva (obrázek 2) na povrchu částice nezabraňuje přenosu tepla na rozhraní mezi povrchem částice a tekutinou. Oproti tomu, tradičně používané korozní inhibitory vytvářejí relativně silné vrstvy, které chrání kov proti korozí. Ovšem v důsledku tepelné izolační vlastnosti tohoto ochranného filmu je účinnost přenosu tepla na rozhraní povrch kovu-tekutina zmenšena. Obrázek 3 poskytuje schematickou představu, jakým způsobem jsou kovové nanočástice chráněny metodou podle vynálezu. Na tomto obrázku je znázorněna vlevo nanočástice, uprostřed situace znázorňující běžnou objemnou ochrannou vrstvu podle dosavadního stavu techniky na rozhraní kov-tekutina (použití běžných inhibitorů),

a vpravo situace znázorňující tenkou fyzikálně nebo chemicky sorbovanou karboxylátovou vrstvu na rozhraní kov-tekutina (použití karboxylátových inhibitorů) v případě použití nanočástic v tekutině společně s karboxylátovými inhibitory. Z těchto výsledků je zřejmé, že při použití nanočástic s karboxylátovými inhibitory se dosáhne zmenšení této ochranné vrstvy a tím lepší teplopřenosové charakteristiky.

Karboxyláty stabilizují koloidní roztok nebo suspenzi nanočástic.

Vzhledem k micelární struktuře karboxylátů v roztoku a fyzikálně nebo chemicky sorbovaným karboxylátům na povrchu nanočástic (obrázek 2), bylo zjištěno, že karboxyláty stabilizují koloidní roztok nebo suspenzi nanočástic v tekutině. Tato skutečnost je výhodou oproti doposud užívaným systémům.

Karboxyláty mohou být použity pro úpravu nanočástic.

Dalším cílem tohoto vynálezu je úprava kovových nanočástic karboxyláty za účelem získat stabilní chemicky sorbovaný film na kovovém povrchu nanočástic. Tato úprava poskytuje nanočástice s chemicky vázaným, korozně a na rozpouštědla odolným ochranným povrchovým filmem, který nezabraňuje přenosu tepla.

Karboxyláty upravené nanočástice jsou využitelné u dalších technických tekutin nebo maziv.

Kovové submikronové částice (nanočástice) s chemicky nebo fyzikálně sorbovanou vrstvou karboxylátu je možno použít pro další funkční tekutiny nebo maziva, jako jsou lubrikanty a vazelíny, pro zlepšení tepelně vodivostních vlastností těchto tekutin nebo maziv. Chemicky sorbovaná vrstva karboxylátu na částici poskytuje korozní ochranu a zabezpečuje optimální charakteristiky pro přenos tepla na povrchu částice.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití kovových submikronových částic, neboli nanočástic, pro zlepšení teplo-přenosových charakteristik teplovýměnných médií nebo nemrznoucích chladicích směsí obsahujících karboxyláty.

2. Použití podle nároku 1, kde karboxyláty jsou odvozeny od jedné nebo více karboxylových kyselin obsahujících jeden až šestnáct uhlíkových atomů nebo solí těchto karboxylových kyselin.

3. Použití podle nároku 1, kde karboxyláty jsou odvozeny od jedné nebo více karboxylových kyselin obsahujících jeden až pět uhlíkových atomů v molekule nebo jejich solí, a jedné nebo více karboxylových kyselin obsahujících šest až šestnáct uhlíkových atomů v molekule nebo jejich solí.

4. Způsob zlepšení teplo-výměnné kapacity tekutin, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se do této tekutiny obsahující přinejmenším jednu karboxylovou kyselinu obsahující 1 až 16 atomů uhlíku nebo soli těchto karboxylových kyselin přidají nebo dispergují submikronové kovové částice, neboli nanočástice.

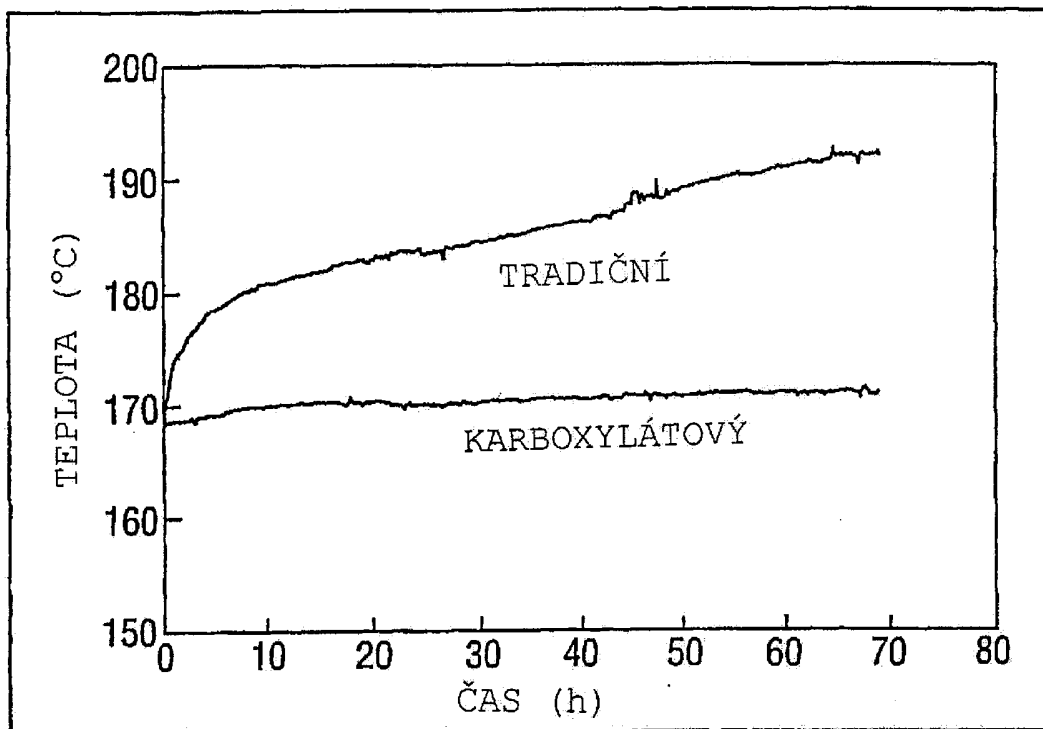
5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že uvedenou tekutinou je teplo-výměnná tekutina na bázi ve vodě rozpustného alkoholu snižující teplotu tuhnutí.

6. Způsob podle nároku 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že uvedenou tekutinou je hydraulická tekutina na bázi minerálního nebo syntetického oleje.
- 5 7. Teplovýměnná tekutina zvolená ze skupiny zahrnující vodu, ethylenglykol a motorový olej obsahující jednu nebo více karboxylových kyselin obsahujících 1 až 16 atomů uhlíku nebo jejich solí, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že tato tekutina dále obsahuje kovové submikronové částice, neboli nanočástice.

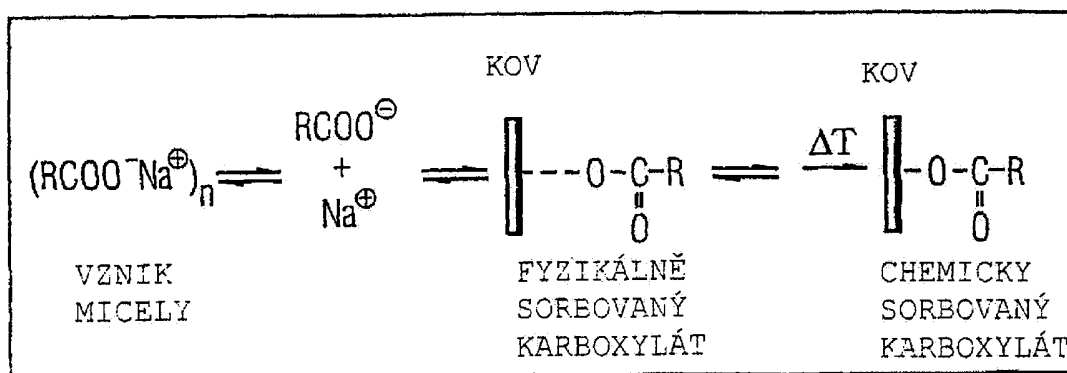
10

2 výkresy

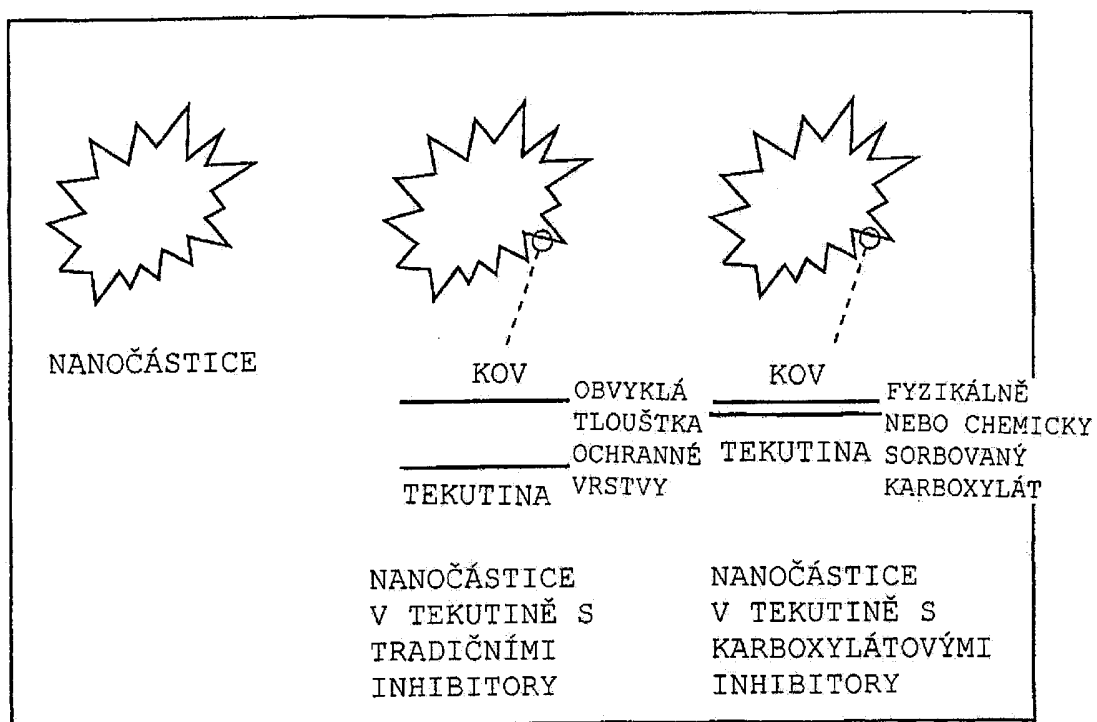
OBR. 1



OBR. 2



OBR. 3



Konec dokumentu