

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3941030号
(P3941030)

(45) 発行日 平成19年7月4日(2007.7.4)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int.C1.

F 1

C09K 5/08 (2006.01)
C09K 5/00 (2006.01)C09K 5/00
C09K 5/00 101

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-248210
 (22) 出願日 平成11年9月2日(1999.9.2)
 (65) 公開番号 特開2001-72967(P2001-72967A)
 (43) 公開日 平成13年3月21日(2001.3.21)
 審査請求日 平成15年8月27日(2003.8.27)

前置審査

(73) 特許権者 000106771
 シーシーアイ株式会社
 岐阜県関市新迫間12番地
 (73) 特許権者 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (74) 代理人 100083932
 弁理士 廣江 武典
 (72) 発明者 森 泰昭
 岐阜県関市新迫間12番地 シーシーアイ
 株式会社内
 (72) 発明者 堀 道弘
 岐阜県関市新迫間12番地 シーシーアイ
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低リン系冷却液組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

グリコール類を主成分とし、成分中にケイ酸塩、アミン塩、ホウ酸塩、亜硝酸塩、及びモリブデン酸塩を含有せず、

(A) 成分：炭素数6～12の脂肪族二塩基酸、またはそのアルカリ金属塩の中から選ばれた少なくとも1種を0.1～5.0重量%、

(B) 成分：アルキル安息香酸、またはそのアルカリ金属塩の中から選ばれた少なくとも1種を0.1～1.0重量%、

(C) 成分：ストロンチウム化合物の中から選ばれた少なくとも1種を0.001～0.1重量%、

(D) 成分：リン酸、またはそのアルカリ金属塩の中から選ばれた少なくとも1種を0.1～0.3重量%の割合で含有することを特徴とする低リン系冷却液組成物。

【請求項2】

トリアゾール類を0.05～1.0重量%の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載の低リン系冷却液組成物。

【請求項3】

チアゾール類を0.01～1.0重量%の範囲で含有することを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の低リン系冷却液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主として内燃機関等の冷却液に使用される低リン系冷却液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来より、エンジン等の内燃機関の冷却系統には、グリコール類を主成分とする冷却液組成物が適用されている。内燃機関の冷却系統は、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、鋼、黄銅、はんだ、銅などの金属が使用されており、これらの金属は、水あるいは空気との接触により腐食を生じることから、これら冷却系統における金属の腐食を防止するため、前記冷却液組成物中には、リン酸塩、アミン塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、亜硝酸塩といった腐食防止剤が添加されていた。

10

【0003】

中でもリン酸塩は、鉄、アルミニウム系の金属に対して優れた腐食防止性能を有することから、腐食防止剤の中でも特に重要な添加剤の一つとしてみなされていた。

【0004】

ところがリン酸塩は、希釈液中に含まれる硬水成分と反応して沈殿を生じ、これにより冷却液の腐食防止機能が低下してしまうという事態を引き起こしていた。

【0005】

本発明者らは、このきわめて有用な腐食防止剤であるリン酸塩の使用の可能性について鋭意研究し、リン酸塩を含んでいてその優れた効果を有し、しかもリン酸塩の持つ欠点が見事にカバーされた冷却液組成物を見い出し、ここに提案するに至ったのである。

20

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち請求項1記載の発明は、グリコール類を主成分とし、成分中にケイ酸塩、アミン塩、ホウ酸塩、亜硝酸塩、及びモリブデン酸塩を含有せず、

(A) 成分：炭素数6～12の脂肪族二塩基酸、またはそのアルカリ金属塩の中から選ばれた少なくとも1種を0.1～5.0重量%、

(B) 成分：アルキル安息香酸、またはそのアルカリ金属塩の中から選ばれた少なくとも1種を0.1～1.0重量%、

(C) 成分：ストロンチウム化合物の中から選ばれた少なくとも1種を0.001～0.1重量%、

30

(D) 成分：リン酸、またはそのアルカリ金属塩の中から選ばれた少なくとも1種を0.1～0.3重量%の割合で含有することを特徴とする低リン系冷却液組成物をその要旨とした。

【0007】(削除)

【0008】

請求項2記載の発明は、トリアゾール類を0.05～1.0重量%の範囲で含有することを特徴とする低リン系冷却液組成物をその要旨とした。

【0009】

請求項3記載の発明は、チアゾール類を0.01～1.0重量%の範囲で含有することを特徴とする低リン系冷却液組成物をその要旨とした。

40

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の低リン系冷却液組成物（以下、単に組成物という）について詳細に説明する。本発明の組成物はグリコール類を主成分とするものである。グリコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等が挙げられ、その中でも特にエチレングリコール、或いはプロピレングリコールが望ましい。

【0011】

この組成物は、成分中に以下の(A)～(D)の各成分を含有している。(A)成分は、炭素数6～12の脂肪族二塩基酸、またはそのアルカリ金属塩の中から選ばれた少なく

50

とも 1 種であり、炭素数 6 ~ 12 の脂肪族二塩基酸としては、例えばスペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸などがあり、これらの 1 種もしくは 2 種以上の混合物が挙げられる。中でもセバシン酸 (SA) が好適である。またこの脂肪族二塩基酸は、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩の形態で使用することもできる。(A) 成分は、後述する (B) 成分及び (D) 成分とともに、金属、特に鉄、アルミニウム系の金属の腐食を防止する。この (A) 成分の含有量は、0.1 ~ 5.0 重量% である。(A) 成分の含有量が前記範囲外の場合、十分な金属の腐食防止性能を得ることができなかったり、不経済になったりするからである。

【0012】

(B) 成分は、アルキル安息香酸、またはそのアルカリ金属塩の中から選ばれた少なくとも 1 種であり、アルキル安息香酸としては、p-tert ブチル安息香酸や p-メチル安息香酸など、R-C₆H₄-COOH (R は C₁ ~ C₅ のアルキル基) の構造を有するものであり、これらの中から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上の混合物が挙げられる。またこのアルキル安息香酸は、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩の形態で使用することもできる。(B) 成分は、前記 (A) 成分及び後述する (D) 成分とともに、鉄、アルミニウム系の金属の腐食を防止する。この (B) 成分の含有量は、0.1 ~ 10 重量% である。(B) 成分の含有量が前記範囲外の場合、十分な金属の腐食防止性能を得ることができなかったり、不経済になったりするからである。

【0013】

(C) 成分は、ストロンチウム化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種であり、ストロンチウム化合物としては、例えば酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、弗化ストロンチウム、ヨウ化ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、タンゲステン酸ストロンチウム、燐酸ストロンチウム、燐酸二水素ストロンチウム、蟻酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、プロピオン酸ストロンチウム、酪酸ストロンチウム、吉草酸ストロンチウム、ラウリン酸ストロンチウム、ステアリン酸ストロンチウム、オレイン酸ストロンチウム、グルタミン酸ストロンチウム、乳酸ストロンチウム、コハク酸ストロンチウム、リンゴ酸ストロンチウム、酒石酸ストロンチウム、マレイン酸ストロンチウム、クエン酸ストロンチウム、蔴酸ストロンチウム、マロン酸ストロンチウム、セバシン酸ストロンチウム、安息香酸ストロンチウム、フタル酸ストロンチウム、サリチル酸ストロンチウム、マンデル酸ストロンチウムなどがあり、これらの 1 種もしくは 2 種以上の混合物が挙げられる。(C) 成分は、後述する (D) 成分と共にアルミニウムの伝熱面腐食を防止する。この (C) 成分の含有量は、0.001 ~ 0.1 重量% である。(C) 成分の含有量が前記範囲外の場合、アルミニウムの伝熱面腐食を十分に防止することができなかったり、不経済になったりするからである。

【0014】

(D) 成分は、リン酸、またはそのアルカリ金属塩の中から選ばれた少なくとも 1 種であり、前記 (A) 成分及び (B) 成分とともに鉄、アルミニウム系の金属の腐食を防止する。また (D) 成分は、アルミニウム系金属の黒変を防止する。さらに (D) 成分は、(C) 成分と共にアルミニウムの伝熱面腐食を防止する。この (D) 成分の含有量は 0.1 ~ 0.3 重量% である。(D) 成分の含有量が前記範囲よりも少ない場合、前述の効果が十分に発揮されない恐れがあり、(D) 成分の含有量が前記範囲よりも多い場合には、前述の冷却液中の硬水成分との反応による腐食防止機能の低下といった不具合を引き起こす恐れがあるからである。

【0015】

またこの組成物は、成分中にケイ酸塩、アミン塩、ホウ酸塩、亜硝酸塩、及びモリブデン酸塩を含有しない形態を採っている。このような形態としたときのメリットは以下のとおりである。すなわちアミン塩及び亜硝酸塩を含有していると、これらが反応してニトロソアミンを生成し易いのであるが、その恐れがなくなる。またケイ酸塩は、冷却液中での安定性に劣り、熱や pH が変化した場合や他の塩類が共存する場合には、容易にゲル化し

10

20

30

40

50

てしまい、腐食防止機能が低下するという不具合があるが、そのような不具合が生じない。ホウ酸塩は、アルミニウムやその合金を腐食させる傾向があり、亜硝酸塩は消耗が速く、その分腐食防止機能も速く低下してしまうという欠点があるが、それらを含まないことから、そのような不具合も生じることもない。さらにモリブデン酸塩は、冷却液が酸化劣化し易くなるという問題があるが、モリブデン酸塩を含有しない形態とした場合、そのような問題を生じることはない。

【0016】

またこの組成物には、0.05～1.0重量%の範囲でトリアゾール類を含ませることができる。このトリアゾール類としては、トリルトリアゾールやベンゾトリアゾールなどが挙げられる。トリアゾール類は、金属、特に銅に対して優れた腐食防止機能を有しており、そのような腐食防止機能を組成物中において十分に発揮するため、0.05～1.0重量%の範囲で含まれるのが望ましい。

10

【0017】

またこの組成物には、0.01～1.0重量%の範囲でチアゾール類を含ませることができる。このチアゾール類としては、メルカプトベンゾチアゾールなどが挙げられる。チアゾール類は、前記トリアゾール類と同じく金属、特に銅に対して優れた腐食防止機能を有しており、そのような腐食防止機能を組成物中において十分に発揮するため、0.01～1.0重量%の範囲で含まれるのが望ましい。

【0018】

なお、本発明の組成物には、前記の成分以外に例えば消泡剤、着色剤等を含有させても良いし、他の従来公知の腐食防止剤である、タンゲステン酸塩、硫酸塩、硝酸塩及び安息香酸塩などを使用しても良い。

20

【0019】

【実施例】

以下に本発明の組成物をさらに詳しく説明する。下記表1には、本発明の好ましい実施例を示すとともに、比較として(A)成分と(B)成分が含まれず、これらに代えて安息香酸を含んでいる例を比較例1とし、(D)成分及び(C)成分を含まない例を比較例2とし、(C)成分のみを含まない例を比較例3としてそれぞれ示した。

【0020】

【表1】

30

表1

成 分	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
リン酸	0. 2	0. 2	—	0. 2
セバシン酸	2. 0	—	2. 0	2. 0
p-tertブチル 安息香酸	2. 0	—	2. 0	2. 0
安息香酸	—	4. 0	—	—
硝酸ストロンチウム	0. 01	0. 01	—	—
トリルトリアゾール	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
2-メチルプロパンツ*	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
ジアゾールリード				
水酸化カリウム	1. 93	2. 01	1. 99	1. 93
エチレンジリコール	残部	残部	残部	残部
pH値 (30%)	7. 8	7. 8	7. 8	7. 8

上記実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 の各サンプルについて、硬水による金属腐食試験を行った。またアルミニウムの黒変防止性についても同時に評価した。その結果を表 2 に示す。尚、金属腐食試験は、J I S K 2234 7. 8 の規定に基づいて行い、この試験に供する金属には、アルミニウム鑄物、鑄鉄、鋼、黄銅、はんだ、銅の各試験片を使用した。また試験に供する各サンプルは、イオン交換水に塩化カルシウムを加えて全硬度が 800 ppm となるようにした調整した調合水を用いて希釈した。

【0021】

【表 2】

10

20

30

表2

金 属	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
試験片の質量変化量/ cm ²	アルミニウム鋳物	-0.09	-0.43	-0.12
	鋳鉄	-0.08	0.00	+0.01
	銅	-0.03	-0.02	0.00
	黄銅	-0.05	-0.07	-0.09
	はんだ	-0.07	-0.04	-0.06
	銅	+0.02	-0.00	-0.05
試験片の外観	腐食	異状なし	アルミニウム鋳物に 局部腐食	異状なし
	変色	変色なし	変色なし	アルミニウム鋳物に 黒変

10

20

30

次に、上記実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 の各サンプルについて、循環金属腐食試験を行った。またアルミニウムの黒変防止性についても同時に評価した。その結果を表 3 に示す。尚、金属腐食試験は、J I S K 2234 7.8 の規定に基づいて行った。

【0022】

【表3】

金 属		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
試験片の質量変化 mg/cm ²	アルミニウム	+0.02	+0.03	-0.33	-
	鋳鉄	+0.01	0.00	-0.05	-
	鋼	0.00	0.00	-0.02	-
	黄銅	-0.02	-0.03	-0.03	-
	はんだ	-0.03	-0.05	-0.05	-
	銅	+0.01	-0.02	-0.01	-
試験片の外観	腐食	異状なし	異状なし	アルミニウムに 肌荒れ	-
	変色	変色なし	変色なし	アルミニウムに 黒変	-

10

20

30

次に、上記実施例 1 並びに比較例 1 ~ 3 の各サンプルについて、アルミニウムの伝熱面試験を行った。またアルミニウムの黒変防止性についても同時に評価した。その結果を表 4 に示す。尚、試験は、JIS K 2234 7.10 の規定に基づいて行った。

【0023】

【表 4】

金 属		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
質量変化 mg/cm ²		-0.1	-0.1	-0.1	-0.3
試験片の外観	腐食	異状なし	異状なし	異状なし	異状なし
	変色	変色なし	変色なし	黒変	黒変

40

表 2 ~ 表 4 から、(A) 成分と (B) 成分が含まれず、これらに代えて安息香酸を含んでいる比較例 1 に係る組成物が、硬水成分の存在下で腐食防止機能が低下して、アルミニウムに金属腐食が生じ、(D) 成分及び (C) 成分を含まない例を比較例 2 に係る組成物が、アルミニウムに黒変を生じ、(C) 成分のみを含まない比較例 3 に係る組成物が、アルミニウムの伝熱面における金属の腐食が生じているのに対し、実施例に係る組成物にあっては、硬水成分の存在下でも腐食防止機能が低下せずに優れた金属腐食防止性を有していること、アルミニウムの黒変を引き起こさないこと、さらにはアルミニウムの伝熱面に

50

おける金属腐食防止性に優れることが確認された。

【0024】

【発明の効果】

本発明の組成物は、(A)成分を0.1～5.0重量%、(B)成分を0.1～1.0重量%、(C)成分を0.001～0.1重量%、(D)成分を0.1～0.3重量%の割合で含有することから、金属、特に鉄、アルミニウム系金属に対し優れた腐食防止性を有している。

【0025】

またこの組成物は、(D)成分の含有量が0.1～0.3重量%となっていて、一般的の使用量の約1/5と少なく、しかも冷却液中の(D)成分は、使用中に金属表面に防錆被膜として吸着されるので、その使用期間を終えた冷却液中の(D)成分濃度は極めて小さい。このため、仮に誤って河川等に流入しても富栄養化を引き起こし難い。またこの組成物にあっては、(D)成分の含有量が少ないので、希釀時に硬水成分と反応して腐食防止機能が低下することもない。

10

【0026】

またこの組成物は、(D)成分を含有しているので、アルミニウムの黒変を引き起こさない。さらにはこの組成物は、(D)成分とともに(C)成分も含有しているので、アルミニウムの伝熱面における金属腐食防止性に優れると言った効果を奏する。

【0027】

またこの組成物は、成分中にケイ酸塩、アミン塩、ホウ酸塩、亜硝酸塩、及びモリブデン酸塩を含有しないので、以下の効果を奏する。アミン塩及び亜硝酸塩を含有していると、これらが反応してニトロソアミンの生成し易いのであるが、その恐れがなくなる。またケイ酸塩は、冷却液中での安定性に劣り、熱やpHが変化した場合や他の塩類が共存する場合には、容易にゲル化してしまい、腐食防止機能が低下するという不具合があるが、そのような不具合が生じない。ホウ酸塩は、アルミニウムやその合金を腐食させる傾向があり、亜硝酸塩は消耗が速く、その分腐食防止機能も速く低下してしまうという欠点があるが、それらを含まないことから、そのような不具合も生じることもない。さらにモリブデン酸塩は、冷却液が酸化劣化し易くなるという問題があるが、モリブデン酸塩を含有しない形態とした場合、そのような問題を生じることはない。

20

フロントページの続き

(72)発明者 大澤 充
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
(72)発明者 長島 隆
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 滝口 尚良

(56)参考文献 特開平08-020763(JP,A)
特開平02-292386(JP,A)
特開平10-046134(JP,A)
特開平08-085782(JP,A)
特開平08-113771(JP,A)
特開平09-263752(JP,A)
特開昭61-021176(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 5/08

C09K 5/00