

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 3월 28일 (28.03.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/042837 A1

- (51) 국제특허분류:
C09K 5/20 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/000753
- (22) 국제출원일: 2012년 1월 31일 (31.01.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0096239 2011년 9월 23일 (23.09.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **극동 제연공업 주식회사 (KUKDONG JEYEN COMPANY LIMITED)** [KR/KR]; 451-822 경기도 평택시 포승읍 원정리 1173-4, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **하영주 (HA, Young Joo)** [KR/KR]; 611-070 부산광역시 연제구 거제동 917 번지 대우아파트 105 동 1102 호, Busan (KR). **조창열 (JO, Chang Yeol)** [KR/KR]; 604-050 부산광역시 사하구 다대동 1552 대우아파트 103 동 1902 호, Busan (KR). **최동열 (CHOL, Dong Yeol)** [KR/KR]; 450-744 경

기도 평택시 세교동 부영 2 차아파트 307 동 1006 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **양부현 (YANG, Boo-Hyun)**; 151-832 서울특별시 관악구 인현동 1659-2 청동빌딩 301 호, Seoul (KR).

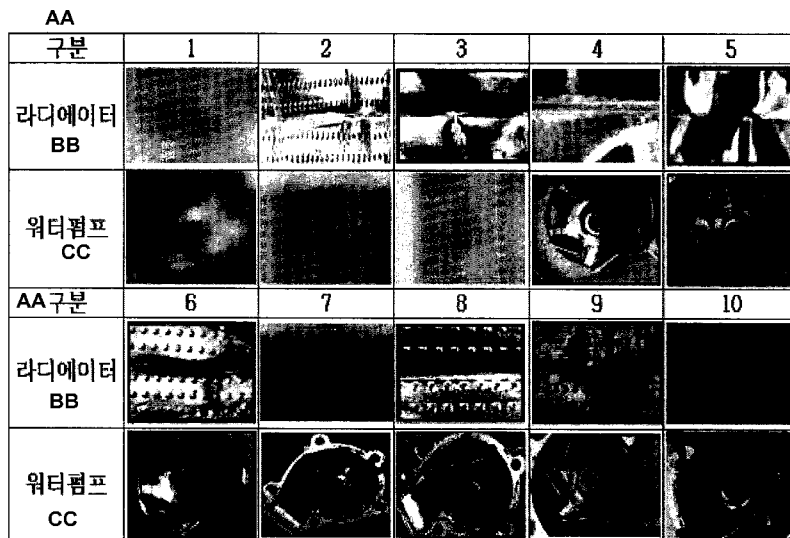
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: COMPOSITION HAVING ENHANCED CORROSION RESISTANCE AND PH BUFFERING PROPERTY FOR ANTI-FREEZE LIQUID OR COOLANT

(54) 발명의 명칭 : 방식성 및 pH 완충성이 향상된 부동액 또는 냉각액 조성물



AA ... Type
BB ... Radiator
CC ... Water pump

(57) Abstract: The present invention relates to a composition for an antifreeze liquid or a coolant. The present invention provides the composition for the antifreeze liquid or the coolant comprising: (a) a cyclo hexane dicarboxylic acid; (b) an azole- or thiazole-based inhibitor; and (c) a metal from an element of group 2, group 5, group 6, or group 7. Generally, phosphate and silicate, which are organic additives that are added to a carboxylic acid, an anti-corrosion agent, are quickly exhausted and are not very stable, thereby leading to blockage and corrosion due to scale and overheating due to blocking a core of a radiator, and do not provide long-term corrosion resistance with respect to parts made from aluminum and iron. However, the composition according to the present invention has increased corrosion resistance at a lower density by not containing organic additives, and has a better pH buffering property due to enhanced thermal oxidation stability at a high temperature. Even after a long-term operation for over 200000 km, the composition according to the present invention maintains a metal corrosion resistance capability,

the appearance of a water pump impeller and the inside of a radiator tube comprising aluminum remains decent, and the composition has a superior corrosion resistance effect with respect to internal metal parts even after an operational test, thereby allowing use of the composition for the antifreeze liquid or the coolant having a long life.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2013/042837 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 부동액 또는 냉각액 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 사이클로 헥산 디카복실산(cyclo hexane dicarboxylic acid); (b) 아졸(Azole) 또는 티아졸(Thiazole)계 억제제; 및 (c) 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소의 금속을 포함하는 부동액 또는 냉각액 조성물을 제공한다. 일반적으로 방식제인 카복실산에 첨가되는 유기물 첨가제인 인산염과 규산염은 고갈 속도가 빠르고 안정성이 좋지 않아 오히려 스케일로 인한 막힘 현상 및 부식현상 및 라디에이터 코어를 막음으로 인한 오버히트 현상을 일으킬 수 있으며, 알루미늄과 철 재료의 부품에 대해 장기간 방식 어렵지만, 본 발명의 조성물은 유기물 첨가제를 포함하지 않아 저농도에서 방식성을 높이고, 고온에서의 열산화 안정성이 향상되어 pH 완충성을 높였다. 본 발명의 조성물은 20 만 km 이상 장기간 운행한 후에도 금속부식 방지성능이 유지되고, 워터펌프 임펠러 및 알루미늄으로 이루어진 라디에이터 튜브 내의 외관 모두 양호하여 장기간의 실차 주행에서도 내부 금속 부품에 대한 부식 방지 효과가 뛰어나 장수명 부동액 또는 냉각액 조성물 이용할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

방식성 및 pH 완충성이 향상된 부동액 또는 냉각액 조성물

5

【기술분야】

본 발명은 (a) 사이클로 헥산 디카복실산(cyclo hexane dicarboxylic acid); (b) 아졸(Azole) 또는 티아졸(Thiazole)계 억제제; 및 (c) 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소의 금속을 포함하는 부동액 또는 냉각액 조성물에
10 관한 것이다.

【배경기술】

일반적으로 부동액 또는 냉각액 조성물로서 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜을 주재로 하여 알루미늄과 철계 부품의 부식을 방지하기
15 위하여 카복실산 형태의 첨가제와 유기물을 주성분으로 하여 조성물을 구성하고 있다. 이러한 알루미늄과 철계 부품의 부식의 방지제로 지방족 다염기산형 계면활성제(일본공개특허 제 2002-38137 호), C₁₀-C₂₀의 알킬기를 가진 디카복실산 또는 트리카복실산(일본공개특허 제 2000-219981 호), 플라본 유도체(일본공개특허 제 2001-98258 호), 폴리말레인산,
20 폴리아크릴산 또는 그 단위체의 공중합체(일본공개특허 제 2001-279235 호) 또는 리튬화합물(일본공개특허 평 제 9-263976 호) 등이 보고되고 있다.

한편, 카복실산과 유기물 첨가제의 조합만으로는 30% 농도 이하의 저농도에서 장기간 방식내구성을 가질 수 없으므로 추가적으로 인산염이나 규산염사용(미국특허 제 4,873,011 호, 제 5,422,026 호, 제 4,598,205 호, 제 4,657,689 호, 제 4,647,392 호, 제 5,064,552 호) 첨가제를 보완제로 사용하고 있으나, 인산염과 규산염 첨가제는 고갈속도가 빠르고 안정성이 나쁜 단점을 가지고 있다. 인산염 첨가제는 부동액 또는 냉각액 회석수에 함유된 칼슘 및 마그네슘 이온이 존재할 경우 이 이온들과 서로 반응하여 물에 용해되지 않는 인산칼슘 및 인산마그네슘을 형성하여 스케일로 인한
30 막힘 현상 및 부식현상을 일으킬 수 있으며 알루미늄과 철 재질의 부품에 대해 장기간 방식을 어렵게 하는 원인이 되기도 한다. 규산염은 안정성이

떨어져 쉽게 젤화되거나 SiO_2 의 연마성 입자를 생성하여 방식성을 잃고 워터펌프의 메카니컬 셀의 마모를 촉진하여 누액을 일으키거나 침전으로 인해 라디에이터 코어를 막아 오버히트 현상을 일으키는 문제점이 있다.

5 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

10 【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

 본 발명자들은 저농도에서 방식성이 우수하고, 고온에서 pH 완충성이 우수한 부동액 또는 냉각액을 개발하고자 예의 연구 노력하였다. 구체적으로는 인산염과 규산염을 사용하지 않고도 저농도에서 방식성이
15 급격히 떨어지는 문제점을 해결하고자 노력하였고, 고온에서 장기간 열산화에 의한 급격한 pH 감소를 방지하고자 노력하였다. 그 결과 본 발명자들은 사이클로 헥산 디카복실산, 아졸(Azole) 또는 티아졸(Thiazole)계 억제제 및 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소의 금속을 포함하는 조성물을 사용하는 경우 방식성 및 pH 완충성에 탁월한 효과를
20 나타내는 것을 규명함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

 따라서 본 발명의 목적은 부동액 또는 냉각액 조성물 제공하는 데 있다.

25 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

【과제 해결 수단】

 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 (a) 사이클로 헥산
30 디카복실산(cyclo hexane dicarboxylic acid); (b) 아졸(Azole) 또는

티아졸(Thiazole)계 억제제; 및 (c) 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소의 금속을 포함하는 부동액 또는 냉각액 조성물을 제공한다.

본 발명자들은 저농도에서 방식성이 우수하고, 고온에서 pH 완충성이
 5 우수한 부동액 또는 냉각액을 개발하고자 예의 연구 노력하였다.
 구체적으로는 인산염과 규산염을 사용하지 않고도 저농도에서 방식성이
 급격히 떨어지는 문제점을 해결하고자 노력하였고, 고온에서 장기간
 열산화에 의한 급격한 pH 감소를 방지하고자 노력하였다. 그 결과 본
 발명자들은 사이클로 헥산 디카복실산, 아졸(Azole) 또는
 10 티아졸(Thiazole)계 억제제 및 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소의 금속을
 포함하는 조성물을 사용하는 경우 방식성 및 pH 완충성에 탁월한 효과를
 나타내는 것을 규명하였다.

본 발명의 조성물은 (a) 사이클로 헥산 디카복실산; (b) 아졸 또는
 티아졸계 억제제; 및 (c) 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소의 금속을
 15 포함한다. 상기 성분들의 함량은 특별하게 제한되지 않으며, 바람직하게는
 사이클로 헥산 디카복실산 100 중량부에 대하여 아졸 또는 티아졸계 억제제
 5-50 중량부 및 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소의 금속 0.5-5 중량부를
 포함한다.

본 발명의 조성물은 통상적으로 동결방지제로 사용되는 글리콜류를
 20 포함한다. 글리콜류를 포함하는 본 발명의 조성물에서 성분들의 함량은,
 바람직하게는 글리콜류 70-98 중량%(보다 바람직하게는, 85-98 중량%),
 사이클로 헥산 디카복실산 0.1-20 중량%(보다 바람직하게는, 0.1-14.0
 중량%), 아졸 또는 티아졸계 억제제 0.01-10 중량%(보다 바람직하게는,
 0.01-1.0 중량%) 및 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소의 금속 0.001-0.6
 25 중량%을 포함한다.

본 발명의 조성물에 동결방지제로 사용되는 글리콜류는 엔진 및
 냉각장치의 동결 및 동파를 방지하는 역할을 하며, 에틸렌글리콜,
 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 글리세린,
 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1, 3-부틸렌글리콜 및
 30 헥실렌글리콜로 구성된 군으로부터 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을
 사용한다. 상기 글리콜류의 사용 범위는 바람직하게는 70-98 중량%이고,

보다 바람직하게는 85-98 중량% 이다. 상기 글리콜류의 함량이 70 중량% 미만인 경우에는 겨울철 영하의 기온에서 엔진 및 냉각장치의 동결 및 동파의 현상을 일으킬 수 있으며, 여름철 높은 외기의 온도에서는 엔진에서 냉각수의 끓어 넘치는 현상이 발생할 수 있다. 또한 98 중량%를 초과할 때는 부식방지제의 함량 부족으로 장기간 부식방지 역할을 하기 어려워 질 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물에 알루미늄과 철계 재질의 부식방지제로 사용하는 사이클로 헥산 디카복실산은 냉각 시스템 내의 각종 금속 부품류를 부식으로부터 장기간 보호하는 역할을 하며, 1,4-사이클로 헥산 디카복실산, 1,3-사이클로 헥산 디카복실산 및 1,2-사이클로 헥산 디카복실산으로 구성된 군으로부터 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 사용한다. 본 발명의 조성물에 포함되는 상기 사이클로 헥산 디카복실산의 사용 범위는 바람직하게는 0.1-20 중량% 이고, 보다 바람직하게는 0.1-14.0 중량%이다. 상기 사이클로 헥산 디카복실산의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우에는 사용 함량이 적어 알루미늄과 철계 재질 등의 부품에 대해 충분한 방식효과를 기대할 수가 없으며, 20 중량%를 초과한 경우에는 과량 사용으로 인하여 액의 안정성이 떨어지고 용해시간의 과다 소요와 경제성이 떨어질 수가 있다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물에 동과 황동 등의 재질에 대한 부식방지제로 사용하는 아졸(Azole) 또는 티아졸(Thiazole)계 억제제는 냉각시스템 내의 구리 합금재질에 대한 부식방지 역할을 하며 토릴트리아졸, 벤조트리아졸, 4-페닐-1,2,3-트리아졸, 2-나프토티리아졸, 4-니트로벤조트리아졸 및 2-메르캅토벤조티아졸로 구성된 군으로부터 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물이 선택되며, 보다 바람직하게는 토릴트리아졸 또는 벤조트리아졸로 구성된 군으로부터 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물이 선택된다. 본 발명의 조성물에 포함되는 상기 아졸 또는 티아졸계 억제제의 사용 범위는 바람직하게는 0.01-10.0 중량%이며, 보다 바람직하게는 0.01-1.0 중량%이다. 상기 아졸 또는 티아졸계 억제제의 함량이 0.01 중량% 미만인 경우에는 동 및 황동 재질의 부품에 대한 부식방지 역할을 할 수 없으며, 10.0 중량% 초과한 경우에는 경제성이 떨어지며 철계 재질에 대한 부식을 일으킬 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 저농도에서 방식성을 높이기 위해 사용된 원소는 무기원소 이온으로 사이클로 헥산 디카복실산과 병행하여 사용 시 상승효과가 나타난다. 무기원소 이온은 바람직하게는 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소이고, 보다 바람직하게는 바륨, 스트론튬, 마그네슘, 바나듐, 니오븀, 몰리브덴, 크롬 및 망간이고, 보다 더 바람직하게는 2 족 원소인 바륨, 스트론튬, 마그네슘; 및 7 족 원소인 망간이고, 가장 바람직하게는 바륨, 스트론튬 및 망간이다. 바람직한 사용 범위는 0.001-0.6 중량% 이며, 0.001 중량% 미만인 경우에는 사용함량이 적어 충분한 방식효과를 기대할 수 없으며, 0.6 중량%를 초과한 경우에는 액의 안정성이 떨어지고 철계 재질과 땀납 재질에 대한 부식을 일으켜 장기간의 부식방지에 역효과를 줄 수 있다.

본 발명의 조성물이 고온에서 우수한 pH 완충성을 갖게 하기 위하여 pH 범위를 7-9 의 범위로 조절하기 위하여 이용되는 알칼리 금속 수산화물은 수산화칼륨 또는 수산화나트륨이고, 보다 바람직하게는 수산화칼륨이다. 상술한 알칼리금속 수산화물은 조성물 전체 중량에 대하여 0.5-4.5 중량%로 포함되고, 보다 바람직하게는 1.0-4.0 중량%, 가장 바람직하게는 1.5-3.5 중량%이다. 상술한 조성 성분 외에 소포제, 염료 및 이온교환수를 추가적으로 첨가하여 제조할 수 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 가장 큰 특징은 본 발명의 부동액 또는 냉각액 조성물에 포함된 사이클로 헥산 디카복실산, 아졸(Azole) 또는 티아졸(Thiazole)계 억제제 및 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소들이, 저농도에서 방식성이 급격히 떨어지는 문제점을 해결하고 고온에서 장기간 열산화에 의한 급격한 pH 감소를 방지한 것이다.

【효과】

본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:

(a) 본 발명은 사이클로 헥산 디카복실산, 아졸(Azole) 또는 티아졸(Thiazole)계 억제제 및 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소의 금속을 포함하는 부동액 또는 냉각액 조성물을 제공한다.

(b) 일반적으로 방식제인 카복실산에 첨가되는 유기물 첨가제인 인산염과 규산염은 고갈속도가 빠르고 안정성이 좋지 않아 오히려 스케일로 인한 막힘 현상 및 부식현상 및 라디에이터 코어를 막음으로 인한 오버히트 현상을 일으킬 수 있으며, 알루미늄과 철 재질의 부품에 대해 장기간 방식
 5 어렵지만, 본 발명의 조성물은 유기물 첨가제를 포함하지 않고 무기원소 이온을 사용함으로써 저농도에서 방식성을 높이고, 고온에서의 열산화 안정성이 향상되어 pH 완충성을 높였다.

(c) 본 발명의 조성물은 20 만 km 이상 장기간 운행한 후에도 금속부식 방지성능이 유지되고, 워터펌프 임펠러 및 알루미늄으로 이루어진
 10 라디에이터 튜브 내의 외관 모두 양호하여 장기간의 실차 주행에서도 내부 금속 부품에 대한 부식 방지 효과가 뛰어나 장수명 부동액 또는 냉각액 조성물 이용할 있다.

【도면의 간단한 설명】

15 도 1 은 시험차량 10 대에서 실시예 5 를 20 만 km 실차 주행 시험 후 내부부품 외관 사진 보여주는 이미지이다.

【발명의 실시를 위한 구체적인 내용】

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

실시예

25 본 명세서 전체에 걸쳐, 특정 물질의 농도를 나타내기 위하여 사용되는 “% “는 별도의 언급이 없는 경우, 고체/고체는 (중량/중량) %, 고체/액체는 (중량/부피) %, 그리고 액체/액체는 (부피/부피) %이다.

제조예 1. 실시예 1 내지 5의 부동액, 냉각액의 제조

30 본 발명자들은 부동액, 냉각액 제조를 위해 주성분으로는 글리콜(예컨대, 에틸렌글리콜)을 90-95 중량% 사용하였다. 알루미늄과 철계 재질 등

의 부식방지제로 사이클로 헥산 디카복실산(cyclo hexane dicarboxylic acid)은 1.0-5.0 중량% 사용하였고, 동 및 황동 재질의 부식방지제로 아졸(Azole) 또는 티아졸(Thiazole) 0.1-0.5 중량% 사용하였다. 본 발명에서 주요한 특징으로 저농도에서 부동액 또는 냉각액의 방식성을 높이기 위해 사이클로 헥산 디카복실산과 병행하여 무기원소 이온을 0.02-0.04 중량%[스트론튬(도쿄 케미칼 인더스트리, 일본), 망간(바스프, 독일), 바륨(시그마-알드리치, 캐나다)] 사용하였다. 또한 pH 완충성을 갖게 하기 위하여 수산화칼륨 을 0.5-4.0 중량% 사용하였다. 본 발명의 실시예 및 비교예의 구체적인 조성물은 다음 표 1 에 기재된 성분의 함량을 저울로 칭량하여 에틸렌글리콜을 용기에 넣고 용액의 온도가 40-60℃가 되도록 가열하여 균일한 용액이 될 때 까지 교반하여 제조하였다:

【표 1】

본 발명의 실시예 및 비교예 조성물

조성(중량%)	실시예					비교예				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
에틸렌글리콜	91.77	91.09	90.48	90.67	92.76	91.7	93.7	91.0	92.9	92.8
2-에틸헥산산	2.0	-	2.5	-	-	3.0	-	2.5	-	-
벤조산나트륨	-	3.5	-	3.0	-	-	3.5	-	4.8	-
세바식산	2.0	1.0	-	1.2	-	2.0	1.0	1.8	1.2	-
데칸디카복실산	-	0.5	1.2	-	-	-	0.5	1.2	-	-
사이클로헥산디카복실산	1.0	1.8	2.2	1.8	4.2	-	-	-	-	4.2
톨릴트리아졸	0.3	0.2	0.3	0.4	-	0.3	0.2	0.3	0.4	-
벤조트리아졸	0.1	0.2	-	-	0.3	0.1	0.2	-	-	0.3
2-메르캅토벤조티아졸	-	-	0.1	-	0.1	-	-	0.1	-	0.1
수산화칼륨	2.8	1.7	3.2	2.9	2.6	2.9	0.9	3.1	0.7	2.6
스트론튬	0.03	-	-	-	0.04	-	-	-	-	-
바륨	-	0.04	-	0.03	-	-	-	-	-	-
망간	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-

시험예 1. 금속 부식성 시험

금속 부식성 시험은 KS M2142 금속 부식성 시험에 규정된 조합수(증류수 1 ℓ에 무수황산나트륨 148 mg, 염화나트륨 165 mg 및 탄산수소나트륨 138 mg을 용해한 용액)를 사용하여 실시예 및 비교예 조성물의 농도를 각각 30%와 20%가 되도록 혼합한 용액 750 ml와 금속시험편 1 세트를 톨 비이커에 넣고 온도계, 통기관 및 냉각관을 가열장치 위에 부착시킨 다음 건조공기를 매 분당 100 ± 10 ml의 유량으로 액 중에 흘려보내면서 부동액의 온도 $98 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 336 시간 및 672 시간 금속 부식성을 평가하였다. 시험 종료 후 시험편을 산세척하여 무게변화를 0.1 mg 까지 측정하여 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다:

【표 2】

금속 부식성 시험결과

시험항목		규격	실시예					비교예				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
시험편의 무게변화 (mg/cm ²) 30%, 98℃ 및 336 시간	알루미늄	± 0.30	-0.07	-0.04	-0.06	-0.06	-0.04	-0.09	-0.06	-0.07	-0.07	-0.06
	주철	± 0.15	+0.01	-0.03	+0.02	-0.01	-0.04	-0.01	+0.03	-0.02	+0.02	-0.05
	강	± 0.15	-0.01	-0.02	-0.01	+0.01	-0.03	-0.01	-0.01	+0.01	-0.01	-0.02
	황동	± 0.15	+0.02	-0.02	+0.03	-0.02	-0.05	-0.02	-0.02	+0.02	-0.03	-0.05
	뿔납	± 0.30	-0.09	-0.07	-0.07	-0.08	-0.06	-0.10	-0.09	-0.07	-0.08	-0.07
	동	± 0.15	-0.04	-0.03	-0.04	-0.02	-0.04	+0.03	-0.02	+0.03	-0.03	-0.03
시험편의 외관			부식 없음					부식 없음				
시험편의 무게변화 (mg/cm ²) 20%, 98℃ 및 672 시간	알루미늄	± 0.30	-0.13	-0.08	-0.13	-0.14	-0.07	-0.42	-0.54	-0.62	-0.45	-0.32
	주철	± 0.15	-0.04	-0.05	-0.03	+0.03	-0.08	-0.26	-0.27	+0.25	-0.25	-0.29
	강	± 0.15	-0.03	-0.03	+0.02	-0.03	-0.04	-0.09	+0.11	-0.11	-0.11	+0.12
	황동	± 0.15	+0.04	-0.02	-0.06	-0.02	-0.08	-0.10	-0.08	-0.10	+0.07	-0.12
	뿔납	± 0.30	-0.14	-0.09	-0.15	-0.13	-0.18	-0.31	-0.25	-0.40	-0.36	-0.33

	동	± 0.15	+0.03	-0.05	-0.09	+0.04	-0.09	+0.08	-0.10	-0.12	-0.06	-0.13
시험편의 외관		부식 없음						알루 미늄 및 뿔 납 부식	알루 미늄 및 뿔 납 부식	알루 미늄 및 뿔 납 부식	알루 미늄 및 뿔 납 부식	주철 및 뿔 납 부식

상기 표 2 에서 확인할 수 있듯이, 일반적으로 사용하는 30% 농도의 금속 부식성 결과에서는 실시예와 비교예 조성물 모두 부식 없이 양호하였으나, 20% 저농도의 금속 부식성 결과에서는 본 발명의 실시예 조성물이 양호한 방식성능을 나타내었으나, 비교예 조성물은 알루미늄과 주철에서 무게 변화량이 높거나 부식이 발생하였고, 저농도에 대한 금속부식 방지 성능이 약함을 알 수 있었다.

시험예 2. 알루미늄 주물 전열면 부식성 시험

고온의 엔진헤드와 실린더 블록 부위에서 발생하기 쉬운 알루미늄 주물 재질에 대한 방식성을 비교하기 위하여, 조성물의 농도가 각각 20%와 25% 농도가 되도록 증류수에 희석 하였고, 염화나트륨 165 mg을 각각 용해시킨 후 균일하게 혼합시켜 500 ml를 분취하여, 시험편과 상부조립판 사이에 오링을 이용하여 내열성 유리셀을 조립한 장치에 주입하였다. 압축공기 150 Kpa 압력을 가한 상태에서 가열하여 시험온도가 $135 \pm 2^\circ\text{C}$ 에 도달하였을 때 최종압력이 193 Kpa 이 되도록 하여 이 상태에서 각각 168 ± 2 시간 및 336 ± 2 시간 동안 유지하였다. 시험 종료 후 시험편 처리를 하여 시험편의 무게를 0.1 mg 단위까지 측정하여 그 결과를 다음 표 3에 나타내었다:

【표 3】

알루미늄 전열면 부식성 시험결과

측정항목	규격	실시예					비교예				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
시험편의 무	± 1.0	-0.12	-0.07	-0.16	-0.13	-0.08	-0.68	-0.72	-0.84	-0.78	-0.69

게변화 (mg/cm ²) 25%×7 일												
알루미늄 주물 시험편 외관		부식 없음					부식 없음					
시험편의 무게변화 (mg/cm ²) 20%×14 일	±1.0	-0.17	-0.11	-0.23	-0.19	-0.14	-1.34	-1.62	-1.34	-1.52	-1.24	
알루미늄 주물 시험편 외관		부식 없음					부식	부식	부식	부식	부식	

상기 표 3 에서 확인할 수 있듯이, 실시예의 경우 일반농도 및 저농도
에서 모두 부식 없었고 무게변화율도 우수하였으나, 비교예 조성물의 경우
무게변화율이 상대적으로 높았으며, 저농도에서는 부식으로 인한 무게변화
5 율이 높았다.

시험예 3. 순환 부식성 시험

순환 부식성 시험은 KS M2142 금속 부식성 시험에 규정된 조합수(중
류수 1 ℓ 에 무수황산나트륨 148 mg, 염화나트륨 165 mg 및 탄산수소나트륨
10 138 mg을 용해한 용액)를 사용하여 금속시험편 3 세트를 순환 부식성 시험
기 순환 탱크에 넣고 라디에이터, 히터코어 및 워터펌프를 부착하여 유속을
60 ℓ/min 로 하였고, 본 발명의 실시예와 비교예의 조성물을 각각 30% 및
20%의 농도로 희석한 후 시험온도 98℃에서 각각 1,000 시간 및 2,000 시간
을 진행하였다. 시험 결과 금속시험편 3 세트의 평균을 0.1 mg 단위까지 측
15 정하여 그 결과를 다음 표 4 에 나타내었다:

【표 4】

순환 부식성 시험 결과

시험항목		규격	실시에					비교예				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
시험편의 무게변화 (mg/cm ²) 30%, 98℃ 및 1,000 시 간	알루미늄	± 0.60	-0.12	-0.10	-0.11	-0.12	-0.08	-0.26	-0.27	-0.30	-0.31	-0.25
	주철	± 0.30	-0.04	-0.06	-0.06	-0.05	-0.13	-0.10	-0.11	-0.10	-0.11	-0.19
	강	± 0.30	-0.03	-0.03	-0.04	-0.04	-0.05	-0.08	-0.07	-0.10	-0.10	-0.12
	황동	± 0.30	-0.07	-0.04	-0.09	-0.03	-0.13	-0.12	+0.08	-0.14	+0.07	-0.18
	멤납	± 0.60	-0.14	-0.09	-0.15	-0.13	-0.18	-0.26	-0.21	-0.27	-0.28	-0.34
	동	± 0.30	+0.04	-0.05	-0.09	+0.04	-0.09	+0.10	-0.11	-0.14	+0.11	-0.15
시험편의 외관			부식 없음					부식 없음				
시험편의 무게변화 (mg/cm ²) 20%, 98℃ 및 2,000 시 간	알루미늄	± 0.60	-0.16	-0.14	-0.16	-0.17	-0.12	-0.63	-0.68	-0.69	-0.70	-0.59
	주철	± 0.30	-0.07	-0.09	-0.08	-0.08	-0.22	-0.24	-0.28	-0.25	-0.26	-0.43
	강	± 0.30	-0.04	+0.04	-0.08	-0.09	-0.09	-0.16	+0.18	-0.20	-0.20	-0.26
	황동	± 0.30	-0.15	-0.10	-0.18	-0.09	-0.13	-0.25	-0.31	-0.34	-0.33	-0.36
	멤납	± 0.60	-0.27	-0.15	-0.26	-0.17	-0.29	-0.71	-0.73	-0.80	-0.69	-0.85
	동	± 0.30	-0.18	-0.11	-0.12	-0.08	-0.16	-0.22	-0.21	-0.20	-0.19	-0.31

시험편의 외관	부식 없음	알루 미늄 및 뿔 납부 식	알루 미늄 및 뿔 납부 식	알루 미늄 및 뿔 납부 식	알루 미늄 및 뿔 납부 식	알루 미늄, 주철 및 뿔 납부 식
---------	-------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------------

상기 표 4 에서 확인할 수 있듯이, 일반적으로 사용하는 농도인 30%에서의 순환 부식성 시험 결과에는 실시예 및 비교예의 조성물 모두 부식은 일어나지 않았고 무게변화율도 우수하였으나, 비교예 조성물에는 알루미늄, 황동 및 뿔납에서 무게변화율이 높게 관찰되었다. 20% 저농도 시험에서는 실시예 조성물은 우수한 방식성능을 나타내고 있으나, 비교예 조성물은 알루미늄 및 주철에 부식이 발생하였고, 뿔납 및 황동은 무게변화율이 높아 저농도에서 방식성이 현저히 떨어짐을 알 수 있었다.

10 시험예 4. 고온에서 pH 완충성 시험

이 시험은 일정 희석 비율의 부동액이 어느 정도의 pH 완충성과 항산화력을 평가하기 위한 시험으로써, PSA 표준 D55 5345 에 따른 고온에서의 열안정성 시험을 바탕으로 진행하였다. 잘 세척한 알루미늄 압력용기에 증류수로 40%로 희석된 부동액 650 ml와 주철링시험편을 설치하여 384 시간 동안 160℃의 온도에서 500 rpm 으로 교반하여 일정 시간별로 액상을 채취한 후 pH 를 측정하여 그 완충성을 평가하였다. 그 결과는 다음 표 5 및 표 6 에 나타내었다:

【표 5】

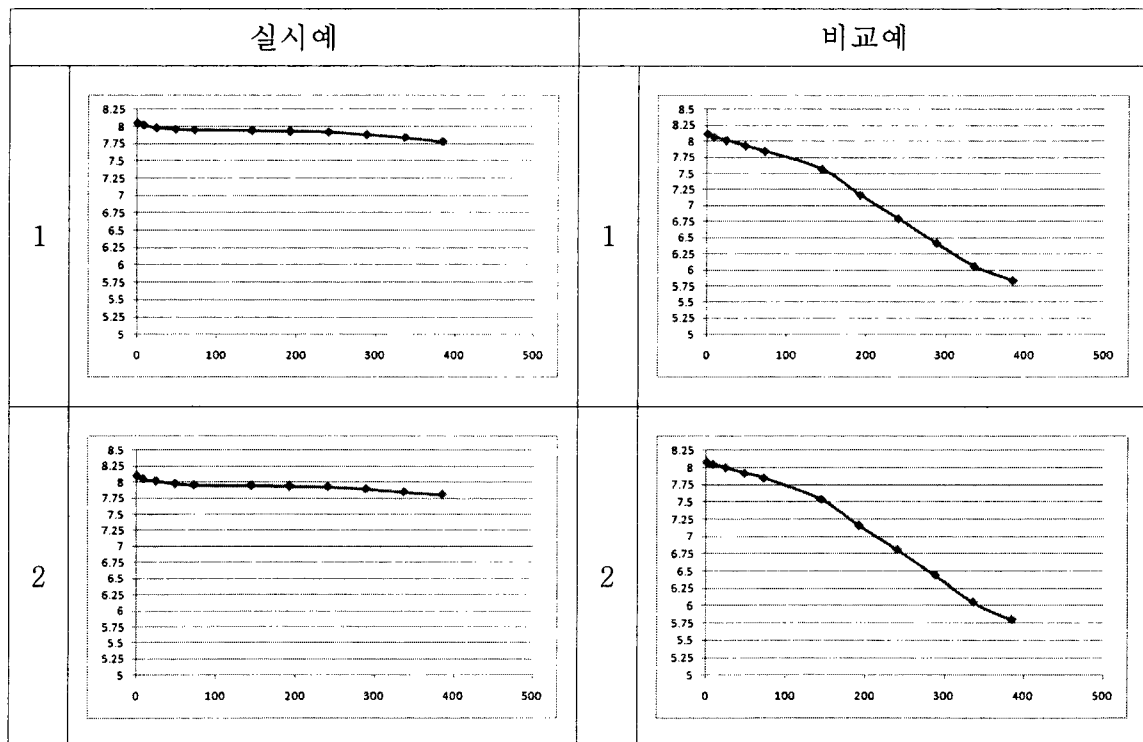
20 고온에서의 pH 완충성 시험결과

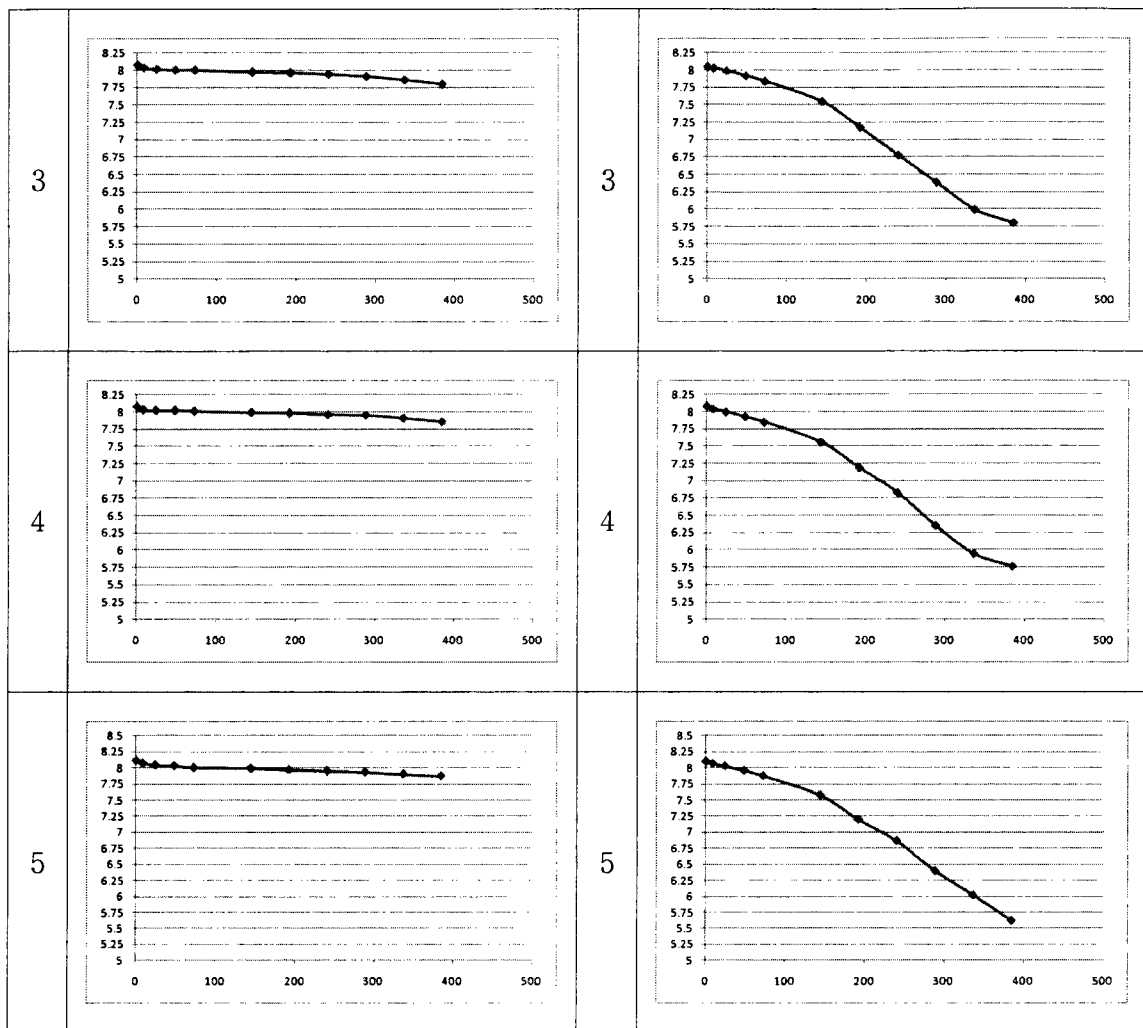
시험항목		실시예					비교예				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
시험	0	8.05	8.10	8.07	8.07	8.11	8.12	8.08	8.05	8.08	8.10
경과	8	8.02	8.05	8.03	8.03	8.07	8.07	8.05	8.03	8.04	8.07

시간	24	7.98	8.02	8.01	8.02	8.04	8.02	8.00	7.99	8.00	8.03
	48	7.96	7.98	8.00	8.02	8.03	7.93	7.92	7.92	7.93	7.96
	72	7.95	7.96	8.00	8.01	8.00	7.85	7.85	7.84	7.85	7.88
	144	7.94	7.95	7.97	7.99	7.99	7.57	7.54	7.55	7.56	7.58
	192	7.93	7.94	7.96	7.98	7.97	7.17	7.16	7.18	7.19	7.20
	240	7.92	7.93	7.94	7.96	7.95	6.80	6.81	6.78	6.83	6.87
	288	7.88	7.90	7.91	7.95	7.93	6.42	6.44	6.39	6.35	6.40
	336	7.84	7.85	7.86	7.91	7.90	6.06	6.05	6.00	5.94	6.02
	384	7.78	7.81	7.80	7.86	7.87	5.84	5.80	5.81	5.76	5.62
시험편 외관	알루미늄	부식 없음					부식	부분 부식	부식	부식	부분 부식
	주철	부식 없음					부식 없음				
액중 침전량(mL)		0.12	0.10	0.12	0.11	0.10	0.2	0.15	0.15	0.18	0.2

【표 6】

시간별 pH 완충성 변화도표





상기 표 5 에서 확인할 수 있듯이, 실시예의 경우 고온에서 시간경과에 따른 pH 변화율이 상대적으로 낮아 pH 완충효과가 우수함을 알 수 있으며, 알루미늄 및 주철 금속재질의 부식을 방지하는 성능도 뛰어난 것을 알 수 있었다. 비교예의 경우 pH 변화가 많아 시간의 흐름에 따라 pH 완충성이 떨어지고, 고온에서의 알루미늄과 주철에 대한 부식방지 능력도 현저히 떨어졌다. 실시예에 비해 비교예가 pH 변화의 기울기가 가파름을 볼 수 있었다 (표 6 에서 X 축은 진행시간이며, Y 축은 해당 시간에서의 pH 다).

10 시험예 5. 저농도에서의 금속 방식성 시험

일반 사용 농도 보다 낮은 저농도에서의 철계 및 알루미늄 재질에 대한 본 발명의 조성물의 방식성을 관찰하기 위하여 PSA 표준에 규정되어 있는 금속 방식성 (Dynamic corrosion) 시험을 활용하였다. KS M2142 금속 부

식성 시험에 규정된 조합수(증류수 1 ℓ에 무수황산나트륨 148 mg, 염화나트륨 165 mg 및 탄산수소나트륨 138 mg을 용해한 용액)를 사용하여 일반 사용 농도 보다 낮은 20%의 저농도로 알루미늄 주물 및 주철 전열면 시험편을 설치하여 300 m/sec 의 유속으로 전열면 온도를 140℃, 히팅 블록 온도를 215℃로 하여, 1.2 Kpa 의 압력을 시스템에 주어 144 시간 동안 시험을 실시하였다. 시험 결과는 각 전열면 시험편을 산세척하여 0.1 mg 단위로 무게를 측정하여 그 결과를 다음 표 7에 나타내었다:

【표 7】

10 저농도에서의 금속 방식성 시험

측정항목		규격	실시에					비교예				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
시험편의 무게변화 (mg)	알루미늄	±80	-34.5	-16.8	-22.3	-23.9	-14.3	-82.1	-79.3	-78.3	-85.6	-72.4
	주철	±40	-14.7	-11.3	-17.1	-15.8	-23.4	-35.6	-40.7	-34.5	-32.8	-54.2
시험편 외관	알루미늄		부식 없음					부식	부분 부식	부식	부분 부식	부식
	주철		부식 없음					부식	부분부식		부식	

표 7의 결과에서 확인 할 수 있듯이, 조성물의 경우 알루미늄 및 주철의 무게변화가 우수하여 알루미늄 및 주철의 방식효과가 우수함을 알 수 있었다. 비교예 조성물의 경우 알루미늄 및 주철의 무게변화가 많았고 부식이 발생하여 고온의 저농도에서 방식성이 본 발명의 조성물에 비해 현저히 떨어짐을 알 수 있었다.

시험예 6. 20 만 km 실차주행 시험

본 발명의 부동액 또는 냉각액 조성물 실시예 5를 수도수와 50%가 되도록 혼합하여 실제 차량의 사용농도에서 평가가 이루어 질 수 있도록 하였으며, 실차 부동액의 물성변화를 비교하기 위해 외관, pH 및 예비 알칼리도 변화율(%)의 일반물성을 측정하였다. 부동액과 접촉하는 각종 냉각장치 부품과 물리 화학적으로 반응하여 부식반응이 이루어 질 때 발생하는 Fe, Cu,

Al 및 Zn 등의 금속이온의 농도변화를 측정하여 부동액의 부식이온 용출정도를 평가하여 장기내구성을 평가하였다.

- 부동액의 부식방지제의 고갈정도를 평가하기 위해 실차종료 후 차량에서 부동액을 채취하여 금속 부식성 시험과 알루미늄 전열면 부식성 시험을 실시하여 20 만 km 실차주행 후에도 부동액이 부식방지 내구성을 유지하고 있는지 평가하기 위한 시험항목으로 설정하였다. 20 만 km 이상 실차주행 후 실차시험 차량의 냉각장치를 분해하여 부품별 부식정도를 관찰하여 내구성을 평가하였다. 20 만 km 실차주행 시험결과를 다음 표 8에 나타내었다:

10 【표 8】

20 만 Km 실차주행시험 결과

차량번호 시험항목		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
주행 사항	주행기간 (월)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	주행거리 (km)	217832	209874	210038	209756	200987	219622	206178	201002	210654	218237
	농도 (v/v%)	49.8	51.1	50.8	50.1	49.5	49.3	50.4	51.0	49.2	50.0
일반 성상	외관	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	pH	7.68	7.69	7.73	7.70	7.75	7.79	7.74	7.75	7.74	7.75
	예비알칼리도 변화율 (%)	7.2	6.8	6.5	7.3	7.4	7.8	6.2	7.0	6.7	7.2
	침전량 (mL)	0.12	0.15	0.12	0.12	0.13	0.09	0.12	0.09	0.10	0.10
금속 이온	Fe	4.2	3.8	4.3	4.3	5.0	4.3	4.0	4.7	4.8	6.2
	Cu	3.4	3.7	4.0	3.6	4.1	3.4	3.7	4.0	3.6	4.1

농도 (ppm)	Al	3.6	3.9	4.2	3.5	2.9	3.7	3.9	4.5	4.2	3.3
	Zn	1.5	1.9	1.7	1.6	2.2	1.7	1.9	1.9	1.5	2.7
금속 부식 (mg/ cm ²) 98℃ × 336hr	알루미늄	-0.04	-0.03	-0.03	-0.03	-0.02	-0.03	-0.03	-0.04	-0.02	-0.02
	주철	+0.02	+0.03	-0.04	-0.03	-0.06	-0.03	+0.02	-0.04	-0.05	-0.03
	강	-0.02	+0.01	+0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01	+0.02	-0.02
	황동	-0.05	-0.05	-0.06	+0.04	-0.07	-0.06	-0.06	-0.05	-0.04	-0.07
	뿔납	-0.12	-0.11	-0.12	-0.14	-0.12	-0.13	-0.12	-0.13	-0.11	-0.14
	동	-0.05	-0.03	-0.04	-0.08	-0.03	-0.03	-0.03	-0.04	-0.05	-0.04

상기 표 8 에서 확인할 수 있듯이 조성물의 pH 변화나 예비알칼리도 변화율 및 실차주행 중 용출된 금속이온 농도는 전반적으로 현저히 낮고, 실차 주행시험 완료 후 조성물에 대한 금속 부식성 시험에서도 알루미늄 및 뿔납 시험편의 무게변화가 현저히 낮아, 20 만 km 이상 장기간 운행한 후에도 금속부식 방지성능이 유지되고 있음을 알 수 있다. 실차 주행 후 각종 클링시스템 부품 모두 부식 없이 양호하였다. 실차 주행시험 후 내부 부품의 상태는 도 1 에서 나타내었다.

도 1 의 결과에서 볼 수 있듯이 워터펌프 임펠러 및 알루미늄으로 이루어진 라디에이터 튜브 내의 외관 모두 양호하여 장기간의 실차 주행에서도 내부 금속 부품에 대한 부식 방지 효과가 뛰어남을 알 수 있다.

본 발명의 조성물은 사이클로 헥산 디카복실산과 무기원소 이온(예컨대 스트론튬, 바륨 및 망간)을 동시에 사용하였을 경우, 저농도에서 금속에 대한 부식방지효과가 우수하였다. 또한 고온 열산화 능력이 우수하여 장기간 시험에도 pH 변화가 적었으며, 무기원소 이온이 알루미늄 및 뿔납 금속 표면의 이온용출 작용을 억제시켜 저농도에서 부식방지 능력을 향상시켰고, 고온에서의 pH 완충성이 향상되어 장기간 부동액의 내구성능이 유지됨을 알 수 있었다.

이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

5

【특허청구범위】

【청구항 1】

서열목록 (a) 사이클로 헥산 디카복실산(cyclo hexane dicarboxylic acid); (b) 아졸(Azole) 또는 티아졸(Thiazole)계 억제제; 및 (c) 2 족, 5 족, 6 족 또는 7 족 원소의 금속을 포함하는 부동액 또는 냉각액 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 사이클로 헥산 디카복실산은 1,4-사이클로 헥산 디카복실산, 1,3-사이클로 헥산 디카복실산 및 1,2-사이클로 헥산 디카복실산으로 구성된 군으로부터 1 종 또는 2 종 이상 혼합물이 선택되는 것을 특징으로 하는 부동액 또는 냉각액 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 아졸(Azole) 또는 티아졸(Thiazole)계 억제제는 토릴트리아졸, 벤조트리아졸, 4-페닐-1,2,3-트리아졸, 2-나프토티리아졸, 4-니트로벤조트리아졸 및 2-메르캅토벤조티아졸로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 부동액 또는 냉각액 조성물.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 2 족 원소는 바륨(Ba), 스트론튬(Sr) 및 마그네슘(Mg)으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 부동액 또는 냉각액 조성물.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 5 족 원소는 바나듐(V) 및 니오븀(Nb)으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 부동액 또는 냉각액 조성물.

【청구항 6】

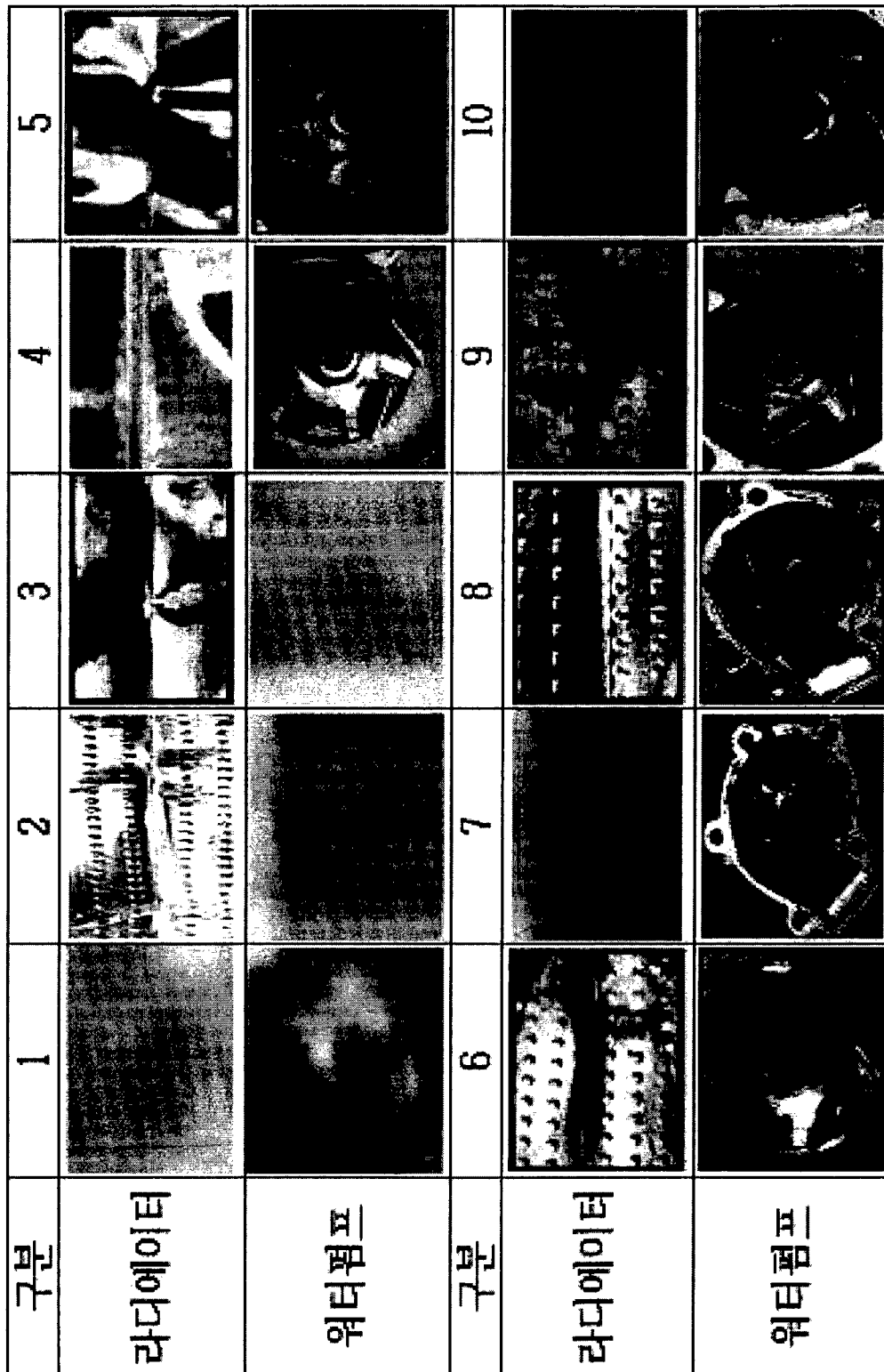
제 1 항에 있어서, 상기 6 족 원소는 몰리브덴(Mo) 및 크롬(Cr)으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 부동액 또는 냉각액 조성물.

5

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 7 족 원소는 망간(Mn)인 것을 특징으로 하는 부동액 또는 냉각액 조성물.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/000753**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09K 5/20(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 5; F28F 23; C09D 1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: antifreezing solution, cooling liquid, cyclo hexane dicarboxylic acid, azole, thiazole, inhibitor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007-0007489 A1 (EGAWA, HIROSHI et al.) 11 January 2007 Abstract; paragraphs [0016] - [0033].	1-7
Y	KR 10-2010-0018754 A (KUKDONG JEYEN COMPANY LIMITED) 18 February 2010 Abstract; paragraphs [0017] - [0024].	1-4
A	See the entire document.	5-7
Y	JP 2007-269834 A (HONDA MOTOR CO., LTD. et al.) 18 October 2007 Abstract; paragraphs [0009], [0014] - [0017].	1-3,5-7
A	See the entire document.	4
A	US 2008-0141900 A1 (HUANG, KEKUN) 19 June 2008 See the entire document.	1-7
A	JP 6041584 B2 (UBE IND., LTD.) 01 June 1994 See the entire document.	1-7
A	JP 62-004774 A (UBE IND., LTD.) 10 January 1987 See the entire document.	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 SEPTEMBER 2012 (17.09.2012)

Date of mailing of the international search report

17 SEPTEMBER 2012 (17.09.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/000753

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2007-0007489 A1	11.01.2007	AU 2003-296135 A1 EP 1698678 A1 JP 4759387 B2 WO 2005-063918 A1	21.07.2005 06.09.2006 31.08.2011 14.07.2005
KR 10-2010-0018754 A	18.02.2010	NONE	
JP 2007-269834 A	18.10.2007	NONE	
US 2008-0141900 A1	19.06.2008	AU 2005-204598 A1 AU 2005-204598 A2 AU 2005-204598 B2 CN 100516294 C CN 1556246 A CN 1910306 A CN 1910306 C0 EP 1703000 A1 EP 1703000 A4 JP 2007-517982 A KR 10-2006-0126752 A US 7699926 B2 WO 2005-068683 A1	28.07.2005 28.07.2005 17.09.2009 22.07.2009 22.12.2004 07.02.2007 07.02.2007 20.09.2006 19.01.2011 05.07.2007 08.12.2006 20.04.2010 28.07.2005
JP 6041584 B2	01.06.1994	NONE	
JP 62-004774 A	10.01.1987	FR 2584086 A1 JP 1753759 C US 4717494 A	02.01.1987 23.04.1993 05.01.1988

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 5/20(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 5; F28F 23; C09D 1 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 부동액, 냉각액, 사이클로 헥산 디카르복실산, 아졸, 티아졸, 억제제		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2007-0007489 A1 (EGAWA, HIROSHI 외 1명) 2007.01.11 요약; 식별기호 [0016] - [0033].	1-7
Y	KR 10-2010-0018754 A (극동제연공업 주식회사) 2010.02.18 요약; 식별기호 [0017] - [0024].	1-4
A	전체 문헌 참조.	5-7
Y	JP 2007-269834 A (HONDA MOTOR CO., LTD. 외 1명) 2007.10.18 요약; 식별기호 [0009], [0014] - [0017].	1-3, 5-7
A	전체 문헌 참조.	4
A	US 2008-0141900 A1 (HUANG, KEKUN) 2008.06.19 전체 문헌 참조.	1-7
A	JP 6041584 B2 (UBE IND., LTD.) 1994.06.01 전체 문헌 참조.	1-7
A	JP 62-004774 A (UBE IND., LTD.) 1987.01.10 전체 문헌 참조.	1-7
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 09월 17일 (17.09.2012)	국제조사보고서 발송일 2012년 09월 17일 (17.09.2012)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 조한솔 전화번호 82-42-481-5580 	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2007-0007489 A1	2007.01.11	AU 2003-296135 A1 EP 1698678 A1 JP 4759387 B2 WO 2005-063918 A1	2005.07.21 2006.09.06 2011.08.31 2005.07.14
KR 10-2010-0018754 A	2010.02.18	없음	
JP 2007-269834 A	2007.10.18	없음	
US 2008-0141900 A1	2008.06.19	AU 2005-204598 A1 AU 2005-204598 A2 AU 2005-204598 B2 CN 100516294 C CN 1556246 A CN 1910306 A CN 1910306 C0 EP 1703000 A1 EP 1703000 A4 JP 2007-517982 A KR 10-2006-0126752 A US 7699926 B2 WO 2005-068683 A1	2005.07.28 2005.07.28 2009.09.17 2009.07.22 2004.12.22 2007.02.07 2007.02.07 2006.09.20 2011.01.19 2007.07.05 2006.12.08 2010.04.20 2005.07.28
JP 6041584 B2	1994.06.01	없음	
JP 62-004774 A	1987.01.10	FR 2584086 A1 JP 1753759 C US 4717494 A	1987.01.02 1993.04.23 1988.01.05