

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年9月2日 (02.09.2004)

PCT

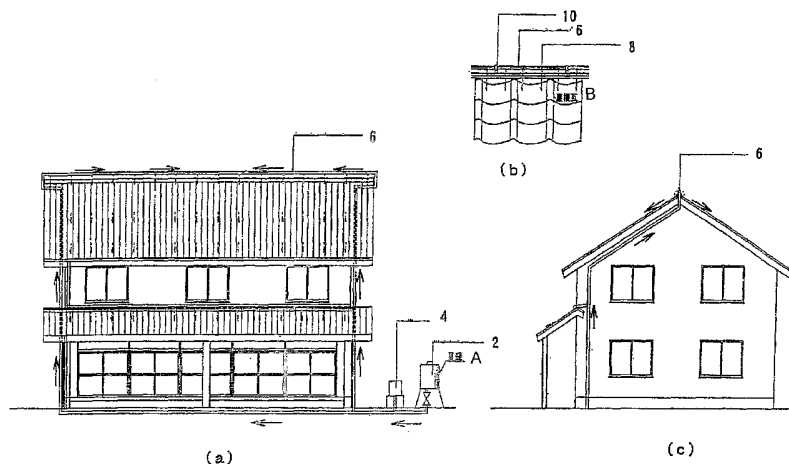
(10) 国際公開番号
WO 2004/074397 A1

- (51) 国際特許分類7: C09K 5/20, C23F 11/12 // C09K 3/00, 3/18
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000875
- (22) 国際出願日: 2004年1月29日 (29.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-020092 2003年1月29日 (29.01.2003) JP
特願2003-133470 2003年5月12日 (12.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 福谷 貴子 (FUKUTANI, Kikuko) [JP/JP]; 〒5211235 滋賀県神崎郡能登川町伊庭252-7 Shiga (JP). 田中美枝 (TANAKA, Mie) [JP/JP]; 〒5230891 滋賀県近江八幡市鷹飼町454-11 Nマンション 301号室 Shiga (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福谷 泰雄 (FUKUTANI, Yasuo) [JP/JP]; 〒5211235 滋賀県神崎郡能登川町伊庭252-7 Shiga (JP). 田中 悦史 (TANAKA, Etsushi) [JP/JP]; 〒5211235 滋賀県神崎郡能登川町伊庭252-7 Shiga (JP). 和田 幸男 (WADA, Yukio) [JP/JP]; 〒5220201 滋賀県彦根市高宮町2374 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 増田 建 (MASUDA, Taturu); 〒5200832 滋賀県大津市粟津町4番7号近江鉄道ビル5F 楠本特許事務所 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

[続葉有]

(54) Title: ANTIFREEZE SOLUTION, AND RUST INHIBITOR CAPABLE OF BEING USED AS COMPONENT THEREOF

(54) 発明の名称: 不凍液、及びそれに用いる防錆剤



(57) Abstract: An antifreeze solution which comprises water as the main component thereof and glycerol, does not contain ethylene glycol, has a freezing point of -20°C or lower under atmospheric pressure in the state of a stock solution and has a specific composition. The antifreeze solution is excellent in the easiness in handling and the friendliness to the environment, does not contain the toxic chemicals designated by Environmental Agency such as ethylene glycol, and produces a liquid waste which contains no substances adversely affecting the environment and is easy and simple to subject to a waste treatment, and thus can be suitably used as an additive to a heating medium for a heat exchanging device, in particular, a radiator solution for an internal combustion engine such as an automobile engine and be suitably used for preventing the freezing of a road and the like.

[続葉有]

WO 2004/074397 A1



KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明は、熱交換機器用熱媒体、特に自動車エンジン等の内熱機関用ラジエータ液に添加して使用される不凍液、また、道路等の凍結防止等に用いられ得作業性および環境性に優れ、環境庁が指定する有害物質であるエチレングリコール等の化学物質を使用せず、廃液も環境に悪影響を与える物質を含まず、廃液処分が簡便である不凍液を提供することを目的とし、グリセリンを含み、水を主成分とし、常圧における原液の凝固点が -20°C 以下である、一定の成分比で構成される不凍液を提供する。

明 細 書

不凍液、及びそれに用いる防錆剤

技術分野

本発明は、熱交換機器用熱媒体、自動車エンジン等の内燃機関用ラジエータ液に添加して使用される、また、道路等の凍結防止等にも用いられ得る低温でも凍らない不凍液に関する。

背景技術

水は、0℃以下になると氷結して体積が約1割膨張する。熱交換機器、例えば、自動車用エンジンの冷却を目的とする冷却液は、水のように凍ると、ラジエータやシリンダー・ブロックを破壊してしまう。このため、従来、自動車エンジンの冷却を目的とする冷却液には、氷点の低い薬品を添加し、希釈して使用され凍結を防止している。このような冷却液に添加される薬品としては、凍結を防止するため凝固点を低下させるグリコール類、アルコール類が主成分とされている。さらに、これらに金属類の腐食防止のため、防錆剤、腐食防止剤、酸化抑制剤などが添加され、長寿命化が図られている（例えば、特開平7-157886号公報（特許請求の範囲）、特開2002-97461号公報（特許請求の範囲））。ラジエータ液に用いられるグリコール類は、従来エチレングリコールが多量に使用されてきている。

また、冬季、特に寒冷地においては、道路上の降水や積雪、霜等による水分が道路表面で凍結し、または積雪が踏み固められた圧雪となり、通行する通行人や車両がスリップしてスリップ事故や交通渋滞が発生する。このため、円滑な交通、輸送確保、危険防止の観点から、道路の融雪対策、凍結防止対策が必須であり、国または各地方自治団体、道路整備事業関連業界において、種々の凍結防止剤を散布して、凍結を防止している。具体的には、塩化ナトリウムや、塩化カルシウムを主体とする凍結防止剤（例えば、特開平11-061095号公報（特許請求の範囲）、特開2000-204343号公報（特許請求の範囲）、特開2002-060726号公報（特許請求の範囲）参照）を散布し、路面の水分に凍

結防止剤が溶解し、水分中の塩分濃度を上昇させて凝固点を低下させ、また融解熱により圧雪や凍結路面の氷を融解させている。

しかし、このような凍結防止剤に添加されている添加剤は、環境への影響の観点、および人体や動物への影響の観点等から、使用が規制されつつある趨勢となってきた。規制される物質としては、有害大気汚染物質等に該当する可能性のある物質として、硫黄系、塩素系添加剤、ホウ素化合物、亜硝酸塩およびその誘導体、ホルムアルデヒドおよびその誘導体、ヒドロキシルアミン、ジエタノールアミン、ニトロソアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、PCP、PCB等、その他ダイオキシン含有物質、重金属類、エチレングリコール等の物質が挙げられる。

上記従来技術の不凍液には、上記物質が含有されている。従って、環境を汚染しない物質を用いた不凍液の開発が待たれていた。

一方、道路凍結防止のための凍結防止剤は、塩化物を含んでいるので、金属が錆びやすく、車体を構成する金属、電気系統を保護する被膜、タイヤを劣化させてしまう。さらに、コンクリート、アスファルト等のスケーリングなどの劣化につながる。水分により溶解すると、道路周辺の土壌を汚染し、動植物の生態に影響を与える。上記影響から、自治体によっては、塩化物の使用を停止しているところもあり、酢酸を代替物として用いている場合もある。酢酸は、上記塩化物に比較し高価であるため、大量使用ができない。このため、凍結した道路は、通行禁止としている自治体もある。従って、安価で環境に優しい凍結防止剤の開発が待たれていた。

また、屋根等への積雪を除去するための融雪剤は、温湯等を用いていたが、気温の低下とともに凝固し、除雪することができない場合があった。

そこで、本発明者らは、ラジエータ液、凍結防止剤、融雪剤等種々の用途に用いる不凍液を提供することを目指し鋭意研究の結果、本発明に想到した。本発明の不凍液は、上記使用材料の法的規制に対応し、かつ環境保全、衛生面、動植物に対し悪影響を与えない成分で構成され、金属類の防錆をかねつつ、低温の環境下にあっても凍らない特性を有する。また、排水の際複雑な処理を必要としない、環境に優しいものである。

発明の開示

本発明の不凍液は、熱交換機器用熱媒体、自動車エンジン等の内燃機関用ラジエータ液に添加して使用され得る。また、道路等の凍結防止剤、また融雪剤等としても用いられることができる。

すなわち、本発明の不凍液は、グリセリンを含有し、エチレングリコールを使用しないことを特徴とする。

また、本発明の不凍液は、凝固点が、マイナス20℃以下、さらにはマイナス50℃でありうる。

さらに、本発明の不凍液の実施態様としては、エチレングリコールを含まず、凝固点がマイナス20℃以下であり、以下のA液、B液を混合しうる。

(A液) グリセリンを含有する液

(B液) 以下の成分を含む、混合液

主成分としての水

ジカルボン酸

金属水酸化物水溶液

トリアゾール類、キレート剤、飽和脂肪酸、および不飽和脂肪酸からなる群より選択される1以上の物質。

さらに、本発明の不凍液は、プロピレングリコール類を含みうる。

ここで、ジカルボン酸は、ドデカン二酸、またはセバチン酸から選択されうる。水酸化金属塩は、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウムから選択される1または2以上でありうる。

また、トリアゾール類は、トリルトリアゾール、またはベンゾトリアゾールでありうる。

さらに、キレート剤は、エチレンジアミン四酢酸錯体であり得る。

また、飽和脂肪酸は、カプロン酸、カプリル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸からなる群から選択される1または2以上であり得る。

また、不飽和脂肪酸は、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレイン酸

、アラキドン酸からなる群から選択される1または2以上であり得る。

本発明の不凍液の他の実施態様としては、B液の各成分比が、

キレート剤：	0重量%～20.0重量%
ジカルボン酸：	0.1重量%～10.0重量%
トリアゾール類：	0重量%～10.0重量%
飽和脂肪酸及び／または不飽和脂肪酸：	1.0重量%～50.0重量%
金属水酸化物水溶液：	0.10重量%～20.0重量%
水：	30.0重量%～95.0重量%

であり得る。トリアゾール類、キレート剤、飽和脂肪酸、および不飽和脂肪酸は、これらより選択した1以上の成分を上記範囲内で用いる。

本発明の不凍液のさらに他の実施態様としては、エチレングリコールを含まず、凝固点がマイナス20℃以下であり、以下の構成であり得る。

(A液) グリセリンを含有する液

(B液) 以下の成分を含む、混合液

エチレンジアミン四酢酸錯体、
トリルトリアゾール、
ドデカン二酸、
カプリル酸および／またはオレイン酸、
金属水酸化物水溶液、
主成分としての水

B液の各成分比としては、

エチレンジアミン4酢酸錯体：	0.5重量%～20.0重量%
ドデカン二酸：	0.1重量%～10.0重量%
トリルトリアゾール：	0.1重量%～10.0重量%
カプリル酸及び／またはオレイン酸：	1.0重量%～50.0重量%
金属水酸化物水溶液：	0.10重量%～20.0重量%
水：	30.0重量%～95.0重量%

でありうる。カプリル酸およびオレイン酸を用いる場合は、カプリル酸：1.0重量%～25.0重量%、オレイン酸：1.0重量%～25.0重量%であり得

る。

更に、他の実施態様としては、B液の各成分比としては、

エチレンジアミン4酢酸錯体：	1. 0重量%～10. 0重量%
ドデカン二酸：	0. 5重量%～5. 0重量%
トリルトリアゾール：	0. 5重量%～5. 0重量%
カプリル酸：	2. 0重量%～20. 0重量%
オレイン酸：	2. 0重量%～20. 0重量%
金属水酸化物水溶液：	1. 0重量%～15. 0重量%
水：	30. 0重量%～90. 0重量%

でありうる。

ここで、上記不凍液は、さらに、ジプロピレングリコールを含み得る。

また、上記不凍液は、さらに、多価フェノール類を含み得る。多価フェノール類は、フラボノイド、クマリン類、フェニルプロパノイド、タンニン類から選択される1以上の物質であり得る。

本発明の不凍液における(A液)グリセリンを含む液は、不凍液全量に対し、1重量%～99重量%であり得る。

また、本発明の不凍液は、A液中、グリセリンとプロピレングリコールの重量比が、99. 5：0. 5～0. 5：99. 5であり得る。

上記不凍液は、さらに、水ガラス水溶液が含まれ、凍結防止剤に用い得る。

本発明の防錆剤は、以下の成分を含むことを特徴とする。

主成分としての水

ジカルボン酸

金属水酸化物水溶液

トリアゾール類、キレート剤、飽和脂肪酸、および不飽和脂肪酸からなる群より選択される1以上の物質。

ここで、ジカルボン酸は、ドデカン二酸、セバチン酸から選択されうる。

また、水酸化金属塩は、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウムからなる群から選択される1または2以上であり得る。

また、トリアゾール類は、トリルトリアゾール、またはベンゾトリアゾールで

あり得る。

ここで、キレート剤は、エチレンジアミン四酢酸錯体であり得る。

さらに、飽和脂肪酸は、カプロン酸、カプリル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸からなる群から選択される1または2以上であり得る。

また、不飽和脂肪酸は、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレイン酸、アラキドン酸からなる群から選択される1または2以上であり得る。

本発明の防錆剤の実施態様としては、各成分比が、

キレート剤：	0重量%～20.0重量%
ジカルボン酸：	0.1重量%～10.0重量%
トリアゾール類：	0重量%～10.0重量%
飽和脂肪酸及び／または不飽和脂肪酸：	1.0重量%～50.0重量%
金属水酸化物水溶液：	0.10重量%～20.0重量%
水：	30.0重量%～95.0重量%

であり得る。

更に、他の実施態様としては、B液の各成分比としては、

エチレンジアミン4酢酸錯体：	0.5重量%～20.0重量%
ドデカン二酸：	0.1重量%～10.0重量%
トリルトリアゾール：	0.1重量%～10.0重量%
カプリル酸：	1.0重量%～25.0重量%
オレイン酸：	1.0重量%～25.0重量%
金属水酸化物水溶液：	0.10重量%～20.0重量%
水：	30.0重量%～95.0重量%

でありうる。

本発明の防錆剤のさらに他の実施態様としては、以下の成分を含み得る。

エチレンジアミン4酢酸錯体

ドデカン二酸

トリルトリアゾール

カプリル酸及び／またはオレイン酸

金属水酸化物水溶液

水

本発明の防錆剤のさらに他の実施態様は、以下の成分を含み得る。

エチレンジアミン4酢酸錯体： 0.5重量%～20.0重量%

ドデカン二酸： 0.1重量%～10.0重量%

トリルトリアゾール： 0.1重量%～10.0重量%

カプリル酸及びまたはオレイン酸： 1.0重量%～50.0重量%

金属水酸化物水溶液 0.1重量%～20.0重量%

水： 30.0重量%～95.0重量%

本発明の防錆剤は、さらに、多価フェノール類を含み得る。

ここで、多価フェノール類は、フラボノイド、クマリン類、フェニルプロパノイド、タンニン類からなる群から選択される1以上の物質であり得る。

さらに、多価フェノール類は、 1×10^{-6} 重量%～1重量%含有され得る。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の不凍液を融雪剤として用いた場合の屋根面への散布の態様を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の不凍液は、基本的には、グリセリンまたはその誘導体を含み、エチレングリコールを使用せず、環境に悪影響を与えない成分で構成された不凍液であり、従来用いられている不凍液をしのぐ性能を有する。

本発明の不凍液は、日本国環境省環境管理局で指定している「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」（改正大気汚染防止法（1997年4月1日施行）第2条第9項掲載）に挙げられているエチレングリコールを一切含まない。本発明の不凍液は、希釈しない濃厚液の状態において、凝固点が、マイナス20℃以下も可能である。これ以下の温度においても、シャーベット状の固体であって、固化しない。成分の調整例によっては、凝固温度が、マイナス50℃以下も可能である。

本発明の不凍液は、グリセリンまたはその誘導体から製造することも可能である。例えば、25%の水/75%のグリセリンからなる混合物は、マイナス90℃まで凍らないことが本発明において実証されている。

本発明の不凍液は、グリセリンまたはその誘導体を含むA液と、特定成分を含むB液とを混合してなる。A液は、グリセリンの他、水可溶のアルコール類またはその誘導体を含み得る。グリセリンの他に含まれ得る成分としては、例えば、グリセリン・カーボネート、グリセリンのアセタール、ソルビトール、グルコース、好ましくは、エチルアルコール、メチルアルコール、プロピレンアルコール、プロピレングリコールまたはその誘導体類等を含み得る。ここで、「アルコールの誘導体類」とは、アルコールのエステル、エーテルを含む概念である。

グリセリン等は、本発明の不凍液に冷却効果を付与し、さらに使用の態様に応じた適度の粘度を付与する。被着物への不凍液の付着を容易にする効果も有する。さらに、グリセリン等は、他の溶媒との混合液、例えば水溶液とすると、特に不凍液の凝固点低下に貢献する。さらに、これらは、pH安定効果を有する。A液中のグリセリンの成分比は、0.5~100重量%が好ましい。

グリセリンの他のA液成分として、プロピレングリコールが、好ましく用いられる。グリセリンとプロピレングリコールのA液中での重量比は、好ましくは99.5:0.5~0.5:99.5である。グリセリンと他のA成分との比率は、用途に応じて、適宜設定し得る。

B液は、基本的には、金属に対する防錆の効果、および凝固点をさらに低下させる効果を担保し得る。B液は、以下の成分を含み得る。すなわち、水を主成分とし、さらに、ジカルボン酸、金属水酸化物水溶液を含む。この他、トリアゾール類、キレート剤、飽和脂肪酸、または不飽和脂肪酸からなる群より選択される1以上の物質から構成される。B液は、本発明の不凍液の構成成分であるが、単独で防錆剤としても用い得る。

ジカルボン酸は、好ましくは、ドデカン二酸、セバチン酸などが用いられ得る。B液中の好ましい成分比は、0.1重量%~10.0重量%であり得る。

金属水酸化物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムが挙げられる。なお、塩素系の金属塩は使用しない。これらは、水に溶解した水溶液

として用いることが取り扱い上好ましい。この水溶液は、好ましくは、水で3倍から5倍に希釈して用いることが好ましい。B液中の金属水酸化物水溶液の好ましい成分比は、0.10重量%～20.0重量%であり得る。

トリアゾール類は、トリルトリアゾール、またはベンゾトリアゾールが例示される。B液中の好ましい成分比は、0重量%～10.0重量%である。

キレート剤は、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ酢酸、またはこれらの金属塩、イオン等の錯体が挙げられる。B液中の好ましい成分比は、0重量%～20.0重量%であり得る。

本発明に用いられるB液は、さらに飽和脂肪酸および／又は不飽和脂肪酸を含む。飽和脂肪酸としては、カプリル酸、カプロン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸が挙げられ、少なくとも1つが選択され得る。さらに、不飽和脂肪酸は、例えば、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸から少なくとも1つ選択され得る。これらの飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸は、1つまたは2以上の組み合わせで用いられ得る。例えば、飽和脂肪酸のカプリル酸と不飽和脂肪酸のオレイン酸が本発明の不凍液の成分として用いられ得る。B液中の飽和脂肪酸および／又は不飽和脂肪酸の好ましい成分比は、0重量%～50.0重量%であり、飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸を用いる場合は、それぞれ1.0重量%～25.0重量%であり得る。

水は、主成分として含まれ、基本的には、脱イオン水、精製水、蒸留水、水道水、あるいは鉱泉水等を用い得る。B液に含まれる好ましい成分比としては、30.0重量%～95.0重量%であり得る。

本発明の不凍液は、上記成分の他、さらにジプロピレングリコールを含み得る。ジプロピレングリコールは、本発明の不凍液に添加すると、不凍液を高温の環境で用いてもpH値が安定し、好ましい。本発明の不凍液において、防錆効果を担うB液中、好ましくは、0.01重量%～10.0重量%含まれ得る。また、ジプロピレングリコールは、本発明の防錆剤の成分としても、用いることができ、上記成分に加えて用い得る。

さらに、本発明の不凍液は、多価フェノールを含み得る。ここで、多価フェノール類は、フラボノイド、クマリン類、フェニルプロパノイド、タンニン類から

選択される1以上の物質であり得る。この多価フェノール類は、本発明の不凍液の成分として添加すると、不凍液を高温の環境で用いても、接触している金属に焼きつきがなく、金属表面が変色しにくい。多価フェノール類は、本発明の不凍液において、防錆効果を担うB液中、好ましくは、 1×10^{-6} 重量%~1重量%含まれ得る。フラボノイドには、たとえば、バイカリン、クリシン、ミリセチン、ジヒドロミリセチン、モリン、ナリンジン、クエルセチン、クエルシトリン、ルチン、オウゴンがあげられる。クマリン類には、クマリン、エスクレチン、スコポレチン、スコポレチンがあげられる。フェニルプロパノイドには、カフェ酸、クロロゲン酸、ケイヒ酸、クマル酸等、タンニン類は、エピガロカテキン、没食子酸、タンニン等があげられる。

本発明の不凍液には、さらに、使用の態様によって、消泡剤を添加してもよい。

上記成分の混合の方法および順序は特に限定されない。例えば、B液成分を調整し、これらを水に溶解させて、本発明に用いるB液を調整する。その後、この水溶液とグリセリンを含むA液とを混合する。または、B液成分の一部を水に溶解し、この溶液とグリセリンを含むA液とを混合させた後、B液残余の成分を溶解してもよい。または、B液成分の一部とグリセリン等の一部を混合した後、他の残余の成分およびグリセリン等を含むA液の残余とを混合してもよい。

本発明の実施の態様の1つとしては、A液としてグリセリン、B液として、以下の成分を含む混合液であり得る。すなわち、エチレンジアミン四酢酸錯体、トリルトリアゾール、ドデカン二酸、カプリル酸および/またはオレイン酸、金属水酸化物水溶液、ジプロピレングリコール、多価フェノール類、特にクロロゲン酸、そして残部が水である。本発明の不凍液は、環境に悪いとされている物質を含まず、A液と相乗して凝固温度をさらに低下させる効果を有する。さらに、防錆、洗浄効果を有する。

A液およびB液の成分は、用途に応じ上述した範囲内において選択し得る。また、A液とB液の重量比は、例えば、ラジエータの不凍液として用いる場合、防錆効果と凝固点を下げる効果を双方効果的に得るためには、99:1から1:99の範囲が好ましい。用途に応じて、本発明の不凍液におけるA液とB液の比率は適宜選択し得る。

本発明の好適な実施態様の1つとして、ラジエータの不凍液として用いる場合、例えば、A液はグリセリンを含む液であり、B液の各成分およびそれらの体積比は、以下のように選択し得る。すなわち、

(1) A液：グリセリンおよびプロピレングリコールを含有する液

(2) B液：以下の成分を含む、混合液

エチレンジアミン四酢酸錯体、

トリルトリアゾール

ドデカン二酸

カプリル酸および/またはオレイン酸

金属水酸化物水溶液

ジプロピレングリコール

クロロゲン酸

主成分としての水

を、成分とし得る。これらの成分からなる不凍液は、防錆効果の点で、特に好ましい。これらの成分比としては、例えば、

(1) A液：グリセリンおよびプロピレングリコールを含有する液

(2) B液：以下の成分を含む、混合液

エチレンジアミン4酢酸錯体：0.5～20重量%、好ましくは0.5～10重量%、

ドデカン二酸：0.1～10.0重量%、好ましくは、0.5～5.0重量%、

トリルトリアゾール：0.1～10.0重量%、好ましくは、0.5～5.0重量%、

カプリル酸及び/またはオレイン酸：1.0～50.0重量%、ただし、双方を用いる場合は、

カプリル酸：1.0～25.0重量%、好ましくは、2.0～20.0重量%、

オレイン酸：1.0～25.0重量%、好ましくは、2.0～20.0重量%、

金属水酸化物水溶液：0.10～20.0重量%、好ましくは1.0～15.0重量%、

水：30.0～95.0重量%、好ましくは、30.0～90.0重量%である。

さらに、ジプロピレングリコールを含む場合、0.01重量%～10.0重量%程度含むことが好ましい。更に、クロロゲン酸を含む場合、 1×10^{-6} 重量%～1重量%が好ましい。

また、本発明の不凍液は、A液にグリセリンのほか、プロピレングリコールを含む態様も挙げられる。グリセリンとプロピレングリコールの重量比は、99.5：0.5～0.5：99.5であり得る。

上記成分比の本発明の不凍液は、グリセリン等による凝固点の低下の効果、およびB液成分の防錆効果および凝固点のさらなる低下の効果とが相乗して、好ましい効果が証明されている。

本発明の不凍液は、pH7.0～pH13.0、好ましくは、pH7.0～pH12.0の範囲内の水素イオン濃度を保持することが好ましい。この範囲において、使用態様に応じて構成成分の配合比率を選択してpH調製し、各種金属、例えば、銅、アルミニウム、鉄、鋼材またはこれらの合金等の各種金属の表面に対する腐食を防止することができる。

防錆の効果として、例えば、上記組成の不凍液を、蒸留水で15倍に希釈した液は、pH9.0～9.5であるが、この液に鋳鉄を48時間浸漬しても錆を生じない。

また、本発明に係る不凍液の1実施態様において、A液をグリセリン、B液を調整例1の調整で行い、A液75%、B液25%とする場合、マイナス107.8℃の凝固点が測定され、顕著な不凍効果が証明されている。

本発明の不凍液は、防錆の効果の他、洗浄効果も有する。例えば、自動車のラジエータ、エンジン、配管内を循環する不凍液として用いた場合、金属製のラジエータ、エンジン、配管、周囲の機器等を錆びさせることがない。従って、自動車のみならず、気温が零下である対流圏、成層圏を飛行する航空機等のエンジン冷却装置の冷却媒体としても用いる等、航空・宇宙分野においても用いることが

できる。また、長期間の使用に際しても、沈殿物が生じにくく、優れた不凍効果および、防錆効果も持続する。従って、定期的に液交換する繁雑さがない。

さらに、潜熱蓄熱に応用することができ、床暖房、氷蓄熱器等の熱媒体として用いることができる。

本発明の不凍液は、特殊な廃液処理を要する原材料を用いていないので、使用后、廃液は環境に悪影響を与えず、通常の処理で排水することができる。

さらに、本発明の他の実施態様として、上記調整した不凍液を凍結防止剤としても用いる。凍結防止剤として用いる場合は、道路や駐車場等のアスファルトやコンクリート、タイル等による舗装面に散布して、凍結を防止することができる。

凍結防止剤として使用する場合、散布した道路等への付着性を高めるために、不凍液に増粘剤を添加すると好ましい。増粘剤としては、低温であっても増粘効果を付加することができる範囲で特に限定されず、たとえばベントナイト、アルミノシリケート、非イオン系セルロース誘導体であるヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロースや、水ガラスなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらを水溶液として、本発明の不凍液と混合した混合液は、凍結防止剤として好適に用いられ得る。

水ガラスの水溶液は、例えば、水ガラスを水で2～10倍に希釈したものを用いる。上記調整した不凍液と水ガラス水溶液との体積比率は、好ましくは、1：2～2：1である。この調整液を原液とし、気温により、好適な凝固範囲を選択して、適宜水で希釈度を調整し、道路や駐車場の表面に散布して用いる。なお、上記凍結防止剤に用いる調整液は、原液を用いても、走行車両を用いたスリップ試験において、水と同等の評価を得ている。

また、上記調整した凍結防止剤に用いる不凍液は、凍結した道路の表面に散布すると、凍結していた道路表面の水が解凍する。上記液は、30℃～40℃程度の温水とすると特に解凍効果が大きい。

また、本発明の不凍液は凝固点が低いので、融雪効果が大きく、融雪剤として

好ましく用い得る。融雪剤として使用した場合、経時的に雪が解けて水となり本発明に混合して不凍液を希釈することとなる。本発明の不凍液は、A液の濃度が低くなっても、0℃よりはるかに低い凝固点を保持しうる。従って、長時間にわたって融雪効果を持続することができる。

本発明の不凍液はグリセリンを含むA液の割合が大きいと、凝固点が低くなる特徴を有する。A液を70%、好ましくは75%、特には80%含む不凍液は、マイナス100℃以下の凝固点を有する特異な特徴を有する。従って、このようなA液を多く含む不凍液を融雪剤として散布すると、短時間で融雪効果が得られ、さらに融けた水で希釈されても長時間優れた融雪効果を持続することができる。

本発明の不凍液は、融雪剤として、降雪時に家屋の屋根に散布することにより、屋根の上への積雪を減少させることもできる。従来から、屋根に水や温水を散布する技術は知られている。しかし、降雪時には気温は0℃以下となるが、水は0℃以下で凍結するため、屋根の温度が0℃以下であれば、屋根に接触した部分から水が凍結する可能性がある。また、散布を継続していなければ屋根で水が凍結してしまうという問題がある。しかし、本発明の不凍液は0℃を下回っても凍結しないので、散布の途中で凍結することはない。また、散布を停止しても、乾燥が水に比較して遅いので、水を含んだ湿潤状態を持続することができる。上述のように希釈されても融雪効果を持続することができるので、断続的な散布で足りる。

例えば、図1 (a) (b) (c) に示すような装置の設置例により、本発明の不凍液を屋根面に散布することができる。図1において、2は本発明の不凍液を貯蔵するためのタンク、4は、屋根の上まで不凍液を揚水するための加圧ポンプであり、6は、本発明の不凍液を屋根に散布するための、有孔管である。有孔管6の孔10は、屋根面双方に向けて設置されている。12は、有孔管を屋根に取り付ける固定器具である。図中、矢印は、不凍液の流れ方向を示す。

上記不凍液に用いられ得るB液は、本発明の不凍液の防錆効果を担う必須成分として含まれる。

さらに本発明の防錆剤は、成分が、上述したB液成分と同様であってよく、言い換えれば、上記B液は、単独で防錆剤として用いうる。

具体的には、本発明の防錆剤は、主成分としての水、ジカルボン酸、金属水酸化物水溶液を必須成分とし、さらにトリアゾール類、キレート剤、飽和脂肪酸、および不飽和脂肪酸からなる群より選択される1以上の物質を含み得る。

ジカルボン酸、トリアゾール類、飽和脂肪酸、キレート剤、不飽和脂肪酸、水酸化金属塩は、上記不凍液に例示したものと同様のものが用いられ得る。

また、これらの成分比も、本発明の不凍液に例示した、成分比を用い得る。

さらに、本発明の防錆剤の実施態様としては、

エチレンジアミン4酢酸錯体

ドデカン二酸

トリルトリアゾール

カプリル酸

オレイン酸

金属水酸化物水溶液

水を含み得る。このような組成の本発明の防錆剤は、環境に悪いとされている物質を含まず、防錆、洗浄効果を有する。

ここで、上記実施態様の成分比の1例としては、

エチレンジアミン4酢酸錯体： 0.5重量%～20.0重量%、好ましくは1.0重量%～10.0重量%

ドデカン二酸： 0.1重量%～10.0重量%、好ましくは0.5重量%～5.0重量%、

トリルトリアゾール： 0.1重量%～10.0重量%、好ましくは0.5重量%～5.0重量%、

カプリル酸： 1.0重量%～25.0重量%、好ましくは2.0重量%～20.0重量%、

オレイン酸： 1.0重量%～25.0重量%、好ましくは2.0重量%～20.0重量%、

金属水酸化物水溶液： 0.01重量%～20.0重量%、好ましくは1.0重量%～15.0重量%

水： 30.0重量%～95.0重量%、好ましくは30.0重量%～90.

0重量%が好ましく挙げられる。

本発明の防錆剤の他の実施態様としては、さらに、ジプロピレングリコールを含みうる。ジプロピレングリコールは、本発明の防錆剤に成分として添加すると、例えば金属加工工程において高温の環境で用いてもpH値が安定し、好ましい。ジプロピレングリコールは、本発明の防錆剤において、好ましくは、0.01重量%～10.0重量%含まれ得る。本発明の防錆剤は、さらに他の実施態様としては、さらに、多価フェノール類を含み得る。ここで、多価フェノール類は、フラボノイド、クマリン類、フェニルプロパノイド、タンニン類から選択される1以上の物質であり得る。この多価フェノール類は、本発明の防錆剤として用いると、例えば金属加工工程において、高温の環境で用いても、接触している金属に焼きつきがなく、金属表面が変色しにくい。多価フェノール類は、本発明の防錆剤の成分中、好ましくは、 1×10^{-6} 重量%～1重量%含まれ得る。フラボノイドには、たとえば、バイカリン、クリシン、ミリセチン、ジヒドロミリセチン、モリン、ナリンジン、クエルセチン、クエルシトリン、ルチン、オウゴンがあげられる。クマリン類には、クマリン、エスクレチン、スコポレチン、スコポレチンがあげられる。フェニルプロパノイドには、カフェ酸、クロロゲン酸、ケイヒ酸、クマル酸等、タンニン類は、エピガロカテキン、没食子酸、タンニン等があげられる。

上述した本発明の防錆剤は、銅、アルミニウム、鉄、鋼材またはこれらの合金等種々の金属の加工工程に用いる金属加工液あるいは金属部品等の保管、ラジエータ用冷却液等にも使用されうる。

以上、本発明について説明したが、本発明は、これらの実施の形態のみに限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者の知識に基づき、種々の変更、修正、改変を加えた態様で実施しうる。

以下、本発明の実施の態様について、説明する。

【調製例1 (B-1液)】

EDTA・Na塩(商品名クレワット 帝国化学産業株式会社製) 50g, ドデカン二酸 14.5g, トリルトリアゾール(商品名TT-130 城北化学工業

株式会社製) 12.5 g、カプリル酸130 g、オレイン酸125 g、水450 g、水酸化ナトリウム水溶液(33%希釈、pH11~13)150 g、ポリアルキレングリコール(商品名ディスホームLE-120R)68 gを調製し、混合する。これをB-1液とする。

【実施例1】

A(グリセリン100重量%)液:上記調製例1で調製したB-1液の重量比を、5:95、10:90、15:85、20:80、25:75、30:70、50:50、75:25で混合し、実施例1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、1-6、1-7、1-8とした。それぞれ調整した液について、示差走査熱量計(セイコーインスツルメント製:走査速度5°C/min)にて測定し、凝固点を得た。表1に、A液とB液の配合比と凝固温度を示した。

【表1】

	A液(グリセリン) wt%	B液 wt%	凝固温度 °C
実施例1-1	5	95	-25
実施例1-2	10	90	-25
実施例1-3	15	85	-26
実施例1-4	20	80	-39
実施例1-5	25	75	-40
実施例1-6	30	70	-50
実施例1-7	50	50	-50
実施例1-8	75	25	-107

【調整例2(不凍液原液(1))】

A(グリセリン100重量%)液:調製例1で調製したB液=7:3の混合比で、本発明の不凍液を調整した。

【実施例2】

調整例2で調整した不凍液原液(1)を精製水で希釈した、液の凝固温度を測定した。

調整例2で調整した不凍液原液(1)と水の重量比が、100:0、50:50、30:70、20:80の割合で混合し、実施例2-1、2-2、2-3、2-4とした。それぞれ調整した液の、凝固温度を測定した。表2に、配合比とpH、凝固温度を示した。

【表 2】

	調整例2の不凍液	水	ph	凝固温度 °C
	wt%	wt%		
実施例2-1	100	0		-40~-45
実施例2-2	50	50	11~12	-30~-35
実施例2-3	30	70	11~12	-15~-20
実施例2-4	20	80	10~11	-10~-15

【実施例 3】

調整例 2 で調整した不凍液原液 (1) を、蒸留水で重量比で、5%、10%、15%、20%、25%、30%にそれぞれ希釈した液を調整し、それぞれ、実施例 3-1、3-2、3-3、3-4、3-5とした。冷凍庫 (ホシザキ (株) HPFDOMFT 3) を用いて、-15°Cで6時間放置後の状態を観察した。結果を、表 3 に各液の目視観察による状態を示した。

【表 3】

	サンプル液	6時間放置後の状態
実施例3-1	5%希釈液	凍結
実施例3-2	10%希釈液	凍結
実施例3-3	15%希釈液	凍結
実施例3-4	20%希釈液	シャーベット状
実施例3-5	25%希釈液	液状(増粘)
実施例3-6	30%希釈液	液状

【実施例 4】

(防錆試験)

鋳鉄、鉄、銅合金、アルミニウム4000、アルミニウム5000、アルミニウム6000、アルミニウム7000の各金属片を、調整例 2 で調整した本発明の不凍液を15倍に蒸留水で希釈した液 (pH 9.0~9.5) に、50°Cで48時間浸漬した。鋳鉄、鉄には錆が発生しなかった。銅合金、アルミニウム片は変色がなかった。

【調整例 3 不凍液原液 (2)】

グリセリンを30重量%、プロピレングリコールを61重量%、調製例 1 で調製したB-1液を9重量%の割合で混合した。

【実施例 5】

上記調整例 3 の不凍液原液 (2) 液を 30 重量%、蒸留水 70 重量%で希釈した。この液に、アルミ 7000 番、エンジン用アルミ合金、銅、黄銅、鋳鉄、鉛-スズはんだ、の各金属片を浸漬し、60.0℃の保温庫 (東洋製作所株式会社製: CI-410) 内で、420 時間放置した。結果を表 4 に示す。変化のあったものについては記載し、変化がないものは○とした。

【表 4】

	条件	サンプル					
		アルミ7000番	銅	黄銅	鋳鉄	鉛-スズはんだ	エンジン用アルミ合金
実施例5	60℃、420時間	○	○	○	○	○	○
比較例1	60℃、420時間	やや変色	変色	変色	○		

【比較例 1】

市販の不凍液 (日石三菱株式会社製: クーラント補充液グリーン) に、実施例 5 と同様の条件で、アルミ 7000 番、銅、黄銅、鋳鉄の各金属片を浸漬した結果を表 4 に示す。

本発明にかかる不凍液は、アルミ 7000 番、銅、黄銅に関しては、市販の不凍液が変色したのに対し、変化はみられなかった。鋳鉄については、市販の不凍液と比較し、同様に変化はみられなかった。

【実施例 6】

上記調整例 3 で調整した不凍液原液 (2) と蒸留水を重量比で、50 : 50、および 30 : 70 の割合で、希釈した液を調整した。また、グリセリン 90 重量% B 液 10 重量%を混合した液と蒸留水を重量比で 50 : 50 の割合で液を調整した。それぞれ、実施例 6-1, 6-2, 6-3 とした。

これらを、-24℃で 900 時間放置した。表 5 に各サンプルの配合比と希釈率、目視観察の状態を示した。

【表 5】

	不凍液			希釈率		目視観察
	グリセリン	プロピレングリコー	日液	不凍液	水	
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	
実施例6-1	31	60	9	30	70	シャーベット状
実施例6-2	31	60	9	50	50	液状
実施例6-3	90		10	50	50	液状濁る

【調製例 4 (B-2液)】

EDTA・Na塩（商品名クレワット 帝国化学産業株式会社製）30g、ドデカン二酸10g、トリルトリアゾール（商品名TT-130 城北化学工業株式会社製）7g、カプリル酸110g、オレイン酸50g、水酸化カリウム水溶液（33%希釈、pH11~13）130g、水663gを調製し、混合する。これをB-2液とする。

【調製例 5 不凍液原液 (3)】

プロピレングリコール95重量%、グリセリン1重量%、上記調製例4で調製したB-2液4重量%とした。

【実施例 7】

上記調製例5で調整した本発明の不凍液原液(3)330mlを蒸留水670mlで希釈した。この液に、アルミ7000番、エンジン用アルミ合金、銅、黄銅、鋳鉄、鋼、鉛-スズはんだ、の各金属片を浸漬し、-21℃の冷凍庫（ホシザキ（株）HPFDOMFT3）、360時間放置、および保温槽（タイガーVE真空電動ポット）内で、12時間毎に100℃に沸騰させ、98℃の保温状態を360時間持続させた。結果を表6に示す。○は、変化がないことを示す。

【表 6】

	条件	サンプル					
		アルミ7000番	銅	黄銅	鋳鉄	鋼	鉛-スズはんだ
実施例7	-21℃・360時間	○	○	○	○	○	○
実施例7	98℃・360時間	○	○	○	○	○	○

【調整例 6 不凍液原液（4）】

調製例 1 で調整した B-1 液、
グリセリン、
珪酸ナトリウム（荒川科学工業株式会社製）500 g を 60 g の精製水で 20 倍
に希釈した水溶液、
を、この順で、重量比 1 : 7 : 1 の割合で混合した。

【実施例 8】

（スリップ試験）

カローラ（トヨタ自動車株式会社製）を速度 50 km/h で安定走行させ、急ブレーキをかけた。ブレーキをかけた位置から停止した位置との間の距離を測定した（天候：晴れ、気温 25℃）。路面はアスファルト舗装面である。水および、調製例 6 で調整した本発明の不凍液原液（4）の各種希釈率の希釈液を、路面に散布した。以下の条件におけるアスファルト路面上の車両走行によるテストを行った。

実施例 8-1：不凍液なしの路面走行、

実施例 8-2：本発明の不凍液の 3 倍希釈液を散布した路面走行、

実施例 8-3：5 倍希釈液を散布した路面走行、

実施例 8-4：10 倍希釈液を散布した路面走行、

実施例 8-5：水道水を散布した路面走行、

実施例 8-6：タイヤに砂を一面に付着させた車両を用いた、本発明の不凍液の 3 倍希釈液を散布した路面上の走行、

について、テストを行った。結果を表 7 に示した。

【表 7】

	アスファルト路面 散布液	タイヤ	停止位置		
			1回目	2回目	3回目
実施例 8-1	なし		7.3m	7.4m	7.7m
実施例 8-2	不凍液 3 倍希釈		9.4m	9.9m	10.6m
実施例 8-3	不凍液 5 倍希釈		10.7m	10.8m	11.5m
実施例 8-4	不凍液 10 倍希釈		10.8m	10.4m	10.9m
実施例 8-5	水道水		10.1m	9.8m	11.1m
実施例 8-6	不凍液 3 倍希釈	砂付着	12.1m	10.9m	—

表7により、スリップテストの結果、本発明の不凍液を散布した状態は、不凍液の希釈率に関係なく、水道水を散布した状態と変化ないことが示された。すなわち、通常の水による路面のぬれに対するスリップ状態となんら変化のないことがわかる。

【調製例7 (B-3液)】

EDTA・Na塩(商品名クレワット 帝国化学産業株式会社製) 20g, ドデカン二酸14g, トリルトリアゾール(商品名TT-130 城北化学工業株式会社製) 10g, カプリル酸75g, オレイン酸75g, 水酸化カリウム水溶液(33%希釈、pH11~13) 130g, ジプロピレングリコール40g, クロロゲン酸水(クロロゲン酸(和光製薬株式会社製) 1gを蒸留水4リットルに希釈した液) 10g, 水626gを調製し、混合する。これをB-3液とする。

【調製例8 不凍液】

A液(プロピレングリコール95重量%グリセリン5重量%の混合液) 30重量%、上記調製例7で調製したB-3液3重量%、水67重量%として、不凍液を調製した。

【実施例9】

上記調製例8で調製した不凍液に、この液に、アルミ7000番、エンジン用アルミ合金、銅、黄銅、鋳鉄、鋼、鉛-スズはんだ、の各金属片を浸漬し、-21℃の冷凍庫(ホシザキ(株)HPFDOMFT3)、360時間放置、および保温槽(タイガーVE真空電動ポット)内で、12時間毎に100℃に沸騰させ、98℃の保温状態を1200時間持続させた。結果を表8に示す。○は、変化がないことを示した。

【表8】

	条件	サンプル						
		アルミ 7000番	銅	黄銅	鋳鉄	鋼	ハンダ 鉛-スズ	アルミ合金 エンジン用
実施例9	-21℃ 1200時間	○	○	○	○	○	○	○
実施例9	98℃ 1200時間	○	○	○	○	○	○	○

産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかる不凍液は、新規な成分の不凍液であり、詳しくは、環境庁が指定する有害物質、エチレングリコール等の化学物質を使用せず、水を主成分とし、種々の特定された成分を含むことにより、原液で常圧で -20°C 以下、さらには -50°C 以下の条件においても、凍ることなく液状であることが可能である。種々の分野において、不凍効果、防錆効果の要求用途に応じて、水にて希釈することができ、作業性および環境性に優れ、廃液も環境に悪影響を与える物質を含まないので、廃液処理が簡便である。

また、本発明の不凍液は、エンジンに併設されるラジエータの冷却水として特に寒冷地においても使用することができる他、電気エネルギーの負担を軽減することのできる床やビルの冷房のための氷冷却機構にも使用することができ、さらには食品、薬品等の保冷剤等あらゆる不凍液を用いてなる用途に用い得る。また、水ガラスを一定量付加させ、適宜希釈した液を路面に散布することにより、路面上の水分が凍結することを防止することができる。

自動車、航空機等のエンジンの冷却装置の冷却媒体として、また、床暖房、氷蓄熱器等の熱媒体として、また道路等の凍結防止等のあらゆる用途に用いうる。さらには、防錆の効果、洗浄効果も有する。使用后、廃液は、環境に悪影響を与えず、通常の処理で排水することができる。

また、本発明の防錆剤は、上記本発明の不凍液の必須成分として用い得る他、単独で、金属加工液や、金属の保存液としても用いることができ、優れた防錆効果を有する。本発明の防錆剤も、本発明の不凍液同様に、作業性および環境性に優れ、廃液も環境に悪影響を与える物質を含まないので、廃液処理が簡便である。

請求の範囲

1. グリセリンまたはその誘導体を含み、エチレングリコールを使用しない、不凍液。
2. 凝固点が、マイナス20℃以下である、請求の範囲第1項に記載の不凍液。
3. 凝固点が、マイナス50℃以下である、請求の範囲第2項に記載の不凍液。
4. エチレングリコールを含まず、凝固点がマイナス20℃以下であり、以下のA液、B液を混合してなる、不凍液。
(A液) グリセリンを含む液
(B液) 以下の成分を含む、混合液
主成分としての水
ジカルボン酸
金属水酸化物水溶液
トリアゾール類、キレート剤、飽和脂肪酸、および不飽和脂肪酸からなる群より選択される1以上の物質。
5. さらにプロピレングリコール類を含む、請求の範囲第4項に記載の不凍液。
6. 前記ジカルボン酸が、ドデカン二酸、セバチン酸から選択される、請求の範囲第4項または第5項に記載の不凍液。
7. 前記水酸化金属塩が、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウムから選択される1または2以上である、請求の範囲第4項または第5項に記載の不凍液。
8. 前記トリアゾール類が、トリルトリアゾール、またはベンゾトリアゾールである、請求の範囲第4項または第5項に記載の不凍液。
9. 前記飽和脂肪酸が、カプロン酸、カプリル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸からなる群から選択される1または2以上である、請求の範囲第4項または第5項に記載の不凍液。
10. 前記キレート剤が、エチレンジアミン四酢酸錯体である、請求の範囲第4項または第5項に記載の不凍液。
11. 前記不飽和脂肪酸が、オレイン酸、パクセン酸、リノール酸、リノレイン酸、アラキドン酸からなる群から選択される1または2以上である、請求の範囲

囲第4項または第5項に記載の不凍液。

12. 前記B液の各成分比が、

キレート剤：	0重量%～20.0重量%
ジカルボン酸：	0.1重量%～10.0重量%
トリアゾール類：	0重量%～10.0重量%
飽和脂肪酸及び／または不飽和脂肪酸：	1.0重量%～50.0重量%
金属水酸化物水溶液：	0.10重量%～20.0重量%
水：	30.0重量%～95.0重量%

である、請求の範囲第4項または第5項記載の不凍液。

13. エチレングリコールを含まず、凝固点がマイナス20℃以下であり、以下を混合してなる、不凍液。

(A液) グリセリンを含有する液

(B液) 以下の成分を含む、混合液

エチレンジアミン四酢酸錯体、
トリルトリアゾール、
ドデカン二酸、
カプリル酸および／またはオレイン酸、
金属水酸化物水溶液、
主成分としての水

14. 前記B液の各成分比が、

エチレンジアミン4酢酸錯体：	0.5重量%～20.0重量%
ドデカン二酸：	0.1重量%～10.0重量%
トリルトリアゾール：	0.1重量%～10.0重量%
カプリル酸及び／またはオレイン酸：	1.0重量%～50.0重量%
金属水酸化物水溶液：	0.10重量%～20.0重量%
水：	30.0重量%～95.0重量%

である、請求の範囲第13項記載の不凍液。

15. 前記B液の各成分比が、

エチレンジアミン4酢酸錯体： 0.5重量%～20.0重量%

ドデカン二酸：	0.1重量%～10.0重量%
トリルトリアゾール：	0.1重量%～10.0重量%
カプリル酸：	1.0重量%～25.0重量%
オレイン酸：	1.0重量%～25.0重量%
金属水酸化物水溶液：	0.10重量%～20.0重量%
水：	30.0重量%～95.0重量%

である、請求の範囲第14項記載の不凍液。

16. さらに、ジプロピレングリコールを含む、請求の範囲第14項に記載の不凍液。

17. さらに、多価フェノール類を含む、請求の範囲第13項乃至第16項のいずれかに記載の不凍液。

18. 前記多価フェノール類が、フラボノイド、クマリン類、フェニルプロパノイド、タンニン類から選択される1以上の物質である、請求の範囲第17項に記載の不凍液。

19. 前記A液が、不凍液全量に対し、1重量%～99重量%である、請求の範囲第4項、第5項、第13項、第14項のいずれかに記載の不凍液。

20. 前記A液において、グリセリンとプロピレングリコールの重量比が、99.5：0.5～0.5：99.5である、請求の範囲第20項記載の不凍液。

21. さらに、水ガラス水溶液が含まれる、凍結防止剤に用い得る、請求の範囲第4項、第5項、第13項のいずれかに記載の不凍液。

22. 以下の成分を含む、防錆剤。

主成分としての水

ジカルボン酸

金属水酸化物水溶液

トリアゾール類、キレート剤、飽和脂肪酸、および不飽和脂肪酸からなる群より選択される1以上の物質。

23. 前記ジカルボン酸が、ドデカン二酸、セバチン酸から選択される、請求の範囲第22項に記載の防錆剤。

24. 前記水酸化金属塩が、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カ

リウムからなる群から選択される 1 または 2 以上である、請求の範囲第 2 2 項に記載の防錆剤。

25. 前記トリアゾール類が、トリルトリアゾール、またはベンゾトリアゾールである、請求の範囲第 2 2 項に記載の防錆剤。

26. 前記キレート剤が、エチレンジアミン四酢酸錯体である、請求の範囲第 2 2 に記載の防錆剤。

27. 前記飽和脂肪酸が、カプロン酸、カプリル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸からなる群から選択される 1 または 2 以上である、請求の範囲第 2 2 に記載の防錆剤。

28. 前記不飽和脂肪酸が、オレイン酸、パクセン酸、リノール酸、リノレイン酸、アラキドン酸からなる群から選択される 1 または 2 以上である、請求の範囲第 2 2 項に記載の防錆剤。

29. 以下の成分を含む、防錆剤。

エチレンジアミン 4 酢酸錯体

ドデカン二酸

トリルトリアゾール

カプリル酸および/またはオレイン酸

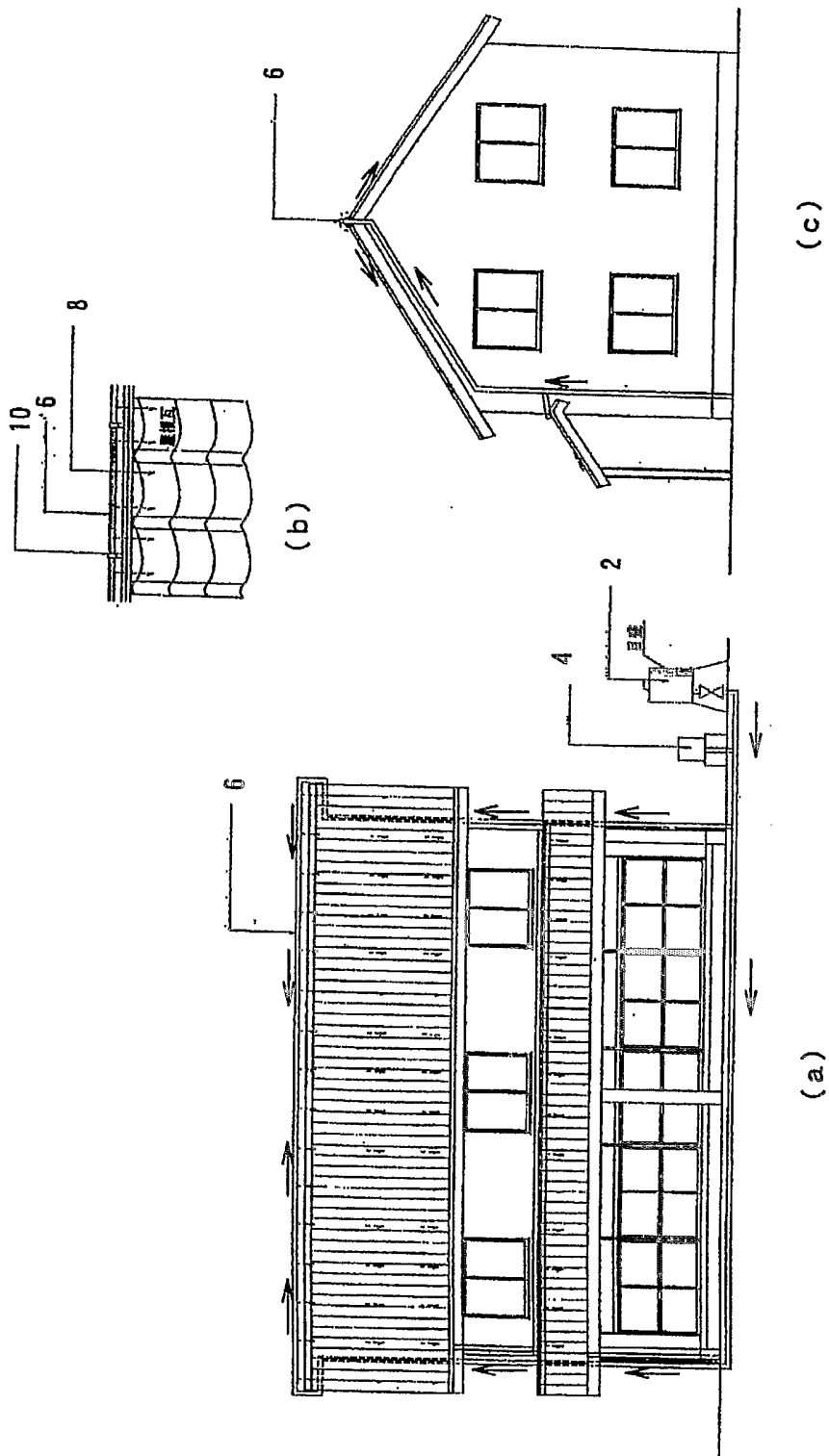
金属水酸化物水溶液

水

30. さらに、ジプロピレングリコールを含む、請求の範囲第 2 9 項に記載の防錆剤。

31. さらに、多価フェノール類を含む、請求の範囲第 2 9 項または第 3 0 項に記載の防錆剤。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K5/20, C23F11/12//C09K3/00, C09K3/18

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)

Int.Cl⁷ C09K5/00-5/20, C23F11/12;; C09K3/00, C09K3/18

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-227859 A (Tokyo Fine Chemical Kabushiki Kaisha), 02 September, 1997 (02.09.97), Claims 1, 2, 7; Par. No. [0026] (Family: none)	1-3 4-21
X	JP 2000-192010 A (Hokuyu Kensetsu Kabushiki Kaisha), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0012] to [0014]; Fig. 2 (Family: none)	1-3
X Y	EP 1152068 A1 (Yasuo FUKUTANI, Takako FUKUTANI), 11 July, 2001 (11.07.01), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0023], [0025] & WO 01/36714 A1 & US 6488749 B1	22-27, 29 4-21, 28, 30, 31

 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
19 March, 2004 (19.03.04)Date of mailing of the international search report
06 April, 2004 (06.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000875

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-279235 A (CCI Corp.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claim 1; Par. Nos. [0018], [0019] (Family: none)	11, 15, 28
Y	JP 11-80977 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0024], [0026] (Family: none)	16, 30
Y	JP 2000-160371 A (Chubu Chelest Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims 1, 2; Par. No. [0019] (Family: none)	17, 18, 31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000875

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Inventions according to claims 1 to 21 relate to "an antifreeze solution", and inventions according to claims 22 to 31 relate to "a rust inhibitor". The two groups of inventions have technical features different from each other, and therefore, are not so linked as to form a single general inventive concept.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C09K5/20, C23F11/12 // C09K3/00, C09K3/18

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C09K5/00-5/20, C23F11/12,
 C09K3/00, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-227859 A (東京ファインケミカル株式会社) 1 997.09.02、請求項1, 2, 7, 段落【0026】 (ファミリーなし)	1-3
Y		4-21
X	JP 2000-192010 A (北有建設株式会社) 200 0.07.11、請求項1~3, 段落【0012】 - 【0014】 , 図2 (ファミリーなし)	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19.03.2004
 国際調査報告の発送日 06.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 藤原 浩子
 4V 3344
 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1152068 A1 (福谷泰雄, 福谷貴子) 2001. 07. 11、請求項1~7, 段落【0023】【0025】 & WO 01/36714 A1 & US 6488749 B1	22-27, 29
Y		4-21, 28, 30, 31
Y	JP 2001-279235 A (シーシーアイ株式会社) 2001. 10. 10、請求項1, 段落【0018】【0019】 (ファミリーなし)	11, 15, 28
Y	JP 11-80977 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1999. 03. 26、請求項1~5, 段落【0024】【0026】 (ファミリーなし)	16, 30
Y	JP 2000-160371 A (中部キレスト株式会社) 2000. 06. 13、請求項1, 2, 段落【0019】 (ファミリーなし)	17, 18, 31

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲第1項ないし第21項に記載される発明は「不凍液」に関する発明であるが、請求の範囲第22項ないし第31項に記載される発明は「防錆剤」に関する発明であり、両者は発明の技術的特徴が異なるものであるので、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。