

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年4月30日 (30.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/054342 A1

- (51) 国際特許分類:
C23F 11/00 (2006.01) *C08K 5/092* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 5/34* (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/068959
- (22) 国際出願日: 2008年10月20日 (20.10.2008)
- (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 2007-275541
 2007年10月23日 (23.10.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 中部キレスト株式会社 (CHUBU CHELEST CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5450051 大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号 Osaka (JP). キレスト株式会社 (CHELEST CORPORATION) [JP/JP]; 〒5450051 大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南部 信義 (NAMBU, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒5100886 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 有松 一比古 (ARIMATSU, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒5100886 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 濱口 寿光 (HAMAGUCHI, Toshimitsu) [JP/JP]; 〒5100886 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外 (UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

(54) Title: METAL RUST INHIBITOR COMPOSITION, RESIN COMPOSITION FOR METAL RUST PREVENTION, FILM FOR METAL RUST PREVENTION, AND METHOD FOR PREVENTING METAL RUST

(54) 発明の名称: 金属防錆剤組成物、金属防錆用樹脂組成物、金属防錆用フィルムおよび金属防錆方法

(57) Abstract: Disclosed is a metal rust inhibitor composition which is useful for obtaining a film for metal rust prevention having excellent rust prevention effects on iron-based metals such as cast iron and steel, and on non-iron-based metals such as copper, zinc and aluminum. Specifically disclosed is a metal rust inhibitor composition characterized by containing (A) an alkali metal salt of an aliphatic dicarboxylic acid and (B) at least one compound selected from the group consisting of triazole compounds, pyrazolone compounds and imidazole compounds.

(57) 要約: 本発明は、鑄鉄、鉄鋼などの鉄系金属および銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属に対して、優れた防錆効果を有する金属防錆用フィルムを得るために有用な金属防錆剤組成物を提供することを目的とする。本発明の金属防錆剤組成物は、(A) 脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩と、(B) トリアゾール化合物、ピラゾロン化合物およびイミダゾール化合物よりなる群から選択される少なくとも一種とを含有することを特徴とする。

WO 2009/054342 A1

明 細 書

金属防錆剤組成物、金属防錆用樹脂組成物、金属防錆用フィルムおよび金属防錆方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属防錆剤組成物、金属防錆用樹脂組成物、金属防錆用フィルムおよび金属防錆方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、金属製品の防錆手段としては、防錆油の塗布に始まり、気化性防錆紙による梱包が用いられている。また、防錆油や気化性防錆紙の上から密閉フィルムで覆って外気から遮蔽したり、密閉フィルム内に気化性防錆剤を同封もしくは噴霧したりする方法などが採用されてきた。そして近年では、より省力化の流れから、公知の気化性防錆紙や気化性防錆剤の技術を活かし、防錆対象となる金属の種類に応じて防錆効果を有する薬剤を熱可塑性樹脂に練り込んだり、塗布・印刷したりした金属防錆用フィルムが開発されている。

[0003] このような防錆用フィルムとしては、例えば、特公昭49-21223号公報には、鉄鋼に対して防錆効果があると知られているジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩などの防錆剤組成物を熱可塑性樹脂に練り込んだ防錆フィルムが開示されている。しかし、特公昭49-21223号公報に記載されているようなジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩などの防錆剤組成物には、熱可塑性樹脂に練り込む際に、熱分解して作業環境を悪化させたり、成形品表面にブリードアウトして成形品外観を著しく悪化させ商品価値を損ねるなどの問題がある。

[0004] また、特開平11-170443号公報には、 α -オレフィン系重合体および気化性防錆剤からなる防錆層と、 α -オレフィン系重合体および吸湿性充填材からなる吸湿層との少なくとも2層からなる防錆フィルムが開示されている。この特開平11-170443号公報に記載された防錆フィルムでは、高温高湿状態が維持されるような条件下では、雰囲気中の水分が吸湿剤に飽和量吸着されるまで比較的防錆効果が維持される。しかし、高温高湿状態と低温状態が繰返されるような条件下では、金属表面に

直接結露が生じてしまい吸湿剤への依存ができないため、結局は高い防錆効果を有する防錆剤が必要となる。

- [0005] また、特許第2829314号公報には、熱可塑性樹脂にp-ターシャリーブチル安息香酸ナトリウム及びp-ターシャリーブチル安息香酸カリウムの少なくとも一種を含有する金属防錆用の樹脂組成物から得られる防錆フィルムが開示されている。しかし、該特許第2829314号公報に記載されているp-ターシャリーブチル安息香酸は安全上あまり使用が好ましくない物質である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] ところで、近年の金属製品は多種類の金属を複合し、あるいは組合せたものがほとんどであり、それら全ての金属に対して防錆効果を発揮し得る防錆剤が求められている。しかし、特公昭49-21223号公報に記載されているような亜硝酸ソーダ、ジシクロヘキシルアミン亜硝酸塩などの亜硝酸塩類は、鋳鉄および鉄鋼に対して優れた防錆性能を有するが、銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属に対しては変色や腐食を助長することが指摘されている。
- [0007] こうした状況の下で、多種類の金属に対し腐食や変色を防止する方法として、厚肉の熱可塑性樹脂フィルムや高価な多層フィルムで密封包装し、雰囲気中の水蒸気、亜硫酸イオン、硫化物イオンなどの侵入を阻止する方法が知られている。しかし、完全な密封包装には多大な手数と工程管理を要するばかりでなく包装コストを高め、製品価格を高める原因になる。
- [0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、鋳鉄、鉄鋼などの鉄系金属および銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属に対して、優れた防錆効果を有する金属防錆用フィルム、このような金属防錆用フィルムを得るために有用な金属防錆剤組成物および金属防錆用樹脂組成物を提供することを目的とする。また、当該金属防錆剤組成物を用いた鋳鉄を含む金属材を防錆する金属防錆方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決することができた本発明の金属防錆剤組成物は、(A)脂肪族ジカ

ルボン酸のアルカリ金属塩と、(B)トリアゾール化合物、ピラズロン化合物およびイミダゾール化合物よりなる群から選択される少なくとも一種とを含有することを特徴としている。

[0010] (A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩と、(B)トリアゾール化合物、ピラズロン化合物およびイミダゾール化合物よりなる群から選択される少なくとも一種とを含有させることにより、鋳鉄、鉄鋼などの鉄系金属および銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属に対して、優れた防錆効果を発揮することができる。また、本発明の金属防錆剤組成物は、ポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂に対し容易に練り込むことができ、しかも練り込み時の臭気や有害ガスの放出により作業環境を悪化させることなく、容易にフィルム化することができる。

[0011] また、本発明の金属防錆剤組成物は、さらにリン酸アルカリ金属塩を含有することが望ましい。水への溶解性が高いリン酸アルカリ金属塩を含有することにより、高温高湿での厳しい腐食環境下において、金属表面に直接結露が生じた場合でも、結露した水滴への防錆成分の溶解速度が速いため、早期より高い防錆効果が発揮される。

[0012] 本発明に用いられる前記(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩を構成する脂肪族ジカルボン酸は、炭素数10~14の脂肪族ジカルボン酸が好適である。前記トリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールが好適である。前記ピラズロン化合物としては、3-メチル-5-ピラズロン、1,3-ジメチル-5-ピラズロンおよび1-フェニル-3-メチル-5-ピラズロンよりなる群から選択される少なくとも1種が好適である。前記イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾールおよび／または2-フェニルイミダゾールが好適である。

[0013] また、本発明には上記の金属防錆剤組成物と熱可塑性樹脂とを含有する金属防錆用樹脂組成物、および、当該金属防錆用樹脂組成物から得られる金属防錆用フィルムが含まれる。当該金属防錆用フィルムを用いて、水分、ハロゲンイオン、硫黄含有ガスなどの腐食因子によって腐食を受け易い金属製品や金属部品を密封することで、金属防錆用フィルム中に存在する防錆成分が、金属製品や金属部品の表面に吸着して防錆被膜を形成し、あるいは、金属防錆用フィルムで腐食因子を遮断したり

吸収固定化したりすることで卓越した防錆効果を発揮する。

[0014] さらに、上記の金属防錆剤組成物を用いて、鋳鉄を含む金属材を防錆する金属防錆方法は、本発明の好ましい実施態様である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明の金属防錆剤組成物は、(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩と、(B)トリアゾール化合物、ピラズロン化合物およびイミダゾール化合物よりなる群から選択される少なくとも一種とを含有することを特徴としている。

[0016] まず、本発明に用いられる(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩について説明する。前記(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩は、脂肪族ジカルボン酸の有するカルボキシル基をアルカリ金属イオンで中和したものであれば、特に限定されず、市販のものを使用することができる。

[0017] 前記(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩を構成する脂肪族ジカルボン酸としては、スベリン酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$)、アゼライン酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$)、セバシン酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$)、ウンデカン二酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$)、ドデカン二酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$)、ブラシル酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$)、テトラデカン酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$)、ペンタデカン二酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$)、ヘキサデカン二酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$)などの飽和脂肪族ジカルボン酸；2-オクテン二酸($\text{HOOCCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$)、4-ノネン二酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$)などの不飽和脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ジシクロヘキシルジカルボンなどの脂環式ジカルボン酸などを挙げるることができる。これらの脂肪族ジカルボン酸は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、テトラデカン酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸が好ましく、特にセバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、テトラデカン二酸などの炭素数が10~14の飽和脂肪族ジカルボン酸が好適である。

[0018] 前記(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩を構成するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウムおよびカリウムを挙げるることができる。これらのアルカリ金属は単独

で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ナトリウムまたはカリウムが好適である。

[0019] そして、本発明に用いられる前記(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩としては、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸およびテトラデカン二酸よりなる群から選択される少なくとも一種のナトリウム塩またはカリウム塩が好ましい。これらの中でもセバシン酸ナトリウム、セバシン酸カリウム、ドデカン二酸ナトリウムがより好適である。

[0020] なお、前記脂肪族ジカルボン酸と前記アルカリ金属とを用いて、(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩を合成する場合、前記脂肪族ジカルボン酸と前記アルカリ金属との仕込み比は、前記脂肪族ジカルボン酸に対する前記アルカリ金属のモル比(アルカリ金属/脂肪族ジカルボン酸)を1.4以上2.0以下とすることが好ましく、2.0とすることが最も好ましい。前記脂肪族ジカルボン酸に対する前記アルカリ金属のモル比が2.0を超えると、合成された脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩に未中和のアルカリ金属が残留するが、このような未中和のアルカリ金属を含有する脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩を用いると、得られる金属防錆剤組成物が液状またはペースト状となり使用できなくなるおそれがある。

[0021] 本発明の金属防錆剤組成物中の前記(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩の含有率は、30質量%以上が好ましく、より好ましくは40質量%以上であり、95質量%以下が好ましく、より好ましくは90質量%以下である。金属防錆剤組成物中の前記(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩の含有率が30質量%未満では、鋳鉄、鉄鋼などの鉄系金属に対する防錆力が不十分となるおそれがあり、一方、95質量%を越えると銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属に対する防錆力が不十分となるおそれがある。

[0022] 次に、(B)トリアゾール化合物、ピラズロン化合物およびイミダゾール化合物について説明する。

[0023] 前記トリアゾール化合物は、分子中にトリアゾール骨格を有する化合物であれば特に限定されない。前記トリアゾール化合物としては、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸、3-アミノ-1, 2, 4-トリア

ゾール、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールおよびこれらのアルカリ金属塩などを挙げることができる。これらのトリアゾール化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾールおよびベンゾトリアゾールのナトリウム塩が好適である。

[0024] 前記ピラゾロン化合物は、分子中にピラゾロン骨格を有する化合物であれば特に制限されない。前記ピラゾロン化合物としては、3-メチル-5-ピラゾロン、1, 3-ジメチル-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンなどを挙げることができる。これらのピラゾロン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0025] 前記イミダゾール化合物は、分子中にイミダゾール骨格を有する化合物であれば特に限定されない。前記イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ホルミルイミダゾール、4-ホルミルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸などを挙げることができる。これらのイミダゾール化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールが好ましい。

[0026] 本発明の金属防錆剤組成物中の(B)トリアゾール化合物、ピラゾロン化合物およびイミダゾール化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物の含有率は、5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上であり、70質量%以下が好ましく、より好ましくは60質量%以下である。これらの化合物の含有率が5質量%未満では、銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属に対する防錆力が不十分となるおそれがあり、70質量%を超えると、鋳鉄、鉄鋼などの鉄系金属に対する防錆力が不十分となるおそれがある。

[0027] また、本発明の金属防錆剤組成物中の(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩の含有量に対する、(B)トリアゾール化合物、ピラゾロン化合物およびイミダゾール化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物の含有量の質量比((B)/(A))は、5/95以上が好ましく、より好ましくは10/90以上であり、70/30以下が好ま

しく、より好ましくは60/40以下である。

- [0028] 本発明の金属防錆剤組成物は、上記の(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩および(B)トリアゾール化合物、ピラズロン化合物およびイミダゾール化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物に加えて、リン酸アルカリ金属塩を含有しても良い。水への溶解性が高いリン酸アルカリ金属塩を含有することにより、高温高湿での厳しい腐食環境下において、金属表面に直接結露が生じた場合でも、結露した水滴への防錆成分の溶解速度が速いため、早期より高い防錆効果が発揮される。
- [0029] 前記リン酸アルカリ金属塩としては、リン酸二水素一リチウム、リン酸二水素一ナトリウム、リン酸二水素一カリウムなどの第一リン酸塩；リン酸一水素二リチウム、リン酸一水素二ナトリウム、リン酸一水素二カリウムなどの第二リン酸塩；リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウムなどの第三リン酸塩を挙げることができる。これらのリン酸アルカリ金属塩は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、リン酸一水素二リチウム、リン酸一水素二ナトリウム、リン酸一水素二カリウムなどの第二リン酸塩が好ましく、特にリン酸一水素二ナトリウムが好適である。
- [0030] 前記リン酸アルカリ金属塩を添加する場合には、本発明の金属防錆剤組成物中のリン酸アルカリ金属塩の含有率は、5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上であり、40質量%以下が好ましく、より好ましくは30質量%以下である。リン酸アルカリ金属塩の含有率が5質量%未満では、脂肪族ジカルボン酸アルカリ金属塩の水分への溶解速度が遅くなるため、防錆力が不十分となるおそれがあり、40質量%を超えると、相対的に、金属防錆剤組成物中の上記(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩および(B)トリアゾール化合物、ピラズロン化合物およびイミダゾール化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物の割合が低くなるため、防錆力が低下するおそれがある。
- [0031] 本発明の金属防錆剤組成物には、吸湿性充填剤、吸湿性ポリマー（ポリアクリル酸ソーダ等）などを適宜配合することができる。
- [0032] 前記吸湿性充填剤としては、金属ハロゲン化物、金属酸化物、金属硫酸塩、シリカゲルなどを用いることができる。
- [0033] 次に、本発明の金属防錆用樹脂組成物について説明する。本発明の金属防錆用

樹脂組成物は、上記金属防錆剤組成物と、熱可塑性樹脂とを含有するものである。

[0034] 前記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン樹脂；アクリロニトリル樹脂；ブタジエン・スチレン樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂；ナイロン6、ナイロン12、非晶質ナイロンなどのポリアミド系樹脂；エチレン-酢酸ビニルやアクリル酸エステルなどの共重合体樹脂；アイオノマー樹脂などを挙げることができる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でもポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂が好ましく、特にポリエチレンが好適である。

[0035] なお、前記金属防錆剤組成物と前記熱可塑性樹脂とを混合する方法は、特に限定されず、公知の方法を採用すればよい。例えば、あらかじめ作製し粉碎機などで粉末状にした金属防錆剤組成物を、熱可塑性樹脂のペレットまたは粉末に添加し、バンバリーミキサー、ミキシングロールニーダー、二軸混練押出機などの装置を用いて混合すればよい。

[0036] 金属防錆用樹脂組成物中の前記金属防錆剤組成物の含有率は、0.1質量%以上が好ましく、より好ましくは0.5質量%以上であり、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下である。前記金属防錆剤組成物の含有率が0.1質量%未満では、金属に対する防錆力が悪くなるおそれがあり、10質量%を超えると、金属防錆用樹脂組成物から得られる成形品の強度特性を失ったり、成形品の水蒸気透過性およびガス透過性が大きくなり防錆に逆効果となるおそれがある。

[0037] 金属防錆用樹脂組成物は、金属防錆剤組成物および熱可塑性樹脂に加えて、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、補強剤などを適宜添加することができる。

[0038] 次に、本発明の金属防錆用フィルムについて説明する。本発明の金属防錆用フィルムは、上記金属防錆用樹脂組成物から得られるものである。

[0039] 前記金属防錆用樹脂組成物から金属防錆用フィルムを形成する方法としては、公知のフィルム形成方法を採用することができ、例えば、インフレーション法、T-ダイキャスト法などを挙げることができる。また、金属防錆用フィルムを成形する際の成形温

度は、防錆成分の蒸発・昇華を極力抑えるために、防錆成分の分解温度以下の温度とすることが好ましい。そのため、フィルム成形温度は180°C以下が好ましく、より好ましくは160°C以下、さらに好ましくは140°C以下である。

[0040] 本発明の金属防錆用フィルムの厚みは、30 μ m以上が好ましく、より好ましくは80 μ mであり、500 μ m以下が好ましく、より好ましくは200 μ mである。

[0041] 本発明の金属防錆剤組成物を用いた金属防錆方法としては、金属防錆剤組成物を粉末状にして金属製品と同封する方法；金属防錆剤組成物を紙に塗布し、いわゆる防錆紙として金属製品を包装する方法などを挙げることができる。また、金属防錆剤組成物を含有する金属防錆用樹脂組成物を、溶剤などで希釈して、スプレー、浸漬などの手段によって金属製品に塗布する方法；金属防錆用樹脂組成物から金属防錆用フィルムを形成し、金属製品を包装する方法などが挙げられる。これらの中でも、より省力化を図れることから、金属防錆用フィルムを用いて金属製品を包装する方法が好ましい。

[0042] 本発明の金属防錆剤組成物を用いた金属防錆方法は、鋳鉄、鉄鋼などの鉄系金属のみならず、銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属に対しても優れた防錆効果を発揮する。なお、本発明の金属防錆剤組成物は、鋳鉄に対して優れた防錆効果を発揮するので、本発明の金属防錆方法は、鋳鉄を含む金属材に対して好適に使用される。

[0043] 本発明によれば、鋳鉄、鉄鋼などの鉄系金属および銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属に対して、優れた防錆効果を有する金属防錆用フィルム、および、このような金属防錆用フィルムを得るために有用な金属防錆剤組成物が得られる。また、本発明の金属防錆方法によれば、鋳鉄を含む金属材をより効果的に防錆することができる。

[0044] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

実施例 1

[0045] セバシン酸ナトリウム(豊国製油株式会社製、製品名「SA-NA」とベンゾトリアゾール(キレスト株式会社製、製品名「C. V. I. 」)とを質量比で80:20の割合となるように混合して金属防錆剤組成物を得た。次いで、得られた金属防錆剤組成物を粉砕機で100 μ m以下に粉砕したものを、低密度ポリエチレン(東ソー株式会社製、製品名「ペトロセン180」:密度0.922g/cm³、メルトフローレート2.0g/10min)に対して1.0質量%となるように添加してよく混合した後、インフレーション法にて成形温度160°Cで、厚さ100 μ mのフィルムNo. 1を得た。

実施例 2

[0046] 実施例1において、ベンゾトリアゾールを、トリルトリアゾール(キレスト株式会社製、製品名「C. V. I. TT」)に変更したこと以外は実施例1と同様にして金属防錆剤組成物を得た。次いで、実施例1と同様にしてフィルムNo. 2を得た。

実施例 3

[0047] ベンゾトリアゾール(キレスト株式会社製、製品名「C. V. I. 」)1モルに対して、0.5モルのNaOHを、水存在下で混合反応させた後、スプレードライ方式により水分を蒸発させて水分値0.5質量%以下にしたベンゾトリアゾールのナトリウム塩の結晶を得た。実施例1において、ベンゾトリアゾールを、上記ベンゾトリアゾールのナトリウム塩に変更したこと以外は実施例1と同様にして金属防錆剤組成物を得た。次いで、実施例1と同様にしてフィルムNo. 3を得た。

実施例 4

[0048] 実施例1において、ベンゾトリアゾールを、3-メチルー5-ピラゾロン(大塚製薬株式会社製)に変更したこと以外は実施例1と同様にして金属防錆剤組成物を得た。次いで、実施例1と同様にしてフィルムNo. 4を得た。

実施例 5

[0049] 実施例1において、ベンゾトリアゾールを、2-メチルイミダゾール(日本合成化学株式会社製、製品名「2MI」)に変更したこと以外は実施例1と同様にして金属防錆剤組成物を得た。次いで、実施例1と同様にしてフィルムNo. 5を得た。

実施例 6

[0050] セバシン酸(豊国製油株式会社製、製品名「HOKOKU-SA」)1モルに対して、2モルのKOHを、水存在下で混合反応させた後、スプレードライ方式により水分を蒸発させて水分値0.5質量%以下にしたセバシン酸カリウムの結晶を得た。実施例1において、セバシン酸ナトリウムを、上記セバシン酸カリウムに変更したこと以外は実施例1と同様にして金属防錆剤組成物を得た。次いで、実施例1と同様にしてフィルムNo. 6を得た。

実施例 7

[0051] ドデカン二酸(デュポン株式会社製、製品名「コーフリーM-2」)1モルに対して、2モルのNaOHを、水存在下で混合反応させた後、スプレードライ方式により水分を蒸発させて水分値0.5質量%以下にしたドデカン二酸ナトリウムの結晶を得た。実施例1において、セバシン酸ナトリウムを、上記ドデカン二酸ナトリウムに変更したこと以外は実施例1と同様にして金属防錆剤組成物を得た。次いで、実施例1と同様にしてフィルムNo. 7を得た。

実施例 8

[0052] セバシン酸ナトリウム(豊国製油株式会社製、製品名「SA-NA」)とベンゾトリアゾール(キレスト株式会社製、製品名「C. V. I.」)と無水リン酸一水素二ナトリウム(太平化学産業株式会社製)とを、質量比で70:15:15の割合となるように混合した後、粉砕機で100 μ m以下に粉砕して金属防錆剤組成物を得た。次いで、実施例1と同様にしてフィルムNo. 8を得た。

実施例 9

[0053] 低密度ポリエチレン(東ソー株式会社製、製品名「ペトロセン180」:密度0.922g/cm³、メルトフローレート2.0g/10min)を用いて、インフレーション法にて成形温度160°Cで、厚さ100 μ mのフィルムNo. 9を得た。

実施例 10

[0054] セバシン酸ナトリウム(豊国製油株式会社製、製品名「SA-NA」)を、低密度ポリエチレン(東ソー株式会社製、製品名「ペトロセン180」:密度0.922g/cm³、メルトフローレート2.0g/10min)に対して1.0質量%となるように添加してよく混合した後、

インフレーション法にて成形温度160°Cで、厚さ100 μ mのフィルムNo. 10を得た。

実施例 11

[0055] 実施例10において、セバシン酸ナトリウムを、実施例6で得たセバシン酸カリウムに変更したこと以外は実施例10と同様にしてフィルムNo. 11を得た。

実施例 12

[0056] 実施例10において、セバシン酸ナトリウムを、ベンゾトリアゾール(キレスト株式会社製、製品名「C. V. I. 」)に変更したこと以外は実施例10と同様にしてフィルムNo. 12を得た。

実施例 13

[0057] p-ターシャリーブチル安息香酸(クラリアントジャパン株式会社製)1モルに対して、1モルのNaOHを、水存在下で混合反応させた後、スプレードライ方式により水分を蒸発させて水分値0.5質量%以下にしたp-ターシャリーブチル安息香酸ナトリウムの結晶を得た。実施例10において、セバシン酸ナトリウムを、上記p-ターシャリーブチル安息香酸ナトリウム塩に変更したこと以外は実施例10と同様にしてフィルムNo. 13を得た。

実施例 14

[0058] 実施例13で得たp-ターシャリーブチル安息香酸ナトリウムとベンゾトリアゾール(キレスト株式会社製、製品名「C. V. I. 」)とを、質量比で80:20の割合となるように混合した後、粉碎機で100 μ m以下に粉碎して金属防錆剤組成物を得た。次いで、実施例1と同様にしてフィルムNo. 14を得た。

[0059] 以上のフィルムNo. 1~14について、防錆試験を行った。防錆試験の詳細は、次の通りである。

[0060] 試験片の種類および寸法

鋳鉄板:JIS G 5501(1995) FC-200、50×50×2mm

鉄鋼板:JIS G 3141(2005) SPCC-SB、60×80×1.2mm

銅板:JIS H 3100(2006) C1100P、40×60×1.5mm

亜鉛板:JIS H 4321(1953) 第2種、40×60×1.5mm

アルミニウム板:JIS H 4000(2006) A1050P、40×60×1.5mm

[0061] 試験片の前処理

鋳鉄板および鉄鋼板は、#240の研磨布で乾式研磨後、メタノール、アセトンで脱脂、洗浄してから乾燥させた。亜鉛板、銅板およびアルミニウム板は、#320の耐水研磨紙を用いて脱イオン水中で研磨した後、メタノールおよびアセトンで脱脂、洗浄してから乾燥させた。

[0062] 防錆試験

上記で得たフィルムNo. 1~14を用いて2種類の大きさ(100×150mm、60×110mm)の防錆用フィルム袋を作製した。そして、鉄鋼板試験片は100×150mmの防錆用フィルム袋に、鋳鉄板、銅板、亜鉛板およびアルミニウム板試験片は60×110mmの防錆用フィルム袋に入れ、防錆用フィルム袋を外部から抑えて内部の空気を抜気した後、ヒートシールで密封包装し、25℃室内にて16時間密封保持させた。密封保持した後の各試験片を内包した防錆用フィルム袋について、環境試験機(KATO社製、型式「シルバリーエンペラー」)を用いて、防錆試験を行った。結果を表1に示した。

[0063] なお、防錆試験における環境試験機の温湿度条件は、5℃・RH95%・3時間→50℃・RH95%・3時間→5℃・RH95%・3時間→50℃・RH95%・15時間の計24時間を1サイクルとし、30サイクル繰り返した後の試験片表面の錆および腐食、変色状態を評価した。

[0064] 評価基準

- ◎:腐食、変色なし。
- :極僅かな腐食(点さび1~3個または変色面積10%未満)。
- △:軽度の腐食(点さび4~9個または変色面積10~30%未満)。
- ×:明確な腐食(点さび10個以上または変色面積30~50%未満)。
- ××:激しい腐食(腐食、変色面積50%以上)。

[0065] [表1]

フィルムNo.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
金属防錆剤組成物 配合	セバシン酸ナトリウム	80	80	80	80	80	-	-	70	-	100	-	-	-	-
	セバシン酸カリウム	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	ドデカン二酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	-	-	-
	ペンゾトリアゾール	20	-	-	-	-	20	20	15	-	-	-	100	-	20
	トリルトリアゾール	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ペンゾトリアゾールのナトリウム塩	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-メチル-5-ピラゾロン	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-メチルイミダゾール	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無水リン酸一水素二ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-
	p-ターシャリールブチル安息香酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
防錆試験	鑄鉄板	○	○	◎	○	○	◎	○	◎	x x	x	△	x	△	△
	鉄鋼板	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x x	◎	◎	x	◎	◎
	銅板	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△	◎	△	◎
	亜鉛板	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x x	x x	x x	○	x	○
	アルミニウム板	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	◎	○	◎

配合:質量部

[0066] フィルムNo. 1～8は、本発明の金属防錆剤組成物を含有するものである。これらフィルムNo. 1～8では、鋳鉄、鉄鋼などの鉄系金属だけでなく、銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属に対しても優れた防錆効果を有することがわかる。また、フィルムNo. 8については、無水リン酸一水素二ナトリウムを含有することにより、金属防錆剤組成物の結露した水への溶解速度が高く、早期より高い防錆効果が発揮されるため、防錆効果が特に優れていることがわかる。

[0067] ファイルNo. 9～14は、本発明の金属防錆剤組成物を含有しないものである。これらフィルムNo. 9～14では、鋳鉄、鉄鋼などの鉄系金属および、銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属に対して優れた防錆効果を得られていないことがわかる。また、フィルムNo. 1～8では、鋳鉄板に対して高い防錆効果を維持しているが、本発明の金属防錆剤組成物を含有しないフィルムNo. 9～14では、いずれも鋳鉄板に対して防錆効果を得られていないことがわかる。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明は、鋳鉄、鉄鋼などの鉄系金属および銅、亜鉛、アルミニウムなどの非鉄系金属をより効果的に防錆することができる。

請求の範囲

- [1] (A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩と、(B)トリアゾール化合物、ピラズロン化合物およびイミダゾール化合物よりなる群から選択される少なくとも一種とを含有することを特徴とする金属防錆剤組成物。
- [2] さらにリン酸アルカリ金属塩を含有する請求項1に記載の金属防錆剤組成物。
- [3] 前記(A)脂肪族ジカルボン酸のアルカリ金属塩を構成する脂肪族ジカルボン酸が、炭素数10～14の脂肪族ジカルボン酸である請求項1または2に記載の金属防錆剤組成物。
- [4] 前記トリアゾール化合物が、ベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールである請求項1～3のいずれかに記載の金属防錆剤組成物。
- [5] 前記ピラズロン化合物が、3-メチル-5-ピラズロン、1, 3-ジメチル-5-ピラズロンおよび1-フェニル-3-メチル-5-ピラズロンよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載の金属防錆剤組成物。
- [6] 前記イミダゾール化合物が、2-メチルイミダゾールおよび／または2-フェニルイミダゾールである請求項1～5のいずれかに記載の金属防錆剤組成物。
- [7] 請求項1～6のいずれかに記載の金属防錆剤組成物と、熱可塑性樹脂とを含有する金属防錆用樹脂組成物。
- [8] 請求項7に記載の金属防錆用樹脂組成物から得られる金属防錆用フィルム。
- [9] 請求項1～6のいずれかに記載の金属防錆剤組成物を用いて、鋳鉄を含む金属材を防錆することを特徴とする金属防錆方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/068959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23F11/00(2006.01) i, *C08J5/18*(2006.01) i, *C08K3/32*(2006.01) i, *C08K5/092*
 (2006.01) i, *C08K5/34*(2006.01) i, *C08L101/00*(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)
C23F11/00-11/18, *C23F14/00-17/00*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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.
<u>X</u> Y	WO 2005/068559 A1 (Chubu Chelest Co., Ltd., Chelest Corp.), 28 July, 2005 (28.07.05), Claims 1, 4, 5, 6, 9, 10; page 1, lines 14 to 17; page 5, line 22 to page 10, line 17 & US 2007/0145334 A1 & CN 1910237 A	<u>1, 3, 4, 7, 8, 9</u> 2, 5, 6
Y	WO 2007/037045 A1 (Chubu Chelest Co., Ltd., Chelest Corp.), 05 April, 2007 (05.04.07), Claims 9, 11, 14; Par. No. [0046] (Family: none)	2, 5, 6

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 30 October, 2008 (30.10.08)	Date of mailing of the international search report 11 November, 2008 (11.11.08)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/068959

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 10-324982 A (Kabushiki Kaisha Daiwa Kasei Kenkyusho), 08 December, 1998 (08.12.98), Par. Nos. [0006], [0025] to [0033] (Family: none)	5,6
Y	JP 7-3477 A (Nippon Kakoh Seishi Co., Ltd.), 06 January, 1995 (06.01.95), Par. No. [0006] (Family: none)	5,6
Y	JP 60-251287 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 11 December, 1985 (11.12.85), Claim 1 (Family: none)	5,6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23F11/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i, C08K5/092(2006.01)i, C08K5/34(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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.Cl. C23F11/00-11/18, C23F14/00-17/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

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	WO 2005/068559 A1 (中部キレスト株式会社、キレスト株式会社) 2005.07.28, 請求の範囲 1, 4, 5, 6, 9, 10, 第1頁第14	1, 3, 4, 7, 8, 9
Y	行~第17行, 第5頁第22行~第10頁第17行 & US 2007/0145334 A1 & CN 1910237 A	2, 5, 6
Y	WO 2007/037045 A1 (中部キレスト株式会社、キレスト株式会社) 2007.04.05, 請求の範囲 9, 11, 14, 【0046】 (ファミリー なし)	2, 5, 6

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、一般的な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

の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

30.10.2008

国際調査報告の発送日

11.11.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

市枝 信之

4E

4143

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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
Y	JP 10-324982 A (株式会社大和化成研究所) 1998. 12. 08, 【0006】, 【0025】 - 【0033】 (ファミリーなし)	5, 6
Y	JP 7-3477 A (日本加工製紙株式会社) 1995. 01. 06, 【0006】 (ファミリーなし)	5, 6
Y	JP 60-251287 A (大塚化学株式会社) 1985. 12. 11, 特許請求の範囲1 (ファミリーなし)	5, 6