

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-143191

(P2004-143191A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C09K 5/08

C09K 5/00

E

4K062

C09K 3/00

C09K 3/00

1O2

C23F 11/12

C23F 11/12

1O1

F01P 11/06

C23F 11/12

1O2

F01P 11/14

F01P 11/06

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-306217 (P2002-306217)

(22) 出願日 平成14年10月21日 (2002.10.21)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 591125289

日本ケミカル工業株式会社

静岡県清水市吉川813

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

(72) 発明者 植野 賢治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 新井 博之

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷却液組成物

(57) 【要約】

【課題】 Mg合金及びAl合金に対する腐食抑制に優れた冷却液組成物の提供。

【解決手段】 グリコール類及びアルコール類から選択される融点降下剤を主成分とし、OH基を6個以上もつ多価アルコール及び炭素数9～12の有機酸を含有する。多価アルコールがマグネシウム合金の腐食を主に抑制し有機酸がアルミニウム合金の腐食を主に抑制する。前記多価アルコールはポリグリセリン及び／又はソルビトールであり、前記有機酸はセバシン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸及び／又はドデカン二酸であることが好ましい。多価アルコール及び有機酸の添加量としては、水と混合した組成物水溶液を基準として、使用時の前記多価アルコールの濃度が1～3質量％であり、前記有機酸の濃度が5～10質量％であることが好ましい。また、前記融点降下剤はエチレングリコール、プロピレングリコール及び／又はジエチレングリコールであることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グリコール類及びアルコール類からなる群から選択される融点降下剤を主成分とする冷却液組成物であって、

OH基を6個以上もつ多価アルコール及び炭素数9～12の有機酸からなる腐食抑制剤を含有することを特徴とする冷却液組成物。

【請求項 2】

前記多価アルコールはポリグリセリン及び／又はソルビトールであり、

前記有機酸はセバシン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸及び／又はドデカン二酸である請求項1に記載の冷却液組成物。

10

【請求項 3】

水と混合した組成物水溶液として用いる前記冷却液組成物であって、使用時の前記多価アルコールの濃度が1～3質量%であり、前記有機酸の濃度が5～10質量%である請求項1又は2に記載の冷却液組成物。

【請求項 4】

前記融点降下剤はエチレングリコール、プロピレングリコール及び／又はジエチレングリコールである請求項1～3のいずれかに記載の冷却液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、自動車などの内燃機関の冷却水中に混合される冷却液組成物及び冷却液組成物中に添加して用いる冷却液組成物用添加剤に関し、特に詳しくはマグネシウム合金及びアルミニウム合金に対する腐食抑制効果に優れた冷却液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車エンジンのような内燃機関には、軽量化を目的としてアルミニウム合金が用いられることがある。そして、更なる省資源・省エネルギーの目的でアルミニウム合金と共にマグネシウム合金からなる部品を採用することを検討する動きがある。

【0003】

マグネシウムは、実用金属中最も比重が軽い金属であり且つリサイクル性にも優れている。マグネシウム合金は既にノートパソコンの筐体等においてプラスチック代替品として実用化されている。

30

【0004】

しかしながら、マグネシウムは実用金属中で最も標準電位電位が卑であり耐食性が低く、実用化には耐食性を考慮する必要がある。内燃機関には冷却系が設けられており、冷却液と接することから、耐食性を考慮する必要がある。耐食性を向上するためにはマグネシウム合金自身の耐食性を向上するほかに、冷却系に用いられている冷却水によって達成することが考えられる。

【0005】

ところで、冷却液には金属の種類を問わず腐食を防止することが求められている。従来から、自動車エンジンの冷却液には、アルコール類やグリコール類などの融点降下剤を主成分とする冷却液組成物が添加され、冬季の凍結が防止されている。ところがアルコール類やグリコール類には防錆作用が全くなく、そのままでは冷却水流路を構成する金属の腐食を抑制できない。

40

【0006】

そこで冷却液組成物には一般に、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、トリルトリアゾール、トリエタノールアミン塩などから選ばれる防錆剤が添加され、冷却水に所定量混合された使用時における金属の腐食が防止されている。また、セバシン酸やアジピン酸等のジカルボン酸を腐食抑制剤として添加する冷却液組成物が

50

ある（特許文献 1 及び 2）。

【0007】

【特許文献 1】

特開 2002-30281 号公報

【特許文献 2】

特開平 10-30086 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来、冷却系にマグネシウム合金を採用した例がなく、従来の冷却液組成物は耐食性の低いマグネシウムの耐食性向上を考慮したものではなかった。

10

【0009】

本発明の冷却液組成物は、マグネシウム合金及びアルミニウム合金、特にマグネシウム合金に対する腐食抑制効果に優れた冷却液組成物を提供することを解決する課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

マグネシウム合金の腐食は非常に速く、接触面から非常に深い層まで腐食により侵されるのが一般的である。この原因としてはマグネシウム合金の表面に生成した腐食生成物によるものであり、この腐食生成物が付着しないようにすることでマグネシウム合金の耐食性を向上できる。

【0011】

20

マグネシウム合金の表面に腐食生成物を付着させないためには、腐食生成物が生成される前に表面を保護すると同時に腐食生成物の原因である水酸基より早く腐食抑制剤が表面に吸着する必要がある。ここで、マグネシウム合金とアルミニウム合金とでは腐食の形態が異なり、各々の腐食を抑制する処方を検討する必要がある。

【0012】

上記課題を解決する目的で本発明者らは鋭意研究を行った結果、多価アルコールと有機酸とを組み合わせることで添加することによりマグネシウム合金及びアルミニウム合金に対する耐食性が向上することを見出し、以下の発明を行った。

【0013】

すなわち、本発明の冷却液組成物は、グリコール類及びアルコール類からなる群から選択される融点降下剤を主成分とする冷却液組成物であって、OH基を6個以上もつ多価アルコール及び炭素数9～12の有機酸からなる腐食抑制剤を含有することを特徴とする（請求項1）。

30

【0014】

多価アルコールがマグネシウム合金の腐食を主に抑制し有機酸がアルミニウム合金の腐食を主に抑制するものと考えられる。

【0015】

そして、前記多価アルコールはポリグリセリン及び／又はソルビトールであり、前記有機酸はセバシン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸及び／又はドデカン二酸であることが好ましい（請求項2）。多価アルコール及び有機酸の添加量としては、水と混合した組成物水溶液の状態を基準として、使用時の前記多価アルコールの濃度が1～3質量%であり、前記有機酸の濃度が5～10質量%であることが好ましい（請求項3）。

40

【0016】

また、前記融点降下剤はエチレングリコール、プロピレングリコール及び／又はジエチレングリコールであることが好ましい（請求項4）。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の冷却液組成物について実施形態に基づき詳細に説明する。本冷却液組成物は、冷却系内において冷却液組成物を水に溶解した冷却液として用いる。一般的に、本冷却液組成物は冷却液全体に対して通常20～60体積%混合されて使用される。したがっ

50

て以下に説明する化合物は、少なくとも使用時には冷却液として完全に溶解している必要がある。

【0018】

本実施形態の冷却液組成物は融点降下剤と腐食抑制剤とを有する。融点降下剤はグリコール類及びアルコール類からなる群から選択される1以上の化合物である。グリコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール等がある。アルコール類としてはメタノール、エタノール、2-プロパノール等がある。

【0019】

腐食抑制剤としては多価アルコール及び有機酸の双方を必須とする。多価アルコールとしてはOH基を6個以上含む化合物である。多価アルコールとしてはポリグリセリン、ソルビトール、マルトース、果糖が例示できる。好ましい多価アルコールとしては、ポリグリセリン $\{HO(CH_2CH(OH)CH_2O)_nH$; n は4以上である。 n は12以下が溶解性の観点から好ましい。}及び／又はソルビトールであることが好ましい。

【0020】

有機酸としては炭素数9~12の有機酸であり、ジカルボン酸が好ましく、更にはセバシン酸、グリコール酸及び／又はアジピン酸であることが好ましい。有機酸としては特にセバシン酸が好ましい。炭素数を9以上とすることで防食性(鉄等に対する)が向上し、炭素数を12以下とすることで十分な溶解性をもち貯蔵安定性が向上する。

【0021】

腐食抑制剤としては、これ以外にも一般的な防錆剤としてのリン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩、ケイ酸塩、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、トリルトリアゾール、トリエタノールアミン塩などを含有できる。これにより防食性が一層向上できる。特に、有機酸系の防錆剤を添加することにより、高い腐食抑制効果を発揮できる。

【0022】

【実施例】

(実施例1)

融点降下剤としてのエチレングリコールを30質量%有する水溶液中に、腐食抑制剤としてのポリグリセリン(多価アルコール; $n=4$)及びセバシン酸(有機酸)をそれぞれ全体に対して3質量%及び10質量%となるように溶解させた水溶液を本実施例の試験試料とした。この試験試料は本発明の冷却液組成物を水に溶解させた組成物水溶液である(以下の実施例及び比較例についても同じ)。

【0023】

(実施例2)

エチレングリコールを30質量%有する水溶液中に、腐食抑制剤としてのソルビトール(多価アルコール)及びセバシン酸をそれぞれ全体に対して3質量%及び10質量%となるように溶解させた水溶液を本実施例の試験試料とした。

【0024】

(実施例3)

エチレングリコールを30質量%有する水溶液中に、腐食抑制剤としてのソルビトール(多価アルコール)及びセバシン酸をそれぞれ全体に対して1質量%及び10質量%となるように溶解させた水溶液を本実施例の試験試料とした。

【0025】

(実施例4)

エチレングリコールを30質量%有する水溶液中に、腐食抑制剤としてのソルビトール(多価アルコール)及びセバシン酸をそれぞれ全体に対して1質量%及び5質量%となるように溶解させた水溶液を本実施例の試験試料とした。

【0026】

(比較例1)

エチレングリコールを30質量%有する水溶液中に、腐食抑制剤としてのポリグリセリン

($n = 4$) を全体に対して 3 質量% となるように溶解させた水溶液を本比較例の試験試料とした。

【0027】

(比較例 2)

エチレングリコールを 30 質量% 有する水溶液中に、腐食抑制剤としてのセバシン酸を全体に対して 10 質量% となるように溶解させた水溶液を本比較例の試験試料とした。

【0028】

(比較例 3)

融点降下剤としてのエチレングリコールを 30 質量% 有する水溶液を本比較例の試験試料とした。

【0029】

(試験)

金属腐食性試験を J I S K 2 2 3 4 に基づいて行った。具体的には、実施例 1～4 及び比較例 1、2 の試験試料 750 mL を 88℃ に保持し、その中にマグネシウム合金 (A Z 9 1) 製の板 (50 mm × 25 mm × 3 mm) を浸漬した。浸漬中は試験試料中に空気を 100 mL / 分の流量でバブリングした。試験前後のマグネシウム合金板の質量変化を測定すると共に外観の変化を観察した。アルミニウム合金 (J I S A C 2 A) 製の板 (50 mm × 25 mm × 3 mm) についても同様の試験を行った。結果を表 1 に示す。

【0030】

【表 1】

	腐食抑制剤(質量%)		質量変化(mg/cm ²)	
	多価アルコール	有機酸	マグネシウム合金	アルミニウム合金
実施例 1	ポリグリセリン	セバシン酸	-0.20	-0.10
	3	10	腐食なし、金属光沢	腐食なし、金属光沢
実施例 2	ソルビトール	セバシン酸	-0.19	-0.10
	3	10	腐食なし、金属光沢	腐食なし、金属光沢
実施例 3	ソルビトール	セバシン酸	-0.21	-0.08
	1	10	腐食なし、金属光沢	腐食なし、金属光沢
実施例 4	ソルビトール	セバシン酸	-0.21	-0.10
	1	5	腐食なし、金属光沢	腐食なし、金属光沢
比較例 1	ポリグリセリン	—	-0.21	-0.15
	3	—	腐食なし、金属光沢	腐食、黒変
比較例 2	—	セバシン酸	-1.00	-0.08
	—	10	腐食、黒変	腐食なし、金属光沢
比較例 3	—	—	-2.00	-0.20
	—	—	腐食、黒変	腐食、黒変

【0031】

表 1 から明らかなように、実施例 1～4 のすべての試験試料に浸漬したマグネシウム合金及びアルミニウム合金はいずれも防食効果が認められた。また、実施例 1 と比較例 1 との比較から明らかなように、ポリグリセリン単独で冷却液に添加しても効果をもつが (質量変化 -0.21 mg/cm^2)、有機酸であるセバシン酸と併用することで防食効果が向上した (質量変化 -0.20 mg/cm^2)。

【0032】

つまり、多価アルコールと有機酸とは併せて添加することにより互いに相乗的な効果を発揮することが分かった。

【0033】

ここで、実施例 2～4 の結果から、多価アルコールの添加量としては冷却液全体を基準として少なくとも 1 質量% 以上の添加で、有機酸の添加量としては冷却液全体を基準として少なくとも 5 質量% 以上の添加の添加で十分な効果を発揮できることが分かった。

【 0 0 3 4 】

【 発 明 の 効 果 】

以上説明したように、本発明の冷却液組成物は多価アルコール及び有機酸からなる腐食抑制剤を組成中に含有することにより、マグネシウム合金及びアルミニウム合金に対する腐食を抑制する効果が発揮できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
F O 1 P 11/14 E

(72)発明者 田見 秀行
静岡県清水市吉川 8 1 3 番地 日本ケミカル工業株式会社内
F ターム (参考) 4K062 AA03 BA08 BB01 BB04 BB06 BB12 BB18 CA05 CA10 FA03
FA16 GA01