

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年4月23日(23.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/056546 A1

- (51) 国際特許分類:
C23F 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075576
- (22) 国際出願日: 2014年9月26日(26.09.2014)
- (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 2013-216171 2013年10月17日(17.10.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社オートネットワーク技術研究所 (AUTONETWORKS TECHNOLOGIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 Mie (JP). 住友電装株式会社 (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 Mie (JP). 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP). 国立大学法人九州大学 (KYUSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 長谷 達也 (HASE, Tatsuya); 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 細川 武広 (HOSOKAWA, Takehiro); 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 中嶋 一雄 (NAKASHIMA, Kazuo); 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 後藤 和宏 (GOTO, Kazuhiro); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋1-1-3 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 平井 宏樹 (HIRAI, Hiroki); 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社

オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 小野 純一 (ONO, Junichi); 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 大塚 拓次 (OTSUKA, Takuji); 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 野村 秀樹 (NOMURA, Hideki); 〒5108503 三重県四日市市西末広町1番14号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 溝口 誠 (MIZOGUCHI, Makoto); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

- (74) 代理人: 上野 登 (UENO, Noboru); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三丁目21番23号ケイエスイセヤビル8階 Aichi (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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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) 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION HAVING OIL FILM RETENTION FUNCTION, ANTICORROSION AGENT USING SAME, AND INSULATED ELECTRIC WIRE WITH TERMINAL

(54) 発明の名称: 油膜保持機能を有する組成物およびこれを用いた防食剤ならびに端子付き絶縁電線

(57) Abstract: Provided are: a composition that has an oil film retention function making it possible to retain an oil film in a stable manner on the surface of a variety of metals; an anticorrosion agent in which the composition is used; and an insulated electric wire with a terminal. A composition that has an oil film retention function, that is added to a base oil applied onto a metal surface, and that retains the base oil on the metal surface, the composition being characterized in containing the following components (a) and (b). (a) An adduct of an azole compound and an acidic alkyl phosphate ester comprising one or more compounds represented by the following formulae (1) and (2), and (b) an adduct of an organic amine compound and/or a metal and an acidic alkyl phosphate ester comprising one or more compounds represented by the following formulae (1) and (2). (Formula 1) $P(=O)(-OR_1)(-OH)_2 \cdots (1)$, (Formula 2) $P(=O)(-OR_1)_2(-OH) \cdots (2)$, where R_1 represents an organic group having four or more carbon atoms.

(57) 要約: 種々の金属に対して、その表面に油膜を安定して保持できる、油膜保持機能を有する組成物およびこれを用いた防食剤ならびに端子付き絶縁電線を提供する。金属表面に塗布される基油に添加されて該基油を前記金属表面に保持する油膜保持機能を有する組成物であって、下記の(a)および(b)を含有することを特徴とする、油膜保持機能を有する組成物。(a) 下記の一般式(1)および(2)で表される化合物の1種または2種以上からなる酸性アルキルリン酸エステルとアゾール化合物とのアダクト (b) 下記の一般式(1)および(2)で表される化合物の1種または2種以上からなる酸性アルキルリン酸エステルと金属および/または有機アミン化合物とのアダクト (化1) $P(=O)(-OR_1)(-OH)_2 \cdots (1)$ (化2) $P(=O)(-OR_1)_2(-OH) \cdots (2)$ ただし、 R_1 は炭素数4以上の有機基を示す。

WO 2015/056546 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

油膜保持機能を有する組成物およびこれを用いた防食剤ならびに端子付き絶縁電線

技術分野

[0001] 本発明は、自動車部材、電気・電子機器、航空機部材などに好適に用いられる金属表面保護用の油膜保持機能を有する組成物およびこれを用いた防食剤ならびに端子付き絶縁電線に関するものである。

背景技術

[0002] 各種金属部品や金属機器において、潤滑や防食用途で油成分が広く用いられている。例えば機械油として用いられる場合、ギヤやピストン等の金属表面に対して、十分量の油成分が用いられる。この場合、常に新たな油成分が金属表面に供給されるため、油成分に局圧性や防食性を持たせようとした場合、目的の添加物を一定量加えておくことで、十分な機能が得られる（特許文献1～4）。一方で、金属表面を外気や水の暴露から防ぐためや一定の潤滑性を維持するために油成分が用いられる場合には、金属表面に塗布されて用いられる（特許文献5）。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2013-108033号公報
特許文献2：特開2004-161976号公報
特許文献3：特許第4137548号公報
特許文献4：特開2012-162607号公報
特許文献5：特許第4824934号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 金属表面を外気や水の暴露から防ぐためや一定の潤滑性を維持するための用途では、外気や水と金属表面を遮断するための油膜が必要となる。この場合、金属表面に過剰の油成分を塗布してしまうと、べたつきや垂れ落ちを生じ、作業性を阻害してしまう他、周囲の基材を汚染してしまう虞がある。このため、できるだけ、薄く塗布することが必要となる。しかし、薄く塗布しすぎると、長期間、安定した油膜を金属表面に保持することが困難となる。特に高温条件下では、油成分の酸化による低分子化や揮発を伴うことがあるため、安定した油膜を金属表面に保持することがより困難となる。これは、油成分は金属表面に化学結合せず、吸引力の弱いファンデルワールス力により油成分は金属表面に密着しているためである。

[0005] そして、上記特許文献では、金属表面と相互作用し得る潤滑油添加剤が示されているが、種々の金属に対して同じようにその効果を発揮できることの記載はない。例えば遷移金属と典型金属とでは金属原子の電子状態が異なり、遷移金属では配位結合性が高く、典型金属ではイオン結合性が高い。また金属によって表面の酸化状態も異なることから、複数種の金属に対して同じような効果を発揮することは困難である。

[0006] 本発明の解決しようとする課題は、種々の金属に対して、その表面に油膜を安定して保持できる、油膜保持機能を有する組成物およびこれを用いた防食剤ならびに端子付き絶縁電線を提供することにある。

課題を解決するための手段

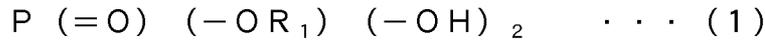
[0007] 上記課題を解決するため本発明に係る油膜保持機能を有する組成物は、金属表面に塗布される基油に添加されて該基油を前記金属表面に保持する油膜保持機能を有する組成物であって、下記の (a) および (b) を含有することを要旨とするものである。

(a) 下記の一般式 (1) および (2) で表される化合物の 1 種または 2 種以上からなる酸性アルキルリン酸エステルとアゾール化合物とのアダクト

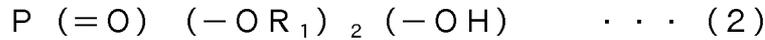
(b) 下記の一般式 (1) および (2) で表される化合物の 1 種または 2 種以上からなる酸性アルキルリン酸エステルと金属および／または有機アミン

化合物とのアダクト

(化1)



(化2)



ただし、 R_1 は炭素数4以上の有機基を示す。

[0008] この場合、前記(a)と(b)の含有比率が、モル比で、(a):(b) = 1:9~9:1であることが好ましい。また、pHが4以上に設定されていることが好ましい。

[0009] そして、前記アゾール化合物としては、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、イソインドール、ベンズイミダゾール、インダゾール、1H-ベンゾトリアゾール、2H-ベンゾトリアゾール、イミダゾ[4,5-b]ピリジン、インドール、プリン、ピラゾロ[3,4-d]ピリミジン、トリアゾロ[4,5-d]ピリミジン、ベンゾチアゾール、これらの誘導体から選択される1種または2種以上が挙げられる。

[0010] また、前記金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、亜鉛から選択される1種または2種以上が挙げられる。また、前記有機アミン化合物としては、炭素数2~100の有機アミン化合物が挙げられる。

[0011] そして、本発明に係る防食剤は、上記のいずれかに記載の油膜保持機能を有する組成物と基油とを含有することを要旨とするものである。

[0012] また、本発明に係る端子付き絶縁電線は、上記の防食剤により端子金具と電線導体との電気接続部が覆われていることを要旨とするものである。

発明の効果

[0013] 本発明に係る油膜保持機能を有する組成物によれば、上記の(a)および(b)を含有することから、金属表面に塗布される基油に添加されて基油を金属表面に安定して保持することができる。また、この効果は、遷移金属と

典型金属の両方に対して発揮することができ、種々の金属に対して発揮することができる。

[0014] この場合、(a)と(b)の含有比率が、モル比で、(a) : (b) = 1 : 9 ~ 9 : 1 であると、種々の金属に対してバランスよく上記効果を発揮することができる。また、pHが4以上に設定されていると、特に遷移金属に対する上記効果が高まる。

[0015] そして、アゾール化合物が、上記に特定するものであると、配位力に優れ、遷移金属に対する上記効果に優れる。

[0016] また、金属がアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、亜鉛から選択される1種または2種以上であると、例えばSnよりもイオン化傾向が高いため、Snに対するイオン結合性に優れたものとすることができる。

[0017] また、有機アミン化合物が炭素数2~100の有機アミン化合物であると、酸性アルキルリン酸エステルとのアダクトとしたときに、室温で取扱い可能な粘度の液体状態とすることができるため、取扱い性に優れる。

[0018] そして、本発明に係る防食剤によれば、本発明に係る油膜保持機能を有する組成物と基油とを含有することから、金属表面に安定して保持され、長期にわたって安定して防食性能を発揮することができる。また、この効果は、遷移金属と典型金属の両方に対して発揮され、種々の金属に対して発揮される。

[0019] また、本発明に係る端子付き絶縁電線によれば、本発明に係る防食剤により端子金具と電線導体との電気接続部が覆われていることから、長期にわたって安定した防食性能を発揮する。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]油膜保持性の評価に関する各種材料のIRスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0021] 次に、本発明の実施形態について詳細に説明する。

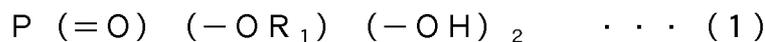
[0022] 本発明に係る油膜保持機能を有する組成物（以下、本組成物ということが

ある)は、金属表面に塗布される基油に添加されて基油を金属表面に保持する油膜保持機能を有する組成物であり、下記の(a)および(b)を含有する。

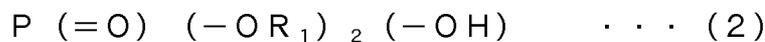
[0023] (a) 下記の一般式(1)および(2)で表される化合物の1種または2種以上からなる酸性アルキルリン酸エステルとアゾール化合物とのアダクト

(b) 下記の一般式(1)および(2)で表される化合物の1種または2種以上からなる酸性アルキルリン酸エステルと金属および/または有機アミン化合物とのアダクト

(化3)



(化4)



ただし、 R_1 は炭素数4以上の有機基を示す。

[0024] (a)としては、一般式(1)で表される化合物とアゾール化合物とのアダクトのみで構成されるもの、一般式(2)で表される化合物とアゾール化合物とのアダクトのみで構成されるもの、一般式(1)で表される化合物とアゾール化合物とのアダクトおよび一般式(2)で表される化合物とアゾール化合物とのアダクトのみで構成されるものなどが挙げられる。

[0025] (b)としては、一般式(1)で表される化合物と金属とのアダクトのみで構成されるもの、一般式(1)で表される化合物と有機アミン化合物とのアダクトのみで構成されるもの、一般式(1)で表される化合物と金属とのアダクトおよび一般式(1)で表される化合物と有機アミン化合物とのアダクトのみで構成されるもの、一般式(2)で表される化合物と金属とのアダクトのみで構成されるもの、一般式(2)で表される化合物と有機アミン化合物とのアダクトのみで構成されるもの、一般式(2)で表される化合物と金属とのアダクトおよび一般式(2)で表される化合物と有機アミン化合物とのアダクトのみで構成されるもの、一般式(1)で表される化合物と金属とのアダクトおよび一般式(2)で表される化合物と金属とのアダクトのみ

で構成されるもの、一般式（１）で表される化合物と有機アミン化合物とのアダクトおよび一般式（２）で表される化合物と有機アミン化合物とのアダクトのみで構成されるものなどが挙げられる。

[0026] 酸性アルキルリン酸エステルとしては、一般式（１）で表される化合物のみで構成されるもの、一般式（２）で表される化合物のみで構成されるもの、一般式（１）で表される化合物と一般式（２）で表される化合物のみで構成されるものが挙げられる。

[0027] 酸性アルキルリン酸エステルにおいて、 R_1 は炭素数４以上の有機基からなり、酸性アルキルリン酸エステルは一定の炭素数の有機基を有するため、長鎖アルキル化合物である基油との相溶性に優れる。このため、酸性アルキルリン酸エステルは、本組成物と基油の相溶性を高める。これにより、酸性アルキルリン酸エステルは、本組成物と基油の混合物を液状にすることができる。したがって、酸性アルキルリン酸エステルは、本組成物と基油を含む防食剤の金属表面への塗布性を良好にする。

[0028] 基油との相溶性に優れる観点から、 R_1 の炭素数は、好ましくは４以上、より好ましくは６以上である。一方、汎用性やコストの観点から、 R_1 の炭素数は、好ましくは３０以下、より好ましくは２６以下、さらに好ましくは２２以下である。

[0029] R_1 としては、炭素数４以上の有機基であれば特に限定されるものではないが、飽和炭化水素からなるアルキル基、不飽和炭化水素からなるアルケニル基、ヘテロ元素含有基などが挙げられる。基油との相溶性に優れる観点から、 R_1 としては、飽和炭化水素からなるアルキル基、不飽和炭化水素からなるアルケニル基が好ましい。アルキル基やアルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの構造のものであってもよい。

[0030] R_1 がアルキル基である酸性アルキルリン酸エステルとしては、ブチルアシッドホスフェイト、２－エチルヘキシルアシッドホスフェイト、イソデシルアシッドホスフェイト、ラウリルアシッドホスフェイト、トリデシルアシッドホスフェイト、ステアリルアシッドホスフェイト、オレイルアシッドホス

フェイト、イソステアリルアシッドホスフェイト、ジ-2-エチルヘキシルアシッドホスフェイトなどが挙げられる。これらのうちでは、形成されるアダクトが基油との相溶性により優れるなどの観点から、オレイルアシッドホスフェイト、イソステアリルアシッドホスフェイトが好ましい。

[0031] ヘテロ元素含有基としては、N、O、Sなどのヘテロ元素を含むものが挙げられる。例えばアルキル鎖やアルケニル鎖の鎖中にエーテル結合、エステル結合、アミド結合、チオエーテル結合、チオエステル結合などが含まれるものが挙げられる。

[0032] アゾール化合物は、その分子内に持つ窒素原子の非共有電子対の効果で、主に配位結合性の高い遷移金属との結合を強化する。また、アゾール化合物と酸性アルキルリン酸エステルのアダクトは液状になることから、アゾール化合物は、本組成物を液状に保つことができる。これにより、本組成物と基油の相溶性が良好となり、本組成物と基油の混合物を液状にすることができる。したがって、アゾール化合物は、本組成物と基油を含む防食剤の金属表面への塗布性を良好にする。

[0033] アゾール化合物としては、アゾール、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾールなどが挙げられる。より具体的には、例えば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、イソインドール、ベンズイミダゾール、インダゾール、1H-ベンゾトリアゾール、2H-ベンゾトリアゾール、イミダゾ[4, 5-b]ピリジン、インドール、プリン、ピラゾロ[3, 4-d]ピリミジン、トリアゾロ[4, 5-d]ピリミジン、ベンゾチアゾール、これらの誘導体などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上組み合わせられて用いられてもよい。これらのうちでは、遷移金属との配位結合性の観点から、1H-ベンゾトリアゾールが好ましい。

[0034] 金属および有機アミン化合物は、主にイオン結合性の高い典型金属との結合を強化する。酸性アルキルリン酸エステル自体がイオン結合性の高い典型金属と結合しやすいが、酸性アルキルリン酸エステルでは酸性度が高すぎて

、金属表面を腐食しやすい。金属および有機アミン化合物は、組成物のpHを高めて酸性度を下げることができる。

[0035] 金属としては、Li、Na、Kなどのアルカリ金属、Mg、Caなどのアルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、亜鉛などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上組み合わせられて用いられてもよい。これらのうちでは、形成されるアダクトが基油との相溶性に優れるなどの観点から、Li、Caが好ましい。

[0036] 有機アミン化合物としては、汎用性や形成されるアダクトの粘度などの観点から、炭素数2～100の有機アミン化合物が好ましい。より好ましくは炭素数4～22の有機アミン化合物である。有機アミン化合物としては、より具体的にはオクチルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、ステアリルアミン、ベヘニルアミン、オレイルアミン、牛脂アルキルアミン、硬化牛脂アルキルアミン、アニリン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、ジシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジメチル牛脂アルキルアミン、ジメチル硬化牛脂アルキルアミン、ジメチルオレイルアミンなどが挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上組み合わせられて用いられてもよい。これらのうちでは、汎用性や形成されるアダクトの粘度観点から、オクチルアミン、ラウリルアミンが好ましい。

[0037] (a)と(b)の含有比率は、モル比で、(a) : (b) = 1 : 9～9 : 1であることが好ましい。このような含有比率であると、種々の金属に対してバランスよく、基油を金属表面に安定して保持する効果を発揮することができる。(a)の比率が多いと、配位結合性が高まる。一方、(b)の比率が多いと、イオン結合性が高まる。(a)と(b)の含有比率としては、より好ましくは、(a) : (b) = 2 : 8～8 : 2であり、さらに好ましくは、(a) : (b) = 3 : 7～7 : 3である。

[0038] 本組成物において、酸性アルキルリン酸エステルと、アゾール化合物と、金属および／または有機アミン化合物の比率は、リン酸基（P-OH基）の残存量を決定する。酸性アルキルリン酸エステルの比率が高くなると、リン酸基（P-OH基）の残存量が多くなり、酸性度が高くなる（pHが下がる）。酸性アルキルリン酸エステルの比率が低くなると、リン酸基（P-OH基）の残存量が少なくなり、酸性度が低くなる（pHが上がる）。本組成物の酸性度が高くなると、遷移金属との結合性が低下するため、酸性度を低く抑えることが好ましい。この観点から、本組成物のpHとしては、4以上であることが好ましい。より好ましくは5.5以上である。一方、イオン結合性保持の観点から、本組成物のpHとしては、9以下であることが好ましい。より好ましくは8以下である。

[0039] 酸性アルキルリン酸エステルの価数を x^- 、アゾール化合物の価数を y^+ 、金属および／または有機アミン化合物の価数を z^+ 、酸性アルキルリン酸エステルのモル数を l 、アゾール化合物のモル数を m 、金属および／または有機アミン化合物のモル数を n 、 $f = l \times x - m \times y - n \times z$ としたとき、 $0 < f < 2$ の範囲では、酸性アルキルリン酸エステルが過剰であり、リン酸基（P-OH基）が残存する。 $f = 0$ では、酸性アルキルリン酸エステルに対し、アゾール化合物と金属および／または有機アミン化合物の合計が当量であり、リン酸基（P-OH基）は残存しない。また、 $f < 0$ では、酸性アルキルリン酸エステルが不足であり、リン酸基（P-OH基）が残存しない。本組成物のpHを高くするには、 $f \leq 0$ であることが好ましい。

[0040] 以上に示す本組成物は、基油と混合されて、潤滑剤や防食剤などの種々の油組成物を構成することができる。

[0041] 本発明に係る防食剤は、本組成物と基油とを含むものから構成される。本発明に係る防食剤は、金属表面を覆って金属の腐食を防止する。本発明に係る防食剤は、本組成物を含むことにより、基油を金属表面に安定して保持することができる。また、この効果は、遷移金属と典型金属の両方に対して発揮することができ、種々の金属に対して発揮することができる。

- [0042] 基油としては、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ポリブテン、鉱物油、合成エステル、油脂、シリコン油、ポリグリコール、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、ポリエーテル、これらの2種以上のブレンド油などが挙げられる。これらのうちでは、熱安定性の観点から、鉱物油、パラフィン系が好ましい。
- [0043] 本発明に係る防食剤において、本組成物の含有量は、金属表面に形成されるアルキル基の密度保持の観点から、3質量%以上であることが好ましい。より好ましくは5質量%以上である。一方、油膜厚保持の観点から、90質量%以下であることが好ましい。より好ましくは80質量%以下である。
- [0044] 本発明に係る防食剤は、金属表面への塗布性に優れる観点から、20～100℃において液状を示す（あるいは流動性を示す）ことが好ましい。例えば、酸性アルキルリン酸エステルのR₁の炭素数が4未満と少ない場合や、酸性アルキルリン酸エステルとアダクトを作る成分が金属のみだと、本組成物の基油との相溶性が悪く、本組成物と基油の混合物が上記温度範囲において液状を示さず、金属表面への塗布が困難となる。
- [0045] 本発明に係る防食剤を金属表面に塗布するに際し、膜厚としては、表面べたつきや他部位への飛散防止の観点から、30μm以下であることが好ましい。より好ましくは15μm以下である。一方、機械的負荷や熱等により欠損部分を生じやすく、また、電気的な抵抗値が不十分になりやすいなどの観点から所定の厚さ以上であることが好ましい。膜厚の下限值としては、0.5μm、2μm、5μmなどが挙げられる。
- [0046] 本発明に係る防食剤は、例えば端子付き絶縁電線の防食剤などとして用いることができる。
- [0047] 本発明に係る端子付き絶縁電線は、絶縁電線の導体端末に端子金具が接続されたものにおいて、本発明に係る防食剤により端子金具と電線導体の電気接続部が覆われたものからなる。これにより、電気接続部での腐食が防止される。
- [0048] 端子金具の母材の材料としては、Cu、Cu合金、Al、Al合金などが

挙げられる。母材の金属表面には、必要に応じて、めっきなどにより Sn、Ni などの金属層が 1 層または 2 層以上形成される。一方、電線導体の材料としては、Cu、Cu 合金、Al、Al 合金などが挙げられる。

[0049] 導体末端に端子金具が接続される場合、Cu（合金）と Sn の組み合わせ、Cu（合金）と Al（合金）の組み合わせなど、異なる金属が組み合わせられる部分に、本発明に係る防食剤を塗布する。例えば、端子金具が Sn 被 Cu 合金からなり、電線導体が Cu 合金からなる場合には、Cu 合金と Sn が組み合わせられる部分に、本発明に係る防食剤を塗布する。また、端子金具が Sn 被 Cu 合金からなり、電線導体が Al 合金からなる場合には、Cu 合金と Sn と Al 合金が組み合わせられる部分に、本発明に係る防食剤を塗布する。なお、端子金具が Sn 被 Cu 合金からなる場合、端子金具のエッジ部分では Cu 合金が露出している。

[0050] Cu は遷移金属であるのに対し、Sn や Al は典型金属である。本組成物を含む本発明に係る防食剤によれば、いずれの金属に対しても油膜保持性に優れることから、長期にわたって安定して防食性能を維持することができる。

実施例

[0051] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、実施例により限定されるものではない。

[0052] (本組成物の合成)

<合成例 1> OL-MBT-Li5

500 ml のフラスコにオレイルアシッドホスフェイト (SC 有機化学社製「Phoslex A18D」、分子量 467 (平均)、酸価 183 mg KOH/g) を 50 g (酸価 0.163 mol) とメタノール 50 mL を加え、50°C で攪拌し、均一溶液とする。そこに 5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール 10.86 g (0.0816 mol) /メタノール 50 mL 溶液を少しずつ加える。加え終わった澄明溶液を 50°C のまま 30 分間攪拌する。更に水酸化リチウム-水塩 3.42 g (0.0815 mol) /メタノー

ル50 mL溶液を加える。50°Cのまま10分攪拌し、澄明を保っていることを確認後、ロータリーエバポレータにて、メタノールと生成水を減圧留去する。更に、トルエン50 mLを加えた後、同様に減圧留去する事で生成水を共沸によって留去し、黄色澄明粘性物である目的物を得た。OL-BT-Li5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がリチウム塩になったものである。

[0053] <合成例2> OL-BT-Li5

5-メチル-1H-ベンゾトリアゾールに代えて1, 2, 3-ベンゾトリアゾール9.72 g加えた以外は合成例1と同様とした。OL-BT-Li5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が1, 2, 3-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がリチウム塩になったものである。

[0054] <合成例3> OL-BT-K5

水酸化リチウム水塩に代えて水酸化カリウム4.57 gを加えた以外は合成例2と同様とした。OL-BT-K5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が1, 2, 3-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がカリウム塩になったものである。

[0055] <合成例4> OL-BT-Ca5

水酸化リチウム水塩に代えてカルシウムジメトキシド4.16 gを加えた以外は合成例2と同様とした。OL-BT-Ca5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が1, 2, 3-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がカルシウム塩になったものである。

[0056] <合成例5> OL-BT-Li3

水酸化リチウム水塩の量を2.05 gに変更した以外は合成例2と同様とした。OL-BT-Li3は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が1, 2, 3-ベンゾトリアゾール塩、30%がリチウム塩、残りの20%がフリーのリン酸基のものである。

[0057] <合成例6> IS-MBT-Li5

オレイルアシッドホスフェイトに代えてイソステアリルアシッドホスフェイト（SC有機化学社製「Phoslex A180L」、分子量487（平均）、酸価178 mg KOH/g）を用いた以外は合成例1と同様にした。IS-MBT-Li5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がリチウム塩になったものである。

[0058] <合成例7> IS-BT-Li5

オレイルアシッドホスフェイトに代えてイソステアリルアシッドホスフェイト（同上）を用いた以外は合成例2と同様にした。IS-BT-Li5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が1, 2, 3-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がリチウム塩になったものである。

[0059] <合成例8> IS-BT-K5

水酸化リチウム水塩に代えて水酸化カリウム4.45gを加えた以外は合成例7と同様とした。IS-BT-K5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が1, 2, 3-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がカリウム塩になったものである。

[0060] <合成例9> IS-BT-Ca5

水酸化リチウム水塩に代えてカルシウムジメトキシド4.05gを加えた以外は合成例7と同様とした。IS-BT-Ca5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が1, 2, 3-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がカルシウム塩になったものである。

[0061] <合成例10> IS-BT-Li3

水酸化リチウム水塩の量を2.00gに変更した以外は合成例7と同様とした。OL-BT-Li3は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が1, 2, 3-ベンゾトリアゾール塩、30%がリチウム塩、残りの20%がフリーのリン酸基のものである。

[0062] <合成例 1 1> EH-BT-Li5

オレイルアシッドホスフェイトに代えてジ-2-エチルヘキシルアシッドホスフェイト（SC有機化学社製「Phoslex A-208」、分子量322（平均）、酸価172mg KOH/g）を用いた以外、合成例2と同様にした。EH-MBT-Li5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が1H-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がリチウム塩になったものである。

[0063] <合成例 1 2> EH-BT-Ca5

水酸化リチウム水塩に代えてカルシウムジメトキシド3.92gを加えた以外は合成例11と同様とした。EH-BT-Li5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が1,2,3-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がカルシウム塩になったものである。

[0064] <合成例 1 3> IS-BI-Li5

5-メチル-1H-ベンゾトリアゾールに代えてベンズイミダゾール9.37gを加えた以外は合成例6と同様とした。IS-BT-Li5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%がベンズイミダゾール塩、残りの50%がリチウム塩になったものである。

[0065] <合成例 1 4> IS-BI-Ca5

水酸化リチウム水塩に代えてカルシウムジメトキシド4.05gを加えた以外は合成例13と同様とした。IS-BT-Ca5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%がベンズイミダゾール塩、残りの50%がカルシウム塩になったものである。

[0066] <合成例 1 5> IS-MBTZ-Li5

5-メチル-1H-ベンゾトリアゾールに代えて2-メルカプトベンゾチアゾール13.27gを加えた以外は合成例6と同様とした。IS-MBTZ-Li5は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その50%が2-メルカプトベンゾチアゾール塩、残りの50%がリチウム塩になったものである。

[0067] <合成例 16> IS-MBTZ-Ca5

水酸化リチウム水塩に代えてカルシウムジメトキシド 4.05 g を加えた事以外は合成例 15 と同様とした。IS-MBTZ-Ca5 は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その 50% が 2-メルカプトベンゾチアゾール塩、残りの 50% がカルシウム塩になったものである。

[0068] <合成例 17> IS-TT-Li5

5-メチル-1H-ベンゾトリアゾールに代えて 1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]メチルベンゾトリアゾール (TTLX: 城北化学株式会社製) 30.66 g 加えた以外は合成例 6 と同様とした。IS-MBTZ-Li5 は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その 50% が TTLX 塩、残りの 50% がリチウム塩になったものである。

[0069] <合成例 18> IS-TT-Ca5

水酸化リチウム水塩に代えてカルシウムジメトキシド 4.05 g を加えた以外は合成例 17 と同様とした。IS-MBTZ-Ca5 は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その 50% が TTLX 塩、残りの 50% がカルシウム塩になったものである。

[0070] (比較組成物の合成)

<合成例 19> MT-BT-Li5

オレイルアシッドホスフェイトに代えてメチルアシッドホスフェイト (SC有機化学社製「Phoslex A-1」、分子量 119 (平均)、酸価 707 mg KOH/g) を用いた以外合成例 2 と同様にした。MT-BT-Li5 は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その 50% が 1, 2, 3-ベンゾトリアゾール塩、残りの 50% がリチウム塩になったものである。

[0071] <合成例 20> IS-BT

水酸化リチウム水塩を加えなかった以外、合成例 7 と同様にした。IS-BT は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その 50

%が1H-ベンゾトリアゾール塩、残りの50%がフリーのリン酸基のものである。

[0072] <合成例21> OL-Ca8

1, 2, 3-ベンゾトリアゾールを加えないで、カルシウムジメトキシドの量を6.66gに変更した以外、合成例4と同様にした。OL-Ca8は酸性アルキルリン酸エステルが持つフリーのリン酸基の内その80%がカルシウム塩になったものである。

[0073] <防食剤の調製>

(実施例1~23、比較例1~5)

合成例1~21により得られた各組成物と基油とをそれぞれ所定の割合で混合することにより、防食剤を調製した。基油の種類および混合割合は表1、2に示す通りである。なお、比較例1~2の防食剤は、基油のみで構成されるものである。

ただし、

PA5: JX日鉱日石エネルギー社製「ユニプレスPA5」

YUBASE: エクソンモービル社製「YUBASE8」(流動パラフィン系)

PAO: エクソンモービル社製「SPECTTRASYN40」(ポリアルファオレフィン系)

[0074] (pHの測定)

各防食剤について、pHを測定した。各防食剤を約3%(w/v)の割合で純水に超音波照射により懸濁させ、その懸濁液についてガラス電極pH計にてpHの測定を行った。

[0075] (f値)

酸性アルキルリン酸エステルの価数を x^- 、アゾール化合物の価数を y^+ 、金属の価数を z^+ 、酸性アルキルリン酸エステルのモル数を l 、アゾール化合物のモル数を m 、金属のモル数を n 、 $f = l \times x - m \times y - n \times z$ としたときのf値を算出した。なお、酸性アルキルリン酸エステルの価数は、原料に

記載があればその数値を用い、無い場合はKOHを用いた酸価測定により求めた。

[0076] (流動性評価)

各防食剤をガラス瓶に入れ、70℃加温条件下でガラス瓶を傾け、各防食剤が流動するか目視で観察した。流動が確認されたものは「○」、確認されなかったものは「×」とした。

[0077] (油膜保持性)

1cm×5cmの短冊状に切ったCu板あるいはSn板を防食剤に浸漬し、超音波洗浄機を用いて50℃で5分間、超音波を照射した。次いで、防食剤からCu板あるいはSn板を取り出し、アノード電極をAl板とし、カソード電極をCu板あるいはSn板として、5%NaCl水溶液中に電極を浸し、このときの電位差（腐食電流）を測定した。電位差が小さいほど、Cu板あるいはSn板の表面に防食剤が残存する量（膜厚）が多く（厚く）、防食効果に優れるといえる。一方、電位差が大きいほど、Cu板あるいはSn板の表面に防食剤が残存する量（膜厚）が少なく（薄く）、防食効果が低いといえる。油膜保持性の評価は、防食剤からCu板あるいはSn板を取り出した直後と、防食剤から取り出したCu板あるいはSn板を熱水処理した後と、防食剤から取り出したCu板あるいはSn板を加熱処理した後の3条件について行った。なお、熱水処理は、防食剤から取り出したCu板あるいはSn板を80℃攪拌温水中で1時間洗浄することにより行い、Cu板あるいはSn板は、その後、一晩風乾した。また、加熱処理は、防食剤から取り出したCu板あるいはSn板を120℃のオーブン中で垂直に立てて48時間加熱することにより行った。未処理の金属板で得た腐食電流値は、Cu（50μA）、Sn（2.5μA）であり、電流値がこの値の1/10未満であると、油膜保持性の効果が高いと判断できる。

[0078]

[表1]

		実施例																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
油膜保持材料	OL-MBT-Li5	30																	
	OL-BT-Li5		30																
	OL-BT-K5			30															
	OL-BT-Ca5				30														
	OL-BT-Li3					30													
	IS-MBT-Li5						30												
	IS-BT-Li5							30											
	IS-BT-K5								30										
	IS-BT-Ca5									30									
	IS-BT-Li3										30								
	EH-BT-Li5											30							
	EH-BT-Ca5												30						
	IS-BI-Li5													30					
	IS-BI-Ca5														30				
	IS-MBTZ-Li5															30			
IS-MBTZ-Ca5																30			
IS-TT-Li5																	30		
IS-TT-Ca5																		30	
MT-BT-Li5																			
IS-BT																			
OL-Ca8																			
Nujol		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
PA5																			
YUBASE																			
PAO																			
70°C流動性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
銅板 (未処理50μA)	直後	1.1	0.8	1.5	0.7	1.4	1.7	1.7	1.4	1.1	1.7	2.0	1.8	1.9	1.7	1.4	1.3	0.8	
	熱水処理	1.6	0.9	1.9	0.9	1.9	1.8	1.7	2.1	1.4	2.1	2.1	1.9	2.0	1.9	1.8	1.8	0.9	
	加熱処理	1.5	0.9	1.5	0.9	1.6	2.0	1.9	1.7	1.6	1.8	2.4	2.1	2.1	1.9	2.1	1.9	1.1	
すず板 (未処理25μA)	直後	0.04	0.04	0.06	0.04	0.15	0.06	0.06	0.17	0.05	0.11	0.14	0.12	0.11	0.12	0.13	0.09	0.04	
	熱水処理	0.08	0.07	0.15	0.07	0.18	0.07	0.08	0.19	0.06	0.18	0.15	0.14	0.14	0.17	0.15	0.14	0.07	
	加熱処理	0.09	0.07	0.09	0.07	0.18	0.07	0.07	0.17	0.08	0.14	0.16	0.13	0.14	0.18	0.17	0.14	0.08	

[表2]

	pH	f値	実施例							比較例				
			19	20	21	22	23	1	2	3	4	5		
OL-MBT-Li5	7.0	0												
OL-BT-Li5	6.8	0	10											
OL-BT-K5	6.8	0												
OL-BT-Ca5	6.5	0												
OL-BT-Li3	5.8	0.304												
IS-MBT-Li5	6.8	0												
IS-BT-Li5	6.9	0	10	30	30	30								
IS-BT-K5	6.9	0												
IS-BT-Ca5	6.7	0												
IS-BT-Li3	5.9	0.31												
EH-BT-Li5	6.7	0												
EH-BT-Ca5	6.7	0												
IS-BI-Li5	6.8	0												
IS-BI-Ca5	6.7	0												
IS-MBTZ-Li5	7.2	0												
IS-MBTZ-Ca5	7.0	0												
IS-TT-Li5	7.0	0												
IS-TT-Ca5	6.9	0												
MT-BT-Li5	7.0	0							30					
IS-BT	3.9	0.775											30	
OL-Ca8	4.8	0.304												30
Nujol			90	90					100				70	70
PA5					70					100				
YUBASE						70								
PAO								70						
70°C流動性														
鋼板 (未処理50μA)			0.9	1.7	1.8	1.8	1.8	1.7	45.2	45.1	17.5	2.1	14.5	
熱水処理			1.0	2.0	2.1	2.0	2.0	1.8	49.0	48.8	21.6	2.4	14.4	
加熱処理			1.1	1.8	2.1	2.1	2.1	1.9	46.2	48.5	29.4	2.8	18.0	
すず板 (未処理2.5μA)			0.09	0.09	0.11	0.10	0.08	1.90	2.26	1.31	2.10	0.15		
熱水処理			0.09	0.11	0.15	0.15	0.09	0.09	2.25	2.41	1.57	2.24	0.19	
加熱処理			0.09	0.11	0.16	0.16	0.09	0.09	2.31	2.44	1.69	2.26	0.24	

[0080] 表1、2に示すように、実施例1～23の防食剤は、70°Cにおいて流動性を持つ液体状態にあり、また、油膜保持性の評価結果から、各金属表面に対して基油を保持できることが確認された。また、熱水処理や加熱処理によってもその保持性が損なわれずに強固に金属表面で効果を発揮していることが確認された。

[0081] これに対し、比較例1、2の防食剤は、基油のみからなるため、油膜保持性の評価結果から、腐食電流値が非常に高く、金属表面に塗布した直後でも基油がほとんど保持されていないものと思われる。

[0082] 比較例3の防食剤は、比較組成物における酸性アルキルリン酸エステルの

アルキル基がメチル基であり、炭素数が少ないため、基油との相溶性が低いと思われる。油膜保持性の評価結果から、腐食電流値が非常に高く、金属表面に塗布した直後でも基油がほとんど保持されていないものと思われる。

[0083] 比較例4の防食剤は、比較組成物が酸性アルキルリン酸エステルとアゾール化合物のアダクトのみからなるため、S n板において腐食電流値が高く、S n表面に対して油膜保持性の効果が低いと思われる。

[0084] 比較例5の防食剤は、比較組成物が酸性アルキルリン酸エステルと金属のアダクトのみからなるため、C u板において腐食電流値が高く、C u表面に対して油膜保持性の効果が低いと思われる。また、70℃における流動性が低いことがわかる。

[0085] なお、実施例の防食剤の基油が金属表面に残存していることの確認のため、一例として、実施例9の防食剤を塗布したC u板の加熱処理前後のものについて、RAS法を用いた表面反射IRを測定した。また、比較として、N u j o lのみを塗布したC u板の加熱処理前後のものについても、表面反射IRを測定した。さらに、比較として、合成例9のI S - B T - C a 5のみを塗布したC u板の加熱処理していないものについても、表面反射IRを測定した。この結果を図1に示す。なお、N u j o lの検出には、1375 cm⁻¹のメチル基の対称変角振動を基準とした。

[0086] 図1から、I S - B T - C a 5を含むN u j o l (I S - B T - C a 5 / N u j o l)は、加熱前後で1375 cm⁻¹のピークの大きさがほとんど変わらないのに対し、N u j o lのみの場合は、加熱後に減少している事が判る。また、N u j o lを含まないI S - B T - C a 5のみでも1375 cm⁻¹のピークはみられない事から、I S - B T - C a 5を含んでいることにより、加熱環境下でもN u j o lが保持され、I S - B T - C a 5が油膜保持材料として機能しているといえる。

[0087] そして、本組成物が金属表面に対して基油を保持する機能に優れることから、防食剤として用いたときには、長期にわたって防食性能を維持できることがわかる。

[0088] 以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

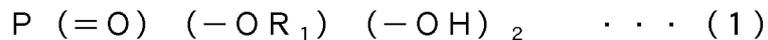
請求の範囲

[請求項1] 金属表面に塗布される基油に添加されて該基油を前記金属表面に保持する油膜保持機能を有する組成物であって、下記の (a) および (b) を含有することを特徴とする、油膜保持機能を有する組成物。

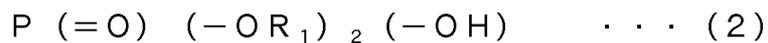
(a) 下記の一般式 (1) および (2) で表される化合物の 1 種または 2 種以上からなる酸性アルキルリン酸エステルとアゾール化合物とのアダクト

(b) 下記の一般式 (1) および (2) で表される化合物の 1 種または 2 種以上からなる酸性アルキルリン酸エステルと金属および／または有機アミン化合物とのアダクト

(化 1)



(化 2)



ただし、 R_1 は炭素数 4 以上の有機基を示す。

[請求項2] 前記 (a) と (b) の含有比率が、モル比で、(a) : (b) = 1 : 9 ~ 9 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の油膜保持機能を有する組成物。

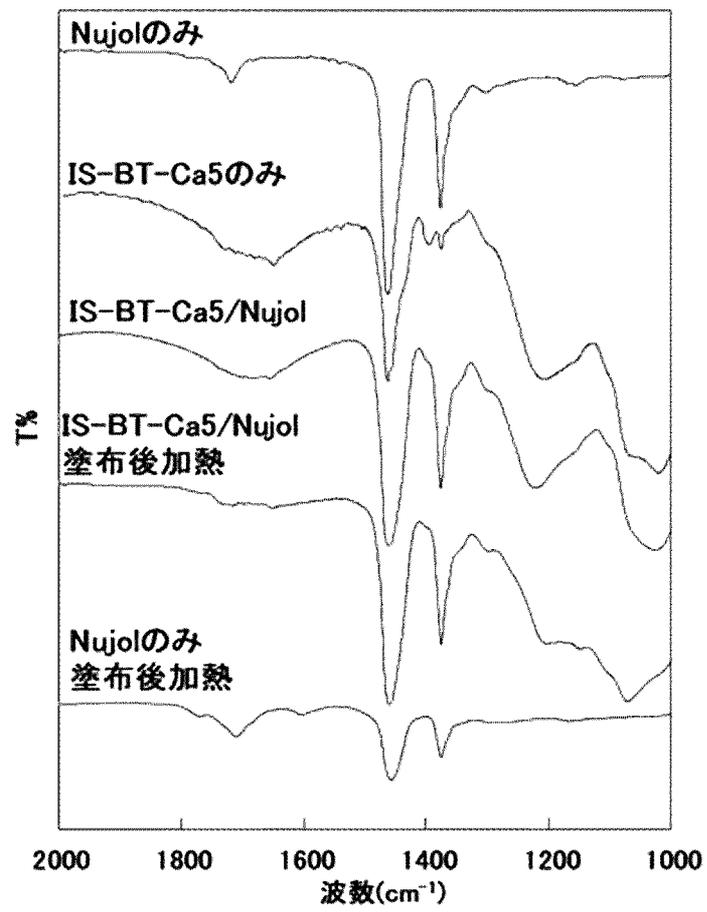
[請求項3] pH が 4 以上に設定されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の油膜保持機能を有する組成物。

[請求項4] 前記アゾール化合物が、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、イソインドール、ベンズイミダゾール、インダゾール、1H-ベンゾトリアゾール、2H-ベンゾトリアゾール、イミダゾ [4, 5-b] ピリジン、インドール、プリン、ピラゾロ [3, 4-d] ピリミジン、トリアゾロ [4, 5-d] ピリミジン、ベンゾチアゾール、これらの誘導体から選択される 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の油膜保持機能を有する組成

物。

- [請求項5] 前記金属が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、チタン、亜鉛から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の油膜保持機能を有する組成物。
- [請求項6] 前記有機アミン化合物が、炭素数2～100の有機アミン化合物であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の油膜保持機能を有する組成物。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれか1項に記載の油膜保持機能を有する組成物と基油とを含有することを特徴とする防食剤。
- [請求項8] 請求項7に記載の防食剤により端子金具と電線導体との電気接続部が覆われていることを特徴とする端子付き絶縁電線。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23F15/00(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-C23F11/18, C23F14/00-17/00, C10M101/00-C10M169/06,
H01B3/18-H01B3/56

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-98398 A (Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 11 June 1983 (11.06.1983), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-206094 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 July 2002 (26.07.2002), claims 4 to 6; paragraphs [0007] to [0033] (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 December 2014 (10.12.14)	Date of mailing of the international search report 22 December 2014 (22.12.14)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075576

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-169780 A (Sand AG.), 26 December 1981 (26.12.1981), entire text & US 4389259 A & EP 39314 A1 & DE 3164546 D & AU 7002281 A & BR 8102629 A & CA 1169239 A & HK 15685 A & ZA 8102886 A & AT 8279 T	1-8
A	JP 10-147788 A (Japan Science and Technology Corp.), 02 June 1998 (02.06.1998), claims; paragraphs [0009] to [0065] (Family: none)	1-8
A	JP 11-323363 A (Daido Chemical Industry Co., Ltd.), 26 November 1999 (26.11.1999), claims; paragraphs [0008] to [0068] (Family: none)	1-8
A	JP 2002-522590 A (Mobil Oil Corp.), 23 July 2002 (23.07.2002), claims; paragraphs [0010] to [0056] & US 6180575 B1 & EP 1121404 A & WO 2000/008119 A1 & AU 5241399 A & NO 20010583 A & BR 9912704 A & CA 2339279 A & ZA 200100871 A	1-8
A	JP 5-86488 A (Calgon Corp.), 06 April 1993 (06.04.1993), claims; paragraphs [0004] to [0027] & US 5141675 A & EP 481667 A2 & DE 69124057 T & AU 8582491 A & AT 147444 T & CA 2053157 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23F15/00(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-C23F11/18, C23F14/00-17/00, C10M101/00-C10M169/06, H01B3/18-H01B3/56										
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 <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="border:none;">日本国実用新案公報</td> <td style="border:none;">1922-1996年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国公開実用新案公報</td> <td style="border:none;">1971-2014年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国実用新案登録公報</td> <td style="border:none;">1996-2014年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国登録実用新案公報</td> <td style="border:none;">1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2014年									
日本国実用新案登録公報	1996-2014年									
日本国登録実用新案公報	1994-2014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) JSTPlus(JDreamIII)										
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 請求項の番号								
A	JP 58-98398 A (シェル石油株式会社) 1983.06.11, 全文 (ファミリーなし)	1-8								
A	JP 2002-206094 A (出光興産株式会社) 2002.07.26, 請求項4-6, 【0007】-【0033】 (ファミリーなし)	1-8								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> * 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 </td> <td style="width:50%; border:none;"> 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 </td> </tr> </table>			* 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	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						
* 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	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 10.12.2014	国際調査報告の発送日 22.12.2014									
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) 伊藤 寿美 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 4143								

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 請求項の番号
A	JP 56-169780 A (サンド・アクチエンゲゼルシャフト) 1981. 12. 26, 全文 & US 4389259 A & EP 39314 A1 & DE 3164546 D & AU 7002281 A & BR 8102629 A & CA 1169239 A & HK 15685 A & ZA 8102886 A & AT 8279 T	1-8
A	JP 10-147788 A (科学技術振興事業団) 1998. 06. 02, 特許請求の範 囲, 【0009】 - 【0065】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-323363 A (大同化学工業株式会社) 1999. 11. 26, 特許請求の 範囲, 【0008】 - 【0068】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-522590 A (モービル・オイル・コーポレーション) 2002. 07. 23, 特許請求の範囲, 【0010】 - 【0056】 & US 6180575 B1 & EP 1121404 A & WO 2000/008119 A1 & AU 5241399 A & NO 20010583 A & BR 9912704 A & CA 2339279 A & ZA 200100871 A	1-8
A	JP 5-86488 A (カルゴン コーポレーション) 1993. 04. 06, 特許請 求の範囲, 【0004】 - 【0027】 & US 5141675 A & EP 481667 A2 & DE 69124057 T & AU 8582491 A & AT 147444 T & CA 2053157 A	1-8