

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 5 月 25 日 (25.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/36714 A1

- (51) 国際特許分類⁷: **C23F 11/14** Shiga (JP). 上野由喜 (UENO, Yoshiki) [JP/JP]; 〒536-0014 大阪府大阪市城東区嶋野西3-4-3-214 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07985 福島伸也 (FUKUSHIMA, Shinya) [JP/JP]; 〒527-0131 滋賀県愛知郡湖東町勝堂1007 Shiga (JP). 中山英一郎 (NAKAYAMA, Eiichiro) [JP/JP]; 〒522-0056 滋賀県彦根市開出今町1700番地B棟102号 Shiga (JP).
- (22) 国際出願日: 2000 年 11 月 10 日 (10.11.2000)
- (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:
特願平 11/323140
1999 年 11 月 12 日 (12.11.1999) JP
- (71) 出願人 および
(72) 発明者: 福谷泰雄 (FUKUTANI, Yasuo) [JP/JP]. 福谷貴子 (FUKUTANI, Kikuko) [JP/JP]; 〒521-1235 滋賀県神崎郡能登川町伊庭252-7 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 和田幸男 (WADA, Yukio) [JP/JP]; 〒522-0201 滋賀県彦根市高宮町2374
- 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。

(54) Title: RUST PREVENTIVE

(54) 発明の名称: 防錆剤

(57) Abstract: A rust preventive which is an aqueous solution containing a saturated fatty acid, a saturated dicarboxylic acid and a salt thereof, a complex of ethylenediaminetetraacetic acid, tolyltriazole or benzotriazole, and a metal salt of a fatty acid. It is lowly toxic and has an excellent rust-preventive effect.

(57) 要約:

飽和脂肪酸、飽和ジカルボン酸およびその塩、エチレンジアミン四酢酸の錯体、トリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール、および脂肪酸の金属塩を含む水溶液を調製することにより、低毒性で防錆効果に優れた防錆剤を提供する。

明細書

防錆剤

技術分野

本発明は、金属材用の防錆剤に関し、より詳しくは、金属加工液ある
5 いは金属部品の保管等に使用される水溶性の防錆剤に関する。

背景技術

鉄、アルミニウム、各種合金をはじめとする金属の切削加工の際には、
切削液あるいは潤滑剤が用いられている。切削液や潤滑剤には、水不溶
10 性切削油、水溶性切削油、あるいは本発明者らが開発した水溶液タイプ
の組成物が用いられている。通常、これらの切削液や潤滑剤には、金属
腐食を防ぐための防錆剤が添加されている。

さらに、防錆剤は、金属加工の用途の他、ラジエータ用冷却液等に使用
されるなど、種々のニーズがある。

15 しかし、これまで防錆剤は、毒性の問題や、毒性と防錆効果とのバ
ランスで効果が劣るなどの欠点があった。

本発明の目的は、低毒性で環境に悪影響を与えない防錆剤を提供する
ことにある。

本発明の別の目的は、防錆効果の高い組成物として調製された防錆剤
20 を提供することにある。

発明の開示

そこで、本発明者等は、環境に悪影響を与えず、防錆効果の高い防錆
剤を開発するために検討を重ねた結果、本発明に至ったのである。

25 本発明の防錆剤は、飽和脂肪酸、飽和ジカルボン酸及びその塩、キレ
ート剤、トリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール、および脂肪酸
の金属塩を含む水溶液である。

本発明の防錆剤は、さらに水酸化物および／またはメタ珪酸ナトリウムなどのメタ珪酸塩を含む場合がある。

本発明の防錆剤は、飽和脂肪酸 0.1 重量%～5 重量%、飽和ジカルボン酸及びその塩 0.01 重量%～1 重量%、キレート剤 0.01 重量%～1 重量%、トリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール 5×10^{-3} 重量%～1 重量%、および脂肪酸の金属塩 0.01 重量%～1 重量%を含む水溶液であり得る。

上記飽和脂肪酸は、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、ステアリン酸からなる群より選択される少なくとも 1 つであり得る。

上記飽和ジカルボン酸は、ドデカン二酸またはセバチン酸であり得る。

上記キレート剤は、エチレンジアミン四酢酸の誘導体又はニトリロ三酢酸の誘導体であり得る。

上記水酸化物は、水酸化カリウムであり得る。また、水酸化物の濃度は、0.1 重量%～5 重量%であり得る。

上記脂肪酸の金属塩は、脂肪酸のカリウム塩であり得る。

発明を実施するための最良の形態

本発明の飽和脂肪酸、飽和ジカルボン酸及びその塩、キレート剤、トリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール、および脂肪酸の金属塩を含む水溶液は、通常の蒸留水、脱イオン水、水道水等に、少なくとも、飽和脂肪酸、飽和ジカルボン酸及びその塩、キレート剤、トリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール、および脂肪酸の金属塩を溶解させた水溶液である。

本発明の防錆剤は、さらに、水酸化物および／またはメタ珪酸塩を加えて調製することもできる。

本発明の防錆剤中の飽和脂肪酸、飽和ジカルボン酸及びその塩、キレ

ート剤、トリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール、および脂肪酸の金属塩のそれぞれの含有量は、特に限定されないが、飽和脂肪酸が0.1重量%～5重量%、好ましくは、0.3重量%～1重量%、飽和ジカルボン酸及びその塩が0.01重量%～1重量%、好ましくは、0.03重量%～0.1重量%、エチレンジアミン四酢酸の誘導体などのキレート剤が0.01重量%～1重量%、好ましくは0.02重量%～0.1重量%、トリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾールが 5×10^{-3} 重量%～1重量%、好ましくは0.01重量%～0.1重量%、および脂肪酸の金属塩が0.01重量%～1重量%、好ましくは0.02重量%～0.1重量%を含む水溶液であることが好ましい。

本発明の防錆剤の調製に用いられる飽和脂肪酸は、特に限定されず、当業者に公知のいずれの飽和脂肪酸でもあり得る。好ましくは、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、およびステアリン酸からなる群より選択される少なくとも1つである。

本発明の防錆剤の調製に用いられる飽和ジカルボン酸は、特に限定されず、当業者に公知のいずれの飽和ジカルボン酸でもあり得る。好ましくは、ドデカン二酸またはセバチン酸である。

本発明の防錆剤の調製に用いられるキレート剤は、特に限定されず、当業者に公知のいずれのキレート剤でもあり得る。このような防錆剤には、例えば、エチレンジアミン四酢酸の誘導体またはニトリロ三酢酸などがある。好ましくは、エチレンジアミン四酢酸の四ナトリウム塩（EDTA-4Na $4H_2O$ ）等の錯体であり得る。

本発明の防錆剤の調製に用いられる脂肪酸の金属塩は、特に限定されず、当業者に公知のいずれの脂肪酸金属塩でもあり得る。特に好ましくは、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウムなどである。

飽和脂肪酸、飽和ジカルボン酸及びその塩、エチレンジアミン四酢酸

の誘導体などのキレート剤、トリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール、および脂肪酸の金属塩から調製した水溶液は、そのまま、従来の防錆剤の代替として様々な用途に用いることができるが、さらに防錆効果を高めるために、pH調整作用を有する水酸化物、あるいはメタ珪酸塩を加えることが好ましい。この場合に用いられる水酸化物は、特に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなど、当業者に公知のいずれの水酸化物でもあり得る。また、メタ珪酸塩も特に限定されないが、メタ珪酸ナトリウムなど、当業者に公知の一般的な塩が用いられる。

10 その他にも、本発明の防錆剤には、さらに安定剤等を適宜加えることができる。

本発明の防錆剤は、鉄、銅、ステンレス、アルミニウムなど様々な金属に対して有効に作用し、金属切削の際に用いられる金属切削液に添加されたり、防食塗料として用いられ得る。さらに、自動車のラジエータ、
15 エアコン等の循環水、床暖房等の為の循環液に用いられる他、様々な用途がある。

本発明の防錆剤はまた、従来のクロムやアミンを含有する防錆剤に比べて毒性が低い。また、本発明者らが開発した金属加工剤に良好になじみ、優れた効果を発揮する。

20 本発明の防錆剤を用いた実施例を示すが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。本発明は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なる改良、修正、変形を加えた態様で実施し得るものである。

25 実施例

次に、本発明に係る防錆剤の製造方法、およびそれを用いた防錆作用の試験についての実施例を説明する。

(実施例 1)

本発明の防錆剤の濃縮液を調製した。蒸留水 440 g に、市販の水酸化カリウム（旭硝子株式会社製）270 g、カプリル酸（日本油脂株式会社製）180 g、EDTA-4Na・4H₂O（クレワット S2、帝国化学産業株式会社製）20 g、ドデカン二酸（岡村製油株式会社製）30 g、トリルトリアゾール（城北化学工業株式会社製）、脂肪酸カリウム 14 g を添加し、混合した。次に、この濃縮液を、蒸留水で 50 倍希釈して、防錆剤を調製した。

(実施例 2)

10 実施例 1 で得られた本発明の防錆剤（試番 1）と市販の防錆剤の 50 倍希釈液（試番 3）を用いて、防錆剤半浸漬加速試験方法により、防錆作用を検討した。ガラス瓶に 25 mm×50 mm×3.0～0.8 mm の試験片（鋳鉄、銅合金、アルミ合金）を 1 枚立て、実施例 1 の防錆剤または市販の防錆剤の希釈液のいずれかを試験片の半分程度浸す。その後、蓋をしてピンを横にし、試験片の全体が浸漬するようにして約 1 分
15 間放置する。その後、50℃にセットした恒温槽にガラス瓶を設置し、各試験片の防錆剤浸漬表面（液相、界面、気相）部における、24 時間、48 時間、72 時間、および 138 時間の試験片表面状態を観察した。その結果を表 1 および表 2 に示す。

【表 1】

試番	材 料 名	観察位置	24Hr	48Hr	72Hr	138Hr	備考
①	FC-200 (鑄鉄)	気相部	0	0	0	0	
		界面部	0	0	0	0	
		液中部	0	0	0	0	
	BS (黄銅鑄物)	気相部	0	1	2	3	
		界面部	0	0	0	1	
		液中部	0	0	0	0	
	BC (青銅鑄物)	気相部	0	1	2	2	
		界面部	0	0	0	0	
		液中部	0	0	0	0	
	ADC-12 (ダイカストAl合金)	気相部	1	2	2	2	
		界面部	1	3	4	4	
		液中部	1	3	4	5	
	A-52 (耐食Al合金)	気相部	1	2	2	2	
		界面部	1	2	3	4	
		液中部	0	0	0	1	

【表 2】

試番	材 料 名	観察位置	24Hr	48Hr	72Hr	138Hr	備考
③	FC-200 (鑄鉄)	気相部	1	2	2	4	
		界面部	0	0	0	0	
		液中部	0	0	0	0	
	BS (黄銅鑄物)	気相部	1	1	2	4	
		界面部	1	2	3	3	
		液中部	0	0	0	0	
	BC (青銅鑄物)	気相部	0	1	2	2	
		界面部	1	1	2	2	
		液中部	0	0	0	0	
	ADC-12 (ダイカストAl合金)	気相部	0	0	1	1	
		界面部	1	1	1	2	
		液中部	1	1	2	2	
	A-52 (耐食Al合金)	気相部	1	1	1	2	
		界面部	0	0	0	1	
		液中部	0	0	0	0	

ここで、判定結果を表す数値は、0：発錆なし、1：発錆10%未満、2：発錆10%～40%未満、3：発錆40%～70%未満、4：発錆70%～90%未満、5：発錆90%以上を意味する。

この結果、実施例1で得られた防錆剤を使用した場合、鑄鉄のFC-200試験片、は、138時間後においても全く錆の発生が見られなかった。

一方、市販の防錆剤の場合、24時間後に10%程度、138時間後に30%程度の錆が見られた。

その他の材質の試験片に対しては、本発明の防錆剤を使用しても、多少の変色や発錆は見られたが、いずれも市販の防錆剤に劣るものではなかった。

また、実施例1で得られる濃縮液の希釈割合を低く抑えれば、いずれの材質においても、発錆がよりよく抑えられた。

(実施例3)

本発明の防錆剤の防水効果を試験した。新聞紙(200mm×275mm)および濾紙(5C、110mm)に実施例1の中で得られた防錆剤の濃縮液を刷毛で塗り、ドライヤーで乾燥後、水道水を1滴落として完全に吸収される時間を計測した。判定は目視観察による。

その結果を表3に示す。

【表3】

	吸収されるまでの時間
新聞紙blankA(無地)	2分02秒
新聞紙blankB(印刷)	2分38秒
新聞紙A(防錆剤5g)	17分42秒
新聞紙B(防錆剤10g)	17分37秒
濾紙blank	6, 7秒
濾紙A(未乾燥)	1分28秒
濾紙B(乾燥)	14分46秒から17分

本発明の防錆剤は、防水作用も有することが分かった。

また、本発明にかかる防錆剤は、半導体の製造、プラント機械の製造、自動車部品の製造等種々の分野における企業において、実際に用いられている。具体的には、東京池袋造幣局において、勲章メダルの製造、ト

- 5 ヨタ自動車研究開発センター、トヨタ自動車株式会社、本田技研工業（株）、日産自動車株式会社、スズキ株式会社の各社において、自動車部品の製造、株式会社東芝研究開発センターにおいて半導体の製造、新日本製鉄株式会社においてプラント機械製造、トピー工業株式会社においてブルドーサ等のキャタピラ部品の製造、小松製作所（株）において
- 10 パワーシャベル・ブルドーサ等の部品の製造、アイシン精機株式会社において自動車部品の製造、立命館大学工作センターにおいて種々の分野における学生の実習研究に、用いられている。マシーニングセンタ、LCセンタ、専用機等の駆動と共に用いられているが、防錆効果が認められている。

15 産業上の利用可能性

本発明によれば、金属加工の際に通常用いられている金属加工液に添加する為の防錆剤が得られる。

この防錆剤は、環境に与える悪影響が少なく、防錆効果はアミン系防錆剤に劣らない。

- 20 本発明の防錆剤は、金属加工の他、ラジエータ、エアコン等の循環液にも加えられるなど、金属の錆の発生を抑えたい場合の幅広い用途に使用される。

また、本発明の防錆剤は、澆水作用もある為、防水剤としての効果もある。

請求の範囲

1. 飽和脂肪酸、飽和ジカルボン酸およびその塩、キレート剤、トリ
ルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール、および脂肪酸の金属塩を含
5 む水溶液であることを特徴とする防錆剤。
2. さらに水酸化物および／またはメタ珪酸塩を含むことを特徴とす
る請求項 1 に記載の防錆剤。
3. 前記メタ珪酸塩がメタ珪酸ナトリウムであることを特徴とする請
求項 2 に記載の防錆剤。
- 10 4. 飽和脂肪酸 0. 1 重量%～5 重量%、飽和ジカルボン酸及びその
塩 0. 0 1 重量%～1 重量%、キレート剤 0. 0 1 重量%～1 重量%、
トリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾール 5×10^{-3} 重量%～1
重量%、および脂肪酸の金属塩 0. 0 1 重量%～1 重量%を含む水溶
液であることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の防錆
15 剤。
5. 前記飽和脂肪酸がカプリル酸、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、およびステアリン酸からなる群より
選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 から 4 まで
のいずれかに記載の防錆剤。
- 20 6. 前記飽和ジカルボン酸がドデカン二酸またはセバチン酸であるこ
とを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の防錆剤。
7. 前記キレート剤が、エチレンジアミン四酢酸の誘導体またはニト
リロ三酢酸の誘導体であることを特徴とする請求項 1 から 6 までのいづ
れかに記載の防錆剤。
- 25 8. 前記脂肪酸の金属塩が脂肪酸のカリウム塩であることを特徴とす
る請求項 1 から 7 までのいずれかに記載の防錆剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23F11/14

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 C23F11/00, C09K5/00, C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

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.
Y	EP, 816467, A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 07 January, 1998 (07.01.98), Claims & JP, 10-67982, A	1-8
Y	JP, 10-46134, A (Nippon Chem. K.K.), 17 February, 1998 (17.02.98), Claims (Family: none)	1-8
Y	EP, 643154, A (MEC CO., Ltd), 15 March, 1995 (15.03.95), Claims; page 2, lines 7 to 8 & JP, 7-79061, A & US, 5496590, A	1-8
Y	US, 5269956, A (Texaco Chemical Co.), 14 December, 1993 (14.12.93), Claims; Column 2, lines 42 to 50; Column 3, lines 53 to 62 & JP, 5-209285, A & EP, 534692, A	1-8
A	US, 4902443, A (Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien),	1-8

☒ 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 document 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 January, 2001 (30.01.01)

Date of mailing of the international search report
13 February, 2001 (13.02.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07985

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	20 February, 1990 (20.02.90), Claims 1, 4 & JP, 62-298554, A & EP, 249148, A	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23F11/14

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 C23F11/00, C09K5/00, C10M

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 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000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
Y	EP, 816467, A (BASF AKTIENGESellschaft), 7. 1月. 1998 (07. 01. 98), 特許請求の範囲 & JP, 10-67982, A	1-8
Y	JP, 10-46134, A (日本ケミカル工業株式会社), 17. 2月. 1998 (17. 02. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
Y	EP, 643154, A (MEC CO., Ltd), 15. 3月. 1995 (15. 03. 95),	1-8

☒ 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

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. 01. 01

国際調査報告の発送日

13.02.01

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)

北村 明弘

4E

8019

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

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
	特許請求の範囲, 第2頁第7-8行 & J P, 7-79061, A & US, 5496590, A	
Y	US, 5269956, A (Texaco Chemical Co.), 14. 12月. 1993 (14. 12. 93) , 特許請求の範囲, 第2欄第42-50行, 第3欄第53-62行 & J P, 5-209285, A & EP, 534692, A	1-8
A	US, 4902443, A (Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien) , 20. 2月. 1990 (20. 02. 90) ; 特許請求の範囲第1項、第4項 & J P, 62-298554, A & EP, 249148, A	1-8