

(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/056979 A1

(51) 国際特許分類:

C23F 11/00 (2006.01)	C10M 137/10 (2006.01)
C10M 141/10 (2006.01)	C10N 10/02 (2006.01)
C23F 11/167 (2006.01)	C10N 10/04 (2006.01)
H01B 7/00 (2006.01)	C10N 10/06 (2006.01)
H01B 7/28 (2006.01)	C10N 10/08 (2006.01)
C10M 133/16 (2006.01)	C10N 20/00 (2006.01)
C10M 133/38 (2006.01)	C10N 20/04 (2006.01)
C10M 133/44 (2006.01)	C10N 30/12 (2006.01)
C10M 137/02 (2006.01)	C10N 30/20 (2006.01)
C10M 137/06 (2006.01)	C10N 40/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077028

(22) 国際出願日: 2016 年 9 月 14 日(14.09.2016)

(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 2015-189628 2015 年 9 月 28 日(28.09.2015) 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 1 4 号 Mie (JP). 住友電装株式会社 (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重

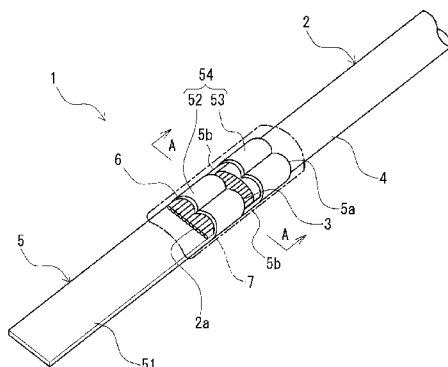
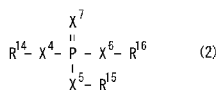
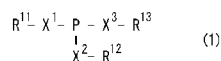
県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 Mie (JP). 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP). 国立大学法人九州大学 (KYUSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 Fukuoka (JP). J X エネルギー株式会社 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高田 裕 (TAKATA, Yutaka); 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 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 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 長谷 達也 (HASE, Tatsuya); 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 鷺海 直之 (OSHIUMI, Naoyuki); 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 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 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 吉田公一 (YOSHIDA, Koichi); 〒1008162 東京都千代田

[続葉有]

(54) Title: ANTI-CORROSION AGENT AND COVERED WIRE WITH TERMINAL

(54) 発明の名称: 防食剤および端子付き被覆電線



(57) Abstract: Provided are: an anti-corrosion agent which stably protects a metal surface even if exposed to high temperatures and maintains anti-corrosion performance even if exposed to high temperatures; and a covered wire with a terminal, which has enhanced anti-corrosion properties by using this anti-corrosion agent. This anti-corrosion agent is configured to contain (A) a viscous substance that is composed of a lubricant base oil and an amide compound, (B) a composition of a metal and a phosphorus compound that is composed of one or more compounds selected from among compounds represented by general formula (1) or (2), and (C) an azole. The mass ratio of the component (A) to the component (B), namely (A):(B) is from 50:50 to 98:2; and the content of the component (C) is 0.5-20 parts by mass relative to 100 parts by mass of the total of the component (A) and the component (B).

(57) 要約: 高温下に曝されても金属表面を安定して保護するとともに、高温下に曝されても防食性能が維持される防食剤およびこれを用いて防食性が高められた端子付き被覆電線を提供する。潤滑油基油およびアミド化合物から構成される粘稠性物質 (A)、下記一般式 (1) および (2) で表される化合物の 1 種または 2 種以上からなるリン化合物と金属との組成物 (B)、アゾール類 (C)、を含有し、前記 (A) と前記 (B) の質量比が、(A):(B)=50:50~98:2 の範囲内であり、前記 (C) の含有量が、前記 (A) および (B) の合計 100 質量部に対し、0.5~20 質量部である防食剤とする。



区大手町一丁目 1 番 2 号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 小宮 健一(KOMIYA, Kenichi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 荒井 孝(ARAI, Takashi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 設楽 裕治(SHITARA, Yuji); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 八木下 和宏(YAGISHITA, Kazuhiro); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 J X エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人上野特許事務所(WENO & PARTNERS); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三丁目 2 1 番 2 3 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, 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).

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：防食剤および端子付き被覆電線

技術分野

[0001] 本発明は、防食剤および端子付き被覆電線に関するものである。

背景技術

[0002] 金属機器や金属部品において、潤滑目的や防食目的などで、グリースが用いられている。例えば特許文献1には、パーフルオロエーテル基油、増稠剤、硫酸バリウムまたは酸化アンチモンを含有してなるグリースを機械部品に用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第4811408号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1のグリースは、金属との密着性が低く、特に高温条件下では金属表面から流れ出すおそれがあり、金属表面を安定して保護することが難しい。これは、特許文献1のグリースが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金属表面に密着しているだけであるためと推察される。

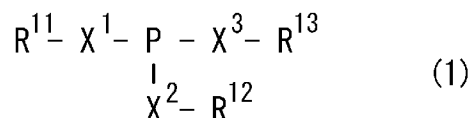
[0005] 本発明の解決しようとする課題は、高温下に曝されても金属表面を安定して保護するとともに、高温下に曝されても防食性能が維持される防食剤およびこれを用いて防食性が高められた端子付き被覆電線を提供することにある。

課題を解決するための手段

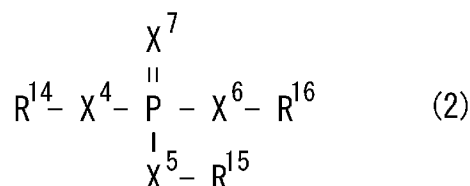
[0006] 上記課題を解決するため本発明に係る防食剤は、潤滑油基油およびアミド化合物から構成される粘稠性物質（A）、下記の一般式（1）および（2）で表される化合物の1種または2種以上からなるリン化合物と金属との組成

物（B）、アゾール類（C）、を含有し、前記（A）と前記（B）の質量比が、（A）：（B）＝50：50～98：2の範囲内であり、前記（C）の含有量が、前記（A）および（B）の合計100質量部に対し、0.5～20質量部であることを要旨とするものである。

[化1]



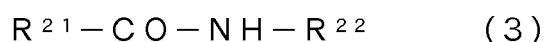
[化2]



ただし、 $X^1 \sim X^7$ は、それぞれ個別に酸素原子または硫黄原子を示し、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ個別に水素基または炭素数1～30の炭化水素基を示し、かつこれらのうちの少なくとも1つは炭素数1～30の炭化水素基であり、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ個別に水素基または炭素数1～30の炭化水素基を示し、かつこれらのうちの少なくとも1つは炭素数1～30の炭化水素基である。

[0007] 前記アミド化合物は、下記の一般式（3）～（5）で表される化合物の1種または2種以上であることが好ましい。

（化3）



（化4）



（化5）



ただし、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ個別に炭素数5～25の飽和または不飽和の鎖状炭化水素基を示し、 R^{22} は水素であってもよい、 Y^{31} および Y^{32} は、炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、または炭素数7～10のアルキルフェニレン基からなる群より選ばれる炭素数1～10の2価の炭化水素基を示す。

[0008] 前記アミド化合物は、融点が20～200℃の範囲内にある脂肪酸アミドであることが好ましい。

[0009] 前記リン化合物は、その炭素数4～30の炭化水素基の構造中に、1以上の分岐鎖構造または1以上の炭素－炭素二重結合構造を有することが好ましい。

[0010] 前記リン化合物と組成物を形成する金属は、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少なくとも1種であることが好ましい。

[0011] 前記リン化合物と金属との組成物の分子量は、3000以下であることが好ましい。

[0012] 本発明に係る端子付き被覆電線は、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] 本発明に係る防食剤によれば、潤滑油基油およびアミド化合物から構成される粘稠性物質(A)、上記の一般式(1)および(2)で表される化合物の1種または2種以上からなるリン化合物と金属との組成物(B)、アゾール類(C)、を含有し、前記(A)と前記(B)の質量比が、(A):(B)=50:50～98:2の範囲内であり、前記(C)の含有量が、前記(A)および(B)の合計100質量部に対し、0.5～20質量部であることで、高温下に曝されても金属表面を安定して保護するとともに、高温下に曝されても防食性能が維持される。

[0014] 本発明に係る防食剤において、特定のリン化合物が、その炭素数4～30の炭化水素基の構造中に、1以上の分岐鎖構造または1以上の炭素－炭素二

重結合構造を有すると、潤滑油基油との相溶性が向上する。

[0015] また、特定のリン化合物と組成物を形成する金属が、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少なくとも１種であると、金属表面に塗布したときの密着性が向上する。

[0016] また、特定のリン化合物と金属との組成物の分子量が、３０００以下であると、潤滑油基油との相溶性が向上する。

[0017] そして、本発明に係る端子付き被覆電線によれば、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

[0018] [図１]本発明の一実施形態に係る端子付き被覆電線の斜視図である。

[図２]図１におけるＡ－Ａ線縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 次に、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0020] 本発明に係る防食剤（以下、本防食剤ということがある。）は、潤滑油基油およびアミド化合物から構成される粘稠性物質（Ａ）と、特定のリン化合物と金属との組成物（Ｂ）と、アゾール類（Ｃ）と、を含有する。

[0021] 潤滑油基油としては、通常の潤滑油の基油として用いられる任意の鉱油、ワックス異性化油、合成油の１種または２種以上の混合物を使用することができる。鉱油としては、具体的には、例えば、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱瀝、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱蠟、接触脱蠟、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理等を適宜組み合わせて精製したパラフィン系、ナフテン系等の油やノルマルパラフィン等が使用できる。

[0022] ワックス異性化油としては、炭化水素油を溶剤脱ろうして得られる石油スラックワックスなどの天然ワックス、あるいは一酸化炭素と水素との混合物を高温高压で適用な合成触媒と接触させる、いわゆるFischer-Tropsch合成方法で生成される合成ワックスなどのワックス原料を水素異

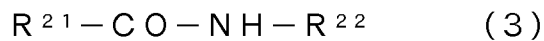
性化処理することにより調製されたものが使用できる。ワックス原料としてスラックワックスを使用する場合、スラックワックスは硫黄と窒素を大量に含有しており、これらは潤滑油基油には不要であるため、必要に応じて水素化処理し、硫黄分、窒素分を削減したワックスを原料として用いることが望ましい。

- [0023] 合成油としては、特に制限はないが、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、エチレン-プロピレンオリゴマー等のポリ α -オレフィンまたはその水素化物、イソブテンオリゴマーまたはその水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル（ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等）、ポリオールエステル（トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等）、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテル等が挙げられる。
- [0024] 潤滑油基油の動粘度は、特に限定されるものではないが、通常、100℃において1～150 mm²/sの範囲内であることが好ましい。また、揮発性および製造時の扱いやすさに優れることから、100℃における動粘度が2～130 mm²/sの範囲内であることがより好ましい。動粘度は、JIS K 2283に準拠して測定される。
- [0025] アミド化合物は、潤滑油基油中で水素結合による網目構造を形成する。これにより、潤滑油基油に粘稠性が付与され、グリース様の粘稠性物質となる。つまり、潤滑油基油とともに用いることで、常温でゲル状物を形成する。すなわち、アミド化合物は、液状の潤滑油基油を常温でゲル化（半固体状化）する。粘稠性物質は、その粘稠性により、被塗布材の塗布面に、常温下あるいは加熱下で、保持される。
- [0026] アミド化合物は、アミド基（-NH-CO-）を1つ以上有する化合物で

あり、アミド基が1つのモノアミド化合物やアミド基が2つのビスアミド化合物などを好ましく用いることができる。

[0027] アミド化合物としては、例えば下記の一般式(3)～(5)で表される化合物を好ましく用いることができる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(化3)



(化4)



(化5)



[0028] 一般式(3)～(5)において、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ個別に炭素数5～25の飽和または不飽和の鎖状炭化水素基を示し、 R^{22} は水素であってもよい、 Y^{31} および Y^{32} は、炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、または炭素数7～10のアルキルフェニレン基からなる群より選ばれる炭素数1～10の2価の炭化水素基を示す。また、一般式(3)～(5)において、 $R^{21} \sim R^{26}$ を構成する炭化水素基の水素の一部は水酸基(−OH)で置換されていてもよい。

[0029] 一般式(3)で表されるアミド化合物としては、具体的には、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、ステアリルステアリン酸アミド、オレイルオレイン酸アミド、オレイルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミド等の飽和または不飽和の長鎖脂肪酸と長鎖アミンによる置換アミドなどが挙げられる。これらのうちでは、一般式(3)において R^{21} が炭素数12～20の飽和鎖状炭化水素基であり R^{22} が水素基であるアミド化合物、一般式(3)において R^{21} および R^{22} のそれぞれが炭素数12～20の飽和鎖状炭化水素基であるアミド化合物など、一般式(3)において R^{21} および

R^{22} の少なくとも一方が炭素数12～20の飽和鎖状炭化水素基であるアミド化合物が好ましい。より具体的には、ステアリルステアリン酸アミドが好ましい。

[0030] 一般式(4)で表されるアミド化合物としては、具体的には、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、メチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、 m -キシリレンビスステアリン酸アミドなどが挙げられる。これらのうちでは、一般式(4)において R^{23} が炭素数12～20の飽和鎖状炭化水素基であり R^{24} が水素基であるアミド化合物、一般式(4)において R^{23} および R^{24} のそれぞれが炭素数12～20の飽和鎖状炭化水素基であるアミド化合物など、一般式(4)において R^{23} および R^{24} の少なくとも一方が炭素数12～20の飽和鎖状炭化水素基であるアミド化合物が好ましい。より具体的には、エチレンビスステアリン酸アミドが好ましい。

[0031] 一般式(5)で表されるアミド化合物としては、具体的には、 N,N' -ジステアリルセバシン酸アミドなどが挙げられる。これらのうちでは、一般式(5)において R^{25} が炭素数12～20の飽和鎖状炭化水素基であり R^{26} が水素基であるアミド化合物、一般式(5)において R^{25} および R^{26} のそれぞれが炭素数12～20の飽和鎖状炭化水素基であるアミド化合物など、一般式(5)において R^{25} および R^{26} の少なくとも一方が炭素数12～20の飽和鎖状炭化水素基であるアミド化合物が好ましい。

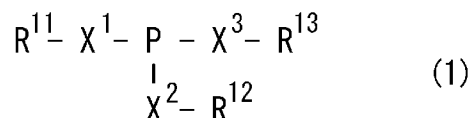
[0032] アミド化合物は、潤滑油基油と混合した際に常温でゲル状(半固形状)を維持しやすい、常温でゲル状(半固形状)を維持しやすいなどの観点から、融点が20℃以上であることが好ましい。より好ましくは50℃以上、さらに好ましくは80℃以上、特に好ましくは120℃以上である。また、融点が200℃以下であることが好ましい。より好ましくは180℃以下、さらに好ましくは150℃以下である。また、アミド化合物の分子量は、100～1000の範囲内であることが好ましい。より好ましくは150～800

の範囲内である。

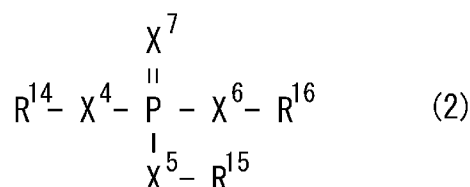
[0033] アミド化合物の含有量は、潤滑油基油と混合した際に常温でゲル状（半固形状）を維持しやすい、常温でゲル状（半固形状）を維持しやすいなどの観点から、潤滑油基油 100 質量部に対し、1 質量部以上であることが好ましい。より好ましくは 2 質量部以上、さらに好ましくは 5 質量部以上である。また、潤滑油基油 100 質量部に対し、70 質量部以下であることが好ましい。より好ましくは 60 質量部以下、さらに好ましくは 50 質量部以下である。

[0034] 特定のリン化合物は、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。

[化6]



[化7]



ただし、 $X^1 \sim X^7$ は、それぞれ個別に酸素原子または硫黄原子を示し、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ個別に水素基または炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を示し、かつこれらのうちの少なくとも 1 つは炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基であり、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ個別に水素基または炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を示し、かつこれらのうちの少なくとも 1 つは炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基である。

[0035] 炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルキル置換シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキル置換アリール基、アリ

ールアルキル基などが挙げられる。

[0036] アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。これらは、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0037] シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。アルキル置換シクロアルキル基としては、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基などが挙げられる。アルキル置換シクロアルキル基の置換位置は、特に限定されない。アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0038] アルケニル基としては、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基などが挙げられる。これらは、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0039] アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。アルキル置換アリール基としては、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基などが挙げられる。アルキル置換アリール基の置換位置は、特に限定されない。アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。アリールアルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル

基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基などが挙げられる。アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0040] $X^1 \sim X^7$ は、好ましくは全てが酸素原子である。 $R^{11} \sim R^{16}$ の炭素数1～30の炭化水素基は、好ましくは炭素数4～30の炭化水素基であり、より好ましくは炭素数8～30の炭化水素基である。

[0041] $X^1 \sim X^7$ は、好ましくは全てが酸素原子である。 $R^{11} \sim R^{13}$ は、少なくとも1つが水素基であり、かつ、少なくとも1つが炭素数1～30の炭化水素基であることが好ましい。また、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、少なくとも1つが水素基であり、かつ、少なくとも1つが炭素数1～30の炭化水素基であることが好ましい。

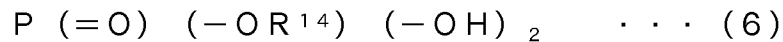
[0042] 一般式(1)で表されるリン化合物としては、亜リン酸、モノチオ亜リン酸、ジチオ亜リン酸、亜リン酸モノエステル、モノチオ亜リン酸モノエステル、ジチオ亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、モノチオ亜リン酸ジエステル、ジチオ亜リン酸ジエステル、亜リン酸トリエステル、モノチオ亜リン酸トリエステル、ジチオ亜リン酸トリエステルなどが挙げられる。これらは、一般式(1)で表されるリン化合物として1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] 一般式(2)で表されるリン化合物としては、リン酸、モノチオリン酸、ジチオリン酸、リン酸モノエステル、モノチオリン酸モノエステル、ジチオリン酸モノエステル、リン酸ジエステル、モノチオリン酸ジエステル、ジチオリン酸ジエステル、リン酸トリエステル、モノチオリン酸トリエステル、ジチオリン酸トリエステルなどが挙げられる。これらは、一般式(2)で表されるリン化合物として1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

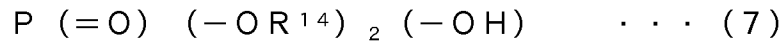
[0044] リン化合物としては、下記の相溶性向上効果、粘着性向上効果、密着性向上効果に優れるなどの観点から、一般式(2)で表されるリン化合物がより好ましい。また、一般式(2)で表されるリン化合物のうちでは、下記の一般式(6)または一般式(7)で表される酸性リン酸エステルが特に好まし

い。

(化8)



(化9)



[0045] 特定のリン化合物と金属との組成物において、リン酸塩基（P-O⁻基）は、また、被塗布材の塗布面にイオン結合して、粘稠性物質と、特定のリン化合物と金属との組成物と、を含有する粘稠性膜を塗布面に強固に密着させることに寄与する。金属との組成物にすることで、リン酸塩基（P-O⁻基）のイオン結合性を高めてイオン結合を促進する。また、金属との組成物にすることで、特定のリン化合物と金属との組成物を、粘着性を持つものにする。さらに、金属との組成物にすることで、特定のリン化合物の酸性を下げて（pHを上げて）、塗布する金属表面の特定のリン化合物による腐食を抑える。

[0046] 特定のリン化合物と組成物を形成する金属は、耐熱性の観点から、価数が2価以上であることが好ましい。

[0047] 特定のリン化合物と組成物を形成する金属としては、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。これらの金属の塩は、金属表面に対し、高い吸着性を得る事ができる。また、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事ができる。これらのうちでは、耐水性などの観点から、Ca, Mgがより好ましい。

[0048] 特定のリン化合物と金属との組成物は、特定のリン化合物と含金属化合物（金属イオン供給源）とを混合することにより形成することができる。含金属化合物としては、金属水酸化物、金属カルボン酸塩などが挙げられる。カルボン酸の金属塩のカルボン酸としては、サリチル酸、安息香酸、フタル酸などが挙げられる。カルボン酸の金属塩は中性塩であり、さらに過剰の金属

、金属酸化物、金属水酸化物を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性塩や、炭酸ガス、ホウ酸、ホウ酸塩の存在下で金属、金属酸化物、金属水酸化物を反応させることにより得られる過塩基性塩などであってもよい。これらのうちでは、含金属化合物（金属イオン供給源）としては、反応時の溶解性、金属イオンの反応性などの観点から、過塩基性サリチル酸などが好ましい。

[0049] 特定のリン化合物と金属との組成物は、特定のリン化合物と含金属化合物（金属イオン供給源）とを別途混合して予め組成物にしたものを用いてもよいし、潤滑油基油、アミド化合物とともに特定のリン化合物および含金属化合物（金属イオン供給源）と一緒に混合して混合中に組成物にしたものを用いてもよい。また、別途予め調製された、潤滑油基油およびアミド化合物から構成される粘稠性物質とともに特定のリン化合物および含金属化合物（金属イオン供給源）と一緒に混合して混合中に組成物にしたものを用いてもよい。

[0050] 所望の配合比で確実に組成物を形成するなどの観点から、特定のリン化合物と金属との組成物は、特定のリン化合物と含金属化合物（金属イオン供給源）とを別途混合して予め組成物にしたものを用いることが好ましい。

[0051] 特定のリン化合物と金属との組成物において、特定のリン化合物の炭化水素基の少なくとも1つは炭素数4～30の炭化水素基であると、長鎖アルキル化合物である潤滑油基油との相溶性に寄与する。炭化水素基とは、炭素および水素からなる有機基であり、N、O、Sなどのヘテロ元素を含有しないものである。そして、長鎖アルキル化合物である潤滑油基油との相溶性から、特定のリン化合物の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基であることが好ましい。より好ましくは脂肪族炭化水素基である。

[0052] 脂肪族炭化水素基としては、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挙げられ、これらのいずれであってもよい。脂肪族炭化水素基であるアルキル基やアルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれの構造のものであってもよい。ただし、アルキル基がn-ブチル基、

n-オクチル基などの直鎖状のアルキル基であると、アルキル基同士が配向しやすく、特定のリン化合物と金属との組成物の結晶性が高くなり、潤滑油基油との相溶性が低下する傾向がある。この観点から、炭化水素基がアルキル基である場合には、直鎖状のアルキル基よりも分岐鎖状のアルキル基が好ましい。一方、アルケニル基は、1以上の炭素-炭素二重結合構造を有することで、直鎖状であっても結晶性がそれほど高くない。このため、アルケニル基は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよい。

[0053] 少なくとも1つの炭化水素基の炭素数が4未満では、特定のリン化合物が無機質となる。また、特定のリン化合物は結晶化の傾向が強くなる。そうすると、潤滑油基油との相溶性が悪く、基油と混ざらなくなる。一方、炭化水素基の炭素数が30超では、特定のリン化合物の粘度が高くなりすぎて、流動性が低下しやすい。炭化水素基の炭素数としては、潤滑油基油との相溶性から、より好ましくは5以上、さらに好ましくは6以上である。また、炭化水素基の炭素数としては、流動性などの観点から、より好ましくは26以下、さらに好ましくは22以下である。

[0054] また、特定のリン化合物と金属との組成物は、分子内にリン酸塩基（極性基）と非極性基（エステル部位の炭化水素基）を併せ持つものであり、極性基同士、非極性基同士が会合した層状態で存在できるため、非重合体においても、高粘性の液体とすることが可能である。粘性の液体であると、金属表面に塗布したときに、ファンデルワールス力による物理吸着を利用して、金属表面により密着させることができる。この粘性は、鎖状の分子鎖同士の絡まりが生じることにより得られるものと推察される。したがって、この観点から、特定のリン化合物の結晶化を促進しない方向への設計が好ましい。具体的には、炭化水素基の炭素数を4～30とすること、炭化水素基が1以上の分岐鎖構造または1以上の炭素-炭素二重結合構造を有することなどが挙げられる。

[0055] 粘着性の観点からすると、特定のリン化合物は、金属との組成物にする必要がある。金属との組成物にしていない特定のリン化合物そのものを用いた

場合、リン酸基の部分の極性が小さく、極性基であるリン酸基同士の会合性（凝集性）が低く、高粘性の液体にならない。このため、粘着性（粘性）が低い。また、アンモニアもしくはアミンとの組成物にしても、リン酸塩基（アミン塩）の部分の極性が小さく、極性基であるリン酸塩基（アミン塩）同士の会合性（凝集性）が低く、高粘性の液体にならない。このため、粘着性（粘性）が低い。

[0056] 炭化水素基としては、より具体的には、オレイル基、ステアリル基、イソステアリル基、2-エチルヘキシル基、ブチルオクチル基、イソミリスチル基、イソセチル基、ヘキシルデシル基、オクチルデシル基、オクチルドデシル基、イソベヘニル基などが挙げられる。

[0057] そして、具体的な酸性リン酸エステルとしては、ブチルオクチルアシッドホスフェイト、イソミリスチルアシッドホスフェイト、イソセチルアシッドホスフェイト、ヘキシルデシ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、イソベヘニルアシッドホスフェイト、オクチルデシルアシッドホスフェイト、オクチルドデシルアシッドホスフェイト、イソ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、ミリスチルアシッドホスフェイト、パルミチルアシッドホスフェイト、ジブチルオクチルアシッドホスフェイト、ジイソミリスチルアシッドホスフェイト、ジイソセチルアシッドホスフェイト、ジヘキシルデシルアシッドホスフェイト、ジイソステアリルアシッドホスフェイト、ジイソベヘニルアシッドホスフェイト、ジオクチルデシルアシッドホスフェイト、ジオクチルドデシルアシッドホスフェイト、ジイソブチ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、ジイソデシルアシッドホスフェイト、ジトリデシルアシッドホスフェイト、ジオレイルアシッドホスフェイト、ジミリスチルアシッドホスフェイト、ジパルミチ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、非結晶性、潤滑油基油との分子鎖絡まり性などの観点から、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。

[0058] 特定のリン化合物と金属との組成物の分子量は、微分散化により、粘稠性物質との相溶性が向上することから、3000以下であることが好ましい。より好ましくは2500以下である。また、極性基の高濃度化による分離抑制などの観点から、80以上であることが好ましい。より好ましくは100以上である。分子量は、計算により求めることができる。なお、下記のI S - S A - C aについては、GPCにて分子量（重量平均分子量）を測定する。

[0059] 本防食剤においては、特定のリン化合物と金属との組成物を含有していれば、金属との組成物にしていない特定のリン化合物そのものを一部に含有していてもよい。ただし、本防食剤において、特定のリン化合物そのものの割合が大きくなると、イオン結合性が低下する、粘着性（粘性）が低下する、腐食を抑える効果が低下するなどから、特定のリン化合物そのものの割合は小さいほうが好ましい。

[0060] 特定のリン化合物そのものの割合を測る指標として、本防食剤のpHを測る方法がある。酸性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）。本防食剤の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。

[0061] また、特定のリン化合物と金属の比率（モル比）は、特定のリン化合物の価数を x^- 、金属の価数を y^+ 、特定のリン化合物のモル数を l 、金属のモル数を m 、 $f = l \times x^- - m \times y^+$ としたときの f の値によって示すこともできる。 $f > 0$ の範囲では、金属に対し特定のリン化合物が過剰であり、リン酸基（P-OH基）が残存する。 $f = 0$ では、金属に対し特定のリン化合物が当量であり、リン酸基（P-OH基）は残存しない。また、 $f < 0$ では、金属に対し特定のリン化合物が不足であり、リン酸基（P-OH基）が残存しな

い。本防食剤のpHを高くするには、 $f \leq 0$ であることが好ましい。

[0062] アゾール類(C)は、Nを1つ以上含む複素五員環化合物である。アゾール類(C)に含まれる化合物としては、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、アゾール類(C)として1種単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、遷移金属との配位結合性、また油への溶解性の観点から、1-[N, N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、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が特に好ましい。

[0063] 本防食剤中には、粘稠性物質(A)、組成物(B)、アゾール類(C)の他に、本防食剤の機能を損なわない範囲で、有機溶剤、安定化剤、腐食防止剤、色素、増粘剤、フィラーなどを添加することができる。

[0064] 本防食剤において、粘稠性物質(A)と組成物(B)の質量比は、(A) : (B) = 50 : 50 ~ 98 : 2の範囲内である。これにより、金属との密着性に優れ、高温条件下で金属表面から流れ出なくなり、金属表面を安定して保護する。また、皮膜としての厚みを確保して、優れた防食性能を発揮する。アゾール類(C)の含有量は、(A)および(B)の合計100質量部に対し、0.5 ~ 20質量部である。これにより、高温下に曝されても防食性能が維持される。

[0065] 本防食剤において、粘稠性物質(A)と組成物(B)の質量比は、皮膜としての厚みを確保する、金属との密着性を確保する観点から、好ましくは(A) : (B) = 60 : 40 ~ 95 : 5の範囲内であり、より好ましくは(A

) : (B) = 70 : 30 ~ 90 : 10 の範囲内である。また、本防食剤において、アゾール類 (C) の含有量は、高温下に曝されても防食性能が維持される観点から、(A) および (B) の合計 100 質量部に対し、好ましくは 1.0 ~ 1.5 質量部、より好ましくは 3.0 ~ 10 質量部である。

[0066] 本防食剤は、軟化点 150℃以下であることが好ましい。これにより、塗布する際の加熱による材料劣化が抑えられる。この観点から、より好ましくは軟化点 140℃以下、さらに好ましくは軟化点 130℃以下である。一方、高温下に曝されても防食性能が維持される観点から、本防食剤は、軟化点 100℃以上であることが好ましい。より好ましくは 110℃以上、さらに好ましくは 120℃以上である。本防食剤の軟化点は、粘稠性物質 (A) におけるアミド化合物の種類 (融点)、粘稠性物質 (A) の含有量、アミド化合物の含有量などで調整可能である。

[0067] 本防食剤は、粘稠性物質 (A) と、組成物 (B) と、アゾール類 (C) と、必要に応じて添加される成分と、を混合することにより得ることができる。また、潤滑油基油と、アミド化合物と、組成物 (B) と、アゾール類 (C) と、必要に応じて添加される成分と、を混合することによっても得ることができる。粘稠性物質の粘稠性により、塗布後に塗布面に粘稠性膜が保持される。より融点の高いアミド化合物を用いれば、融点以下の高温下で常温と同様の粘稠性が維持され、塗布面に粘稠性膜が保持される。特定のリン化合物と金属との組成物は、金属吸着成分として作用し、金属表面において粘稠性膜の密着性の向上に貢献する。よって、(A) および (B) により、高温下に曝されても金属表面を安定して保護する。アゾール類 (C) は、高温下に曝されても防食性能が維持されることに貢献する。被塗布材の表面に本防食剤を塗布するか、本防食剤中に被塗布材を浸漬することにより、被塗布材の表面に本防食剤をコーティングすることができる。

[0068] 被塗布材の表面に塗布する粘稠性膜の膜厚としては、コーティング箇所からの流出防止や漏出防止の観点から、100 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは 50 μm 以下である。一方、塗布する粘稠性膜の機械的強

度などの観点から、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、 $0.5\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ などが挙げられる。

[0069] 本防食剤は、潤滑や防食用途などに用いることができる。防食用途としては、例えば端子付き被覆電線の防食剤などとして用いることができる。

[0070] 次に、本発明に係る端子付き被覆電線について説明する。

[0071] 本発明に係る端子付き被覆電線は、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、本防食剤の、潤滑油基油およびアミド化合物から構成される粘稠性物質と、特定のリン化合物と金属との組成物と、を含有する粘稠性膜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。

[0072] 図1は、本発明の一実施形態に係る端子付き被覆電線の斜視図であり、図2は図1におけるA-A線縦断面図である。図1、図2に示すように、端子付き被覆電線1は、電線導体3が絶縁被覆（絶縁体）4により被覆された被覆電線2の電線導体3と端子金具5が電気接続部6により電氣的に接続されている。

[0073] 端子金具5は、相手側端子と接続される細長い平板からなるタブ状の接続部51と、接続部51の端部に延設形成されているワイヤバレル52とインシュレーションバレル53からなる電線固定部54を有する。端子金具5は、金属製の板材をプレス加工することにより所定の形状に成形（加工）することができる。

[0074] 電気接続部6では、被覆電線2の端末の絶縁被覆4を皮剥ぎして、電線導体3を露出させ、この露出させた電線導体3が端子金具5の片面側に圧着されて、被覆電線2と端子金具5が接続される。端子金具5のワイヤバレル52を被覆電線2の電線導体3の上から加締め、電線導体3と端子金具5が電氣的に接続される。又、端子金具5のインシュレーションバレル53を、被覆電線2の絶縁被覆4の上から加締める。

[0075] 端子付き被覆電線1において、一点鎖線で示した範囲が、本防食剤から得られる粘稠性膜7により覆われる。具体的には、電線導体3の絶縁被覆4か

ら露出する部分のうち先端より先の端子金具 5 の表面から、電線導体 3 の絶縁被覆 4 から露出する部分のうち後端より後の絶縁被覆 4 の表面までの範囲が、粘稠性膜 7 により覆われる。つまり、被覆電線 2 の先端 2 a 側は、電線導体 3 の先端から端子金具 5 の接続部 5 1 側に少しはみ出すように粘稠性膜 7 で覆われる。端子金具 5 の先端 5 a 側は、インシュレーションバレル 5 3 の端部から被覆電線 2 の絶縁被覆 4 側に少しはみ出すように粘稠性膜 7 で覆われる。そして、図 2 に示すように、端子金具 5 の側面 5 b も粘稠性膜 7 で覆われる。なお、端子金具 5 の裏面 5 c は粘稠性膜 7 で覆われなくてもよいし、覆われていてもよい。粘稠性膜 7 の周端は、端子金具 5 の表面に接触する部分と、電線導体 3 の表面に接触する部分と、絶縁被覆 4 の表面に接触する部分と、で構成される。

[0076] こうして、端子金具 5 と被覆電線 2 の外側周囲の形状に沿って、電気接続部 6 が粘稠性膜 7 により所定の厚さで覆われる。これにより、被覆電線 2 の電線導体 3 の露出した部分は粘稠性膜 7 により完全に覆われて、外部に露出しないようになる。したがって、電気接続部 6 は粘稠性膜 7 により完全に覆われる。粘稠性膜 7 は、電線導体 3、絶縁被覆 4、端子金具 5 のいずれとも密着性に優れるので、粘稠性膜 7 により、電線導体 3 および電気接続部 6 に外部から水分等が侵入して金属部分が腐食するのを防止する。また、密着性に優れるため、例えばワイヤーハーネスの製造から車両に取り付けるまでの過程において、電線が曲げられた場合にも、粘稠性膜 7 の周端で粘稠性膜 7 と、電線導体 3、絶縁被覆 4、端子金具 5 のいずれとの間にも隙間ができにくく、防水性や防食機能が維持される。

[0077] 粘稠性膜 7 を形成する本防食剤は、所定の範囲に塗布される。粘稠性膜 7 を形成する本防食剤の塗布は、滴下法、塗布法等の公知の手段を用いることができる。本防食剤は、常温で流動性に優れるため、常温で塗布される。

[0078] 粘稠性膜 7 は、所定の厚みで所定の範囲に形成される。その厚みは、0.01～0.1 mm の範囲内が好ましい。粘稠性膜 7 が厚くなりすぎると、端子金具 5 をコネクタへ挿入しにくくなる。粘稠性膜 7 が薄くなりすぎると、

防食性能が低下しやすくなる。

[0079] 被覆電線 2 の電線導体 3 は、複数の素線 3 a が撚り合わされてなる撚線よりなる。この場合、撚線は、1 種の金属素線より構成されていても良いし、2 種以上の金属素線より構成されていても良い。また、撚線は、金属素線以外に、有機繊維よりなる素線などを含んでいても良い。なお、1 種の金属素線より構成されるとは、撚線を構成する全ての金属素線が同じ金属材料よりなることをいい、2 種以上の金属素線より構成されるとは、撚線中に互いに異なる金属材料よりなる金属素線を含んでいることをいう。撚線中には、被覆電線 2 を補強するための補強線（テンションメンバ）等が含まれていても良い。

[0080] 電線導体 3 を構成する金属素線の材料としては、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、もしくはこれらの材料に各種めっきが施された材料などを例示することができる。また、補強線としての金属素線の材料としては、銅合金、チタン、タングステン、ステンレスなどを例示することができる。また、補強線としての有機繊維としては、ケブラーなどを挙げることができる。電線導体 3 を構成する金属素線としては、軽量化の観点から、アルミニウム、アルミニウム合金、もしくはこれらの材料に各種めっきが施された材料が好ましい。

[0081] 絶縁被覆 4 の材料としては、例えば、ゴム、ポリオレフィン、PVC、熱可塑性エラストマーなどを挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、2 種以上混合して用いても良い。絶縁被覆 4 の材料中には、適宜、各種添加剤が添加されていても良い。添加剤としては、難燃剤、充填剤、着色剤等を挙げることができる。

[0082] 端子金具 5 の材料（母材の材料）としては、一般的に用いられる黄銅の他、各種銅合金、銅などを挙げることができる。端子金具 5 の表面の一部（例えば接点）もしくは全体には、錫、ニッケル、金などの各種金属によりめっきが施されていても良い。

[0083] なお、図 1 に示す端子付き被覆電線 1 では、電線導体の端末に端子金具が

圧着接続されているが、圧着接続に代えて溶接などの他の公知の電気接続方法であってもよい。

実施例

[0084] 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。

[0085] (粘稠性物質の調製)

表1、2に示す配合組成(質量部)にて、潤滑油基油とアミド化合物を混合することにより、粘稠性物質を調製した。

- ・潤滑油基油A：鉱物系基油(動粘度=4.0 mm²/s (100℃))
- ・潤滑油基油B：鉱物系基油(動粘度=11.1 mm²/s (100℃))
- ・潤滑油基油C：合成油基油(動粘度=100.0 mm²/s (100℃))
- ・アミド化合物：エチレンビスステアリルアミド(融点150℃、分子量592)、日本化成製「スリパックスE」

[0086] (リン化合物と金属との組成物の調製)

<調製例1> OL-Ca

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、室温で攪拌し、均一溶液とした。そこに、水酸化カルシウム6.04 g(0.0815 mol)を加えた。懸濁液を室温のまま24時間攪拌し、水酸化カルシウムの沈殿物が無くなったことを確認後、ろ過し、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した。次いで、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、澄明粘性物である目的物を得た。

[0087] <防食剤の調製>

調製例1により得られた、各リン化合物と金属との組成物と、粘稠性物質と、アゾール類(1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、城北化学工業製「BT-120」)と、を所定の割合(質量部)で160℃の加温下にて混合する

ことにより、防食剤を調製した。

[0088] (軟化点の測定)

DSCを用いて測定した(昇温速度10℃/分、空气中)。

[0089] <色相変化の評価>

160℃に加温して液状とした防食剤に銅板を浸漬し、銅板に防食剤を薄膜コーティングした。次いで、120℃の恒温槽で120時間放置した。試験後、塗布した防食剤に変色が見られた場合を「×」、変色が見られなかった場合を「○」とした。

[0090] (防食性能の評価)

160℃に加温して液状とした防食剤を、図1に示すように、端子付き被覆電線の銅製端子とアルミ電線の電気接続部を覆うように塗布した後、120℃の恒温槽で120時間放置した。次いで、JIS C0024に準拠して35℃(塩溶液濃度50g/L)にて中性塩水噴霧試験を行い、120時間後のさび発生を評価した。目視にてさび発生が確認された場合を「×」、さび発生が確認されなかった場合を「○」とした。

[0091] [表1]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
粘稠性物質	潤滑油基油A	68	68	68	68	68	56	34	69	38	—
	潤滑油基油B	—	—	—	—	—	—	34	—	—	—
	潤滑油基油C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56
	アミド化合物	12	12	12	12	12	24	12	29	12	24
リン系組成物	OL-Ca	20	20	20	20	20	20	20	2.0	50	20
アゾール類		0.5	1.0	5.0	10	20	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
軟化点(℃)		125	125	125	124	120	132	125	120	110	132
色相変化試験		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
防食性能試験		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0092]

[表2]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
粘稠性物質	潤滑油基油A	68	68	68	33	98	100	－
	潤滑油基油B	－	－	－	－	－	－	－
	アミド化合物	12	12	12	12	1.0	－	－
リン系組成物	OL-Ca	20	20	20	55	1.0	－	100
アゾール類		0.1	25	－	1.0	1.0	－	－
軟化点(°C)		125	125	125	125	93	－	－
色相変化試験		×	○	×	○	○	○	○
防食性能試験		×	×	×	×	×	×	×

[0093] 表1に示すように、実施例1～10では、色相変化試験において変色は確認されず、また、防食性能で満足する結果が得られた。これに対し、表2に示すように、比較例1, 3では、防食剤にアゾール類を添加していないか、添加量が少ないために、色相変化試験において変色が確認され、また、高温下に曝されたときの防食性能が維持されず、防食性能で満足する結果が得られなかった。比較例2では、防食剤にアゾール類を添加しているが、添加量が多いため、高温下で材料が維持できず、高温下に曝されたときの防食性能が維持されなかった。比較例4では、粘稠性物質が少ない一方リン化合物と金属との組成物が多く、皮膜としての厚みが確保できず、防食性能で満足する結果が得られなかった。比較例5では、粘稠性物質が多い一方リン化合物と金属との組成物が少なく、高温下で材料が維持できず、高温下に曝されたときの防食性能が維持されなかった。比較例6では、潤滑油基油のみで防食剤を構成しているため、粘着性もなく、金属との密着性にも劣り、高温下で材料が維持できず、高温下に曝されたときの防食性能が維持されなかった。比較例7では、リン化合物と金属との組成物のみで防食剤を構成しているため、皮膜としての厚みが確保できず、防食性能で満足する結果が得られなかった。

[0094] 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。

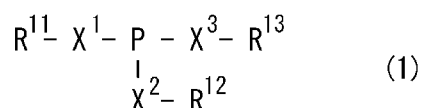
符号の説明

- [0095] 1 端子付き被覆電線
2 被覆電線
3 電線導体
4 絶縁被覆（絶縁体）
5 端子金具
6 電気接続部
7 粘稠性膜

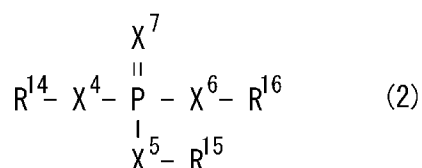
請求の範囲

[請求項1] 潤滑油基油およびアミド化合物から構成される粘稠性物質（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種以上からなるリン化合物と金属との組成物（B）、
 アゾール類（C）、を含有し、
 前記（A）と前記（B）の質量比が、（A）：（B）＝50：50～98：2の範囲内であり、前記（C）の含有量が、前記（A）および（B）の合計100質量部に対し、0.5～20質量部であることを特徴とする防食剤。

[化1]



[化2]



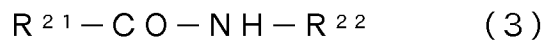
ただし、 $X^1 \sim X^7$ は、それぞれ個別に酸素原子または硫黄原子を示し、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ個別に水素基または炭素数1～30の炭化水素基を示し、かつこれらのうちの少なくとも1つは炭素数1～30の炭化水素基であり、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ個別に水素基または炭素数1～30の炭化水素基を示し、かつこれらのうちの少なくとも1つは炭素数1～30の炭化水素基である。

[請求項2] 軟化点が150℃以下であることを特徴とする請求項1に記載の防食剤。

[請求項3] 前記アミド化合物は、下記の一般式（3）～（5）で表される化合

物の 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の防食剤。

(化 3)



(化 4)



(化 5)



ただし、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ個別に炭素数 5 ～ 25 の飽和または不飽和の鎖状炭化水素基を示し、 R^{22} は水素であってもよい、 Y^{31} および Y^{32} は、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、フェニレン基、または炭素数 7 ～ 10 のアルキルフェニレン基からなる群より選ばれる炭素数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基を示す。

[請求項4] 前記アミド化合物は、融点が 20 ～ 200℃の範囲内にある脂肪酸アミドであることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の防食剤。

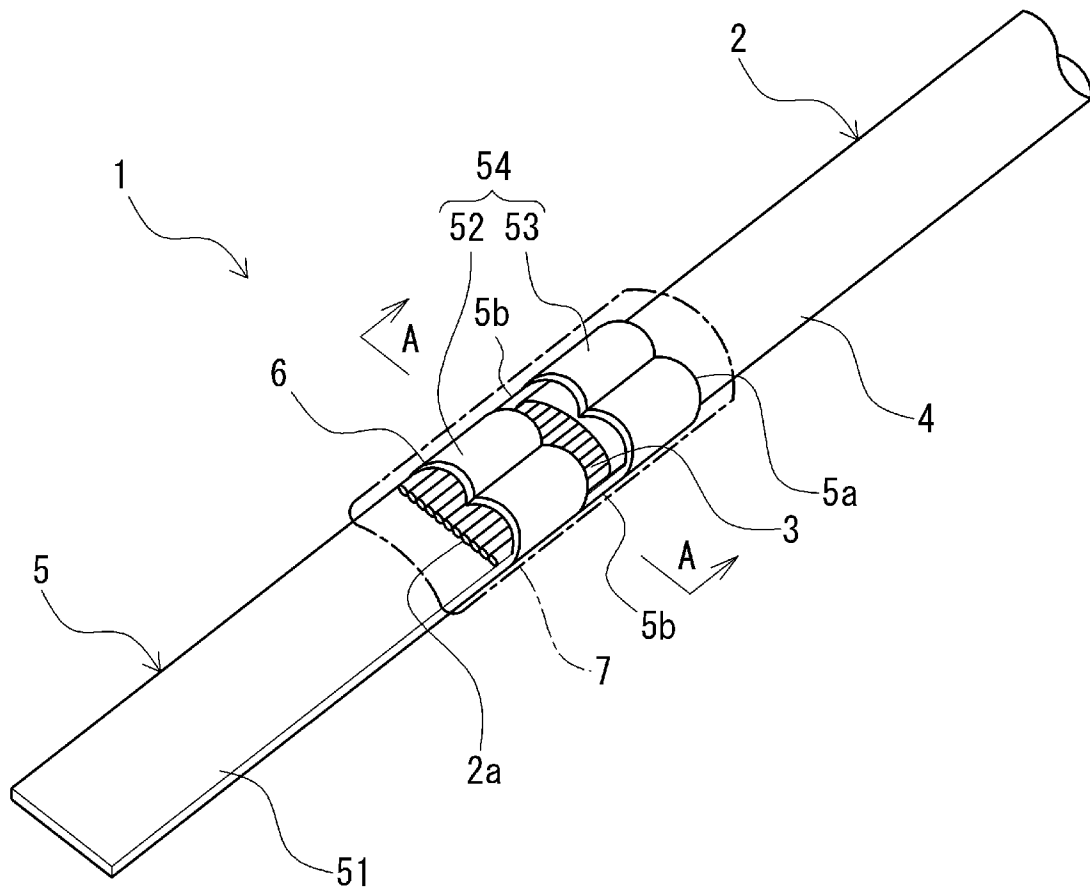
[請求項5] 前記リン化合物が、その炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基の構造中に、1 以上の分岐鎖構造または 1 以上の炭素－炭素二重結合構造を有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の防食剤。

[請求項6] 前記リン化合物と組成物を形成する金属が、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少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の防食剤。

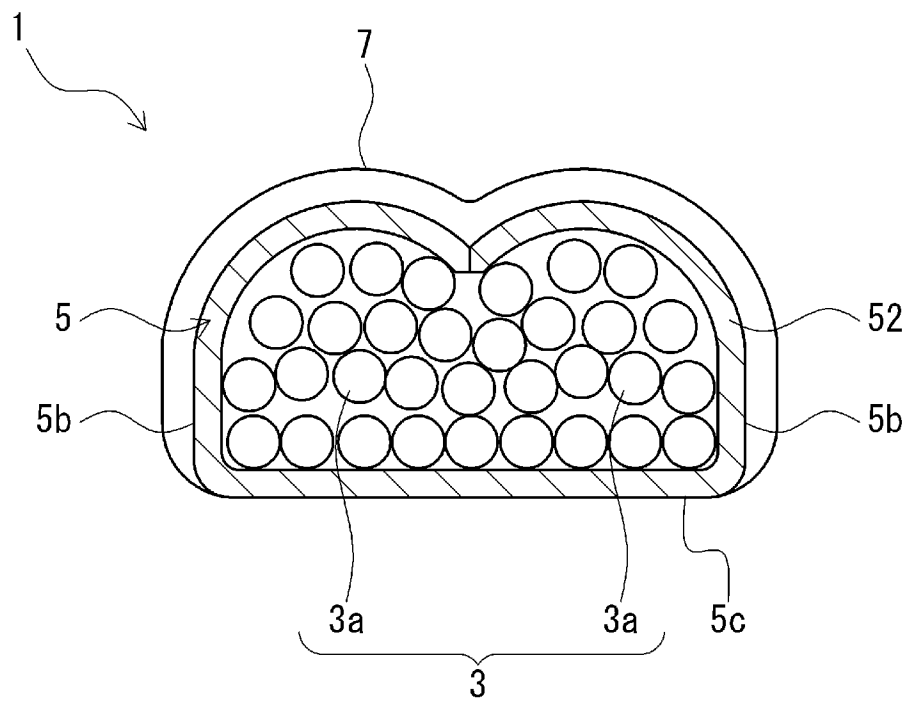
[請求項7] 前記リン化合物と金属との組成物の分子量が、3000 以下であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の防食剤。

[請求項8] 請求項 1 から 7 のいずれか 1 項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被覆電線。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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, C10M141/10, C23F11/167, H01B7/00, H01B7/28, C10M133/16, C10M133/38, C10M133/44, C10M137/02, C10M137/06, C10M137/10, C10N10/02, C10N10/04, C10N10/06, C10N10/08, C10N20/00, C10N20/04, C10N30/12,

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/056554 A1 (Autonetworks Technologies, Ltd.), 23 April 2015 (23.04.2015), claims 1 to 2, 5, 8 to 10; paragraphs [0005], [0022] to [0106] & JP 2015-79647 A & US 2016/0264533 A claims 1 to 2, 5, 8 to 10; paragraphs [0005], [0031] to [0123] & DE 112014004782 T & CN 105637709 A	1-8
Y	JP 2009-7504 A (Japan Energy Corp.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims 1, 4 to 9; paragraphs [0001], [0014] to [0047] (Family: none)	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 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
25 October 2016 (25.10.16)

Date of mailing of the international search report
08 November 2016 (08.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077028

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 2010-209447 A (Japan Energy Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims 1, 4 to 6; paragraphs [0001], [0013] to [0023] (Family: none)	1-8
P,X	WO 2015/146985 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 01 October 2015 (01.10.2015), claims 1, 3, 6 to 10, 12, 15, 26 to 37; paragraphs [0001], [0023], [0025] to [0089] & JP 2015-183220 A	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077028

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C23F11/00(2006.01)i, C10M141/10(2006.01)i, C23F11/167(2006.01)i, H01B7/00(2006.01)i, H01B7/28(2006.01)i, C10M133/16(2006.01)n, C10M133/38(2006.01)n, C10M133/44(2006.01)n, C10M137/02(2006.01)n, C10M137/06(2006.01)n, C10M137/10(2006.01)n, C10N10/02(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N10/06(2006.01)n, C10N10/08(2006.01)n, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/12(2006.01)n, C10N30/20(2006.01)n, C10N40/00(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))

C10N30/20, C10N40/00

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 特別ページ参照

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, C10M141/10, C23F11/167, H01B7/00, H01B7/28, C10M133/16, C10M133/38, C10M133/44, C10M137/02, C10M137/06, C10M137/10, C10N10/02, C10N10/04, C10N10/06, C10N10/08, C10N20/00, C10N20/04, C10N30/12, C10N30/20, C10N40/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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/JMEDPlus/JST7580 (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
Y	WO 2015/056554 A1 (株式会社オートネットワーク技術研究所) 2015.04.23, 請求項1-2, 5, 8-10, [0005], [0022] - [0106] & JP 2015-79647 A & US 2016/0264533 A(claims:1-2, 5, 8-10, paragraphs:[0005], [0031]-[0123]) & DE 112014004782 T & CN 105637709 A	1-8
Y	JP 2009-7504 A (株式会社ジャパンエナジー) 2009.01.15, 請求項 1, 4-9, [0001], [0014] - [0047] (ファミリー なし)	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

25.10.2016

国際調査報告の発送日

08.11.2016

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

4 E

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 請求項の番号
Y	JP 2010-209447 A (株式会社ジャパンエナジー) 2010.09.24, 請求項1, 4-6, [0001], [0013] - [0023] (ファミリーなし)	1-8
P, X	WO 2015/146985 A1 (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2015.10.01, 請求項1, 3, 6-10, 12, 15, 26-37, [0001], [0023], [0025] - [0089] & JP 2015-183220 A	1-8

発明の属する分野の分類

C23F11/00(2006.01)i, C10M141/10(2006.01)i, C23F11/167(2006.01)i, H01B7/00(2006.01)i, H01B7/28(2006.01)i, C10M133/16(2006.01)n, C10M133/38(2006.01)n, C10M133/44(2006.01)n, C10M137/02(2006.01)n, C10M137/06(2006.01)n, C10M137/10(2006.01)n, C10N10/02(2006.01)n, C10N10/04(2006.01)n, C10N10/06(2006.01)n, C10N10/08(2006.01)n, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/12(2006.01)n, C10N30/20(2006.01)n, C10N40/00(2006.01)n