

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4386586号
(P4386586)

(45) 発行日 平成21年12月16日 (2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日 (2009.10.9)

(51) Int. Cl.	F 1
C 2 3 F 11/12 (2006.01)	C 2 3 F 11/12 1 0 1
C 2 3 F 11/14 (2006.01)	C 2 3 F 11/14
F 0 1 P 11/06 (2006.01)	F 0 1 P 11/06 B
F 2 8 F 19/00 (2006.01)	F 2 8 F 19/00 5 1 1 A

請求項の数 17 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-576076 (P2000-576076)	(73) 特許権者	591002658
(86) (22) 出願日	平成11年10月11日 (1999.10.11)		テキサコ・デベロップメント・コーポレー ション
(65) 公表番号	特表2002-527619 (P2002-527619A)		TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION
(43) 公表日	平成14年8月27日 (2002.8.27)		アメリカ合衆国10650ニューヨーク州 ・ホワイトブレインズ・ウエストチェスタ アヴェニュー・2000
(86) 国際出願番号	PCT/IB1999/001659		
(87) 国際公開番号	W02000/022189	(74) 代理人	100078662
(87) 国際公開日	平成12年4月20日 (2000.4.20)		弁理士 津国 肇
審査請求日	平成18年10月4日 (2006.10.4)	(74) 代理人	100075225
(31) 優先権主張番号	98308380.9		弁理士 篠田 文雄
(32) 優先日	平成10年10月14日 (1998.10.14)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 腐食抑制剤、および伝熱流体およびエンジン冷却剤中の軽金属を保護する相乗作用的な抑制剤の組合せ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) アルキル安息香酸、 $C_5 \sim C_{15}$ 脂肪族一塩基酸および $C_5 \sim C_{15}$ 脂肪族二塩基酸またはそれらの塩からなる群より選ばれる、1 種または 2 種以上の抑制剤 0.1 ~ 15 重量% ; ならびに

b) フッ化物および / またはフルオロカルボン酸もしくはその塩 0.005 ~ 5 重量% を含む、エンジン冷却系の伝熱流体に添加するための腐食抑制剤調合物。

【請求項 2】

上記のアルキル安息香酸が、4-tert-ブチル安息香酸である、請求項 1 記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 3】

上記の $C_5 \sim C_{15}$ 脂肪族一塩基酸が、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、2-エチルヘキサン酸およびネオドデカン酸からなる群より選ばれる、請求項 1 または 2 記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 4】

上記の脂肪族一塩基酸が、オクタン酸である、請求項 3 記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 5】

上記の $C_5 \sim C_{15}$ 脂肪族二塩基酸が、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸およびジシクロペンタジエン二酸からなる群より選ばれる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 6】

さらにヒドロカルビルトリアゾールまたはチアゾールを含む、請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 7】

上記のヒドロカルビルトリアゾールまたはチアゾールが、0.005～1.0 重量% 存在する、請求項 6 記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 8】

上記のヒドロカルビルトリアゾールが、トリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾールである、請求項 6 または 7 記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 9】

上記のフルオロカルボン酸が、該酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン可溶性塩として添加される、請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 10】

さらに、アルカリ金属ホウ酸塩、アルカリ金属ケイ酸塩、アルカリ金属安息香酸塩、アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩およびアルカリ金属モリブデン酸塩からなる群より選ばれる、追加の腐食抑制剤を含む、請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 11】

液体アルコール凝固点降下剤を含む伝熱流体とともに使用するための、請求項 1～10 のいずれか 1 項記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 12】

上記の液体アルコール凝固点降下剤が、エチレングリコールである、請求項 11 記載の腐食抑制剤調合物。

【請求項 13】

請求項 1～10 のいずれか 1 項記載の腐食抑制剤調合物、液体アルコール凝固点降下剤および水を含む腐食抑制冷却剤。

【請求項 14】

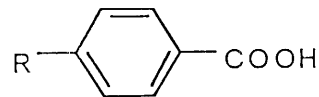
25～75 体積% の水を含む、請求項 13 記載の冷却剤。

【請求項 15】

o) 水溶性液体アルコール凝固点降下剤 65～99 重量% ;

p) 一般式 (I) :

【化 1】



(式中、R は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基または 17 族元素、またはその塩である) のアルキル安息香酸もしくはその塩 0.1～15 重量% ;

q) $C_5 \sim C_{15}$ 脂肪族一塩基酸もしくは二塩基酸またはそれらの塩 0.1～15 重量% ;

r) フッ化水素および／またはフルオロカルボン酸もしくはその塩 0.01～5 重量% を含む伝熱流体調合物。

【請求項 16】

伝熱流体およびエンジン冷却剤中のマグネシウムおよび／またはアルミニウムの腐食抑制剤としての、請求項 1～12 のいずれか 1 項記載の腐食抑制剤調合物の使用。

【請求項 17】

腐食を抑制すべきマグネシウムおよび／またはアルミニウムを含む金属表面に、請求項 1～10 のいずれか 1 項記載の腐食抑制剤調合物を含む伝熱流体を、間欠的に接触させることを含む、内燃機関の冷却剤系に存在するマグネシウムおよび／またはアルミニウムの一般的な孔食、隙間腐食およびデポジットアタック腐食を抑制する方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【0001】

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は、エンジン冷却剤および熱交換油中のマグネシウム、マグネシウム－アルミニウム、アルミニウム－マグネシウムおよびアルミニウム合金の腐食防止を助ける組成物に関する。脂肪酸一塩基酸もしくは二塩基酸または芳香族カルボン酸、あるいはそれらのアルカリ金属、アンモニウムまたはアミン塩が、マグネシウムの腐食防止をもたらすこと、それに加えて、これらの酸が、フッ化物、またはフルオロカルボン酸もしくはその塩と組み合わせられたとき、アルミニウム、鉄、銅およびはんだのような他の金属の保護をもたらすことは、すでに見出されている。このような酸または塩とフッ素化合物の特定の組合せが、マグネシウムの腐食防止に相乗的な効果をもたらすことが、見出されている。これらの組み合わせに、ヒドロカルビルトリアゾールおよび／またはチアゾールを任意に付加することは、特に銅合金の、しかしまたアルミニウムのような他の金属の腐食防止を向上させる。フッ化物および／またはフルオロカルボン酸塩の存在が、高温におけるマグネシウムの腐食防止を顕著に向上させることは、個々のカルボン酸塩について、カルボン酸塩の組合せについて、そしてカルボン酸塩とヒドロカルビルトリアゾール類および／またはチアゾール類との組合せについて見出されている。

10

【0002】

自動車エンジンの冷却系は、銅、はんだ、黄銅、鋼、鋳鉄、アルミニウム、マグネシウムおよびそれらの合金のような、各種の金属を含有している。このような金属への腐食攻撃の実現性は、各種のイオンの存在、ならびに高温、圧力およびそのような冷却系に見られる流速のために、高い。冷却系内の腐食生成物の存在は、エンジン燃焼室からの熱の伝達を妨げることがあり、それが続いてエンジンの過熱および過剰な金属温度によるエンジン部品の破損の原因となる。全般に、Fayの、"Antifreezes and deicing Fluids", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (1978) ed, vol. 3, pp 79-95を参照されたい。それゆえに、もし自動車冷却系の内部における、腐食生成物の形成を制御または排除できたら、それは一般的に有益である。各種の金属、特にマグネシウムを含有する自動車エンジン冷却系における、腐食を防止し、制御するのに有用な腐食抑制剤を提供することが、本発明の一つの目的である。

20

【0003】

自動車の燃料経済性を向上させる傾向は、アルミニウムやマグネシウムの合金のような軽量の材料を、エンジンおよび冷却系の成分に使用することを増大させる。しかしながら、アルミニウムやマグネシウムを含有する冷却系において、孔食および隙間腐食が特に支配的であることが見出された。薄壁の自動車ラジエーターチューブの孔食は、チューブに穴があく原因になることがある。シリンダーヘッドパッキンまたは冷却油ホース接続部における隙間腐食もまた、起こりやすい。両方の種類の腐食は、結果として冷却油の損失を招き、続いてエンジンの過熱と部品の破損を招く。腐食生成物の堆積によるデポジットアタックのような、他の局部腐食の形成もまた起こる。

30

【0004】

自動車の冷却系に用いられる、多くの従来の腐食抑制添加剤は、マグネシウム、アルミニウムおよび各種の他の金属、合金に見られる孔食、隙間腐食およびデポジットアタック腐食現象に対して、適切な保護を提供しない。それゆえ、もしこのような局所的な腐食現象を制御または排除できたら、それは特に有益である。マグネシウムの局所的な腐食を防止し、制御する、自動車の冷却系に用いるための腐食抑制剤を提供することが、本発明の他の目的である。

40

【0005】

自動車の不凍液／冷却剤調合物に用いられるすべての腐食抑制剤は、使用および冷却系中の腐食生成物の蓄積によって、徐々に消費される。そこで、系中への腐食生成物の蓄積と、それに続く腐食抑制剤の消費または分解を制御または排除できたら、それは有益である。不凍液／冷却剤調合物に用いられる伝統的な腐食抑制剤よりも消費または分解する傾向

50

が少ない腐食抑制剤を提供することが、本発明のさらなる目的である。

【0006】

2. 関連する情報の記載

有機酸工学（OAT）の冷却剤と熱交換油は、改良された腐食防止を与え、長い寿命を有することが、紹介されている。水性およびグリコール濃縮液におけるOAT腐食抑制剤の組合せは、自動車、重負荷、海事および産業の用途に用いられる。OAT腐食抑制剤はまた、二次冷却系および各種産業用の熱交換油にも用いられる。いくつかの米国および海外の特許文献が、カルボン酸、またはこのような酸の塩の、不凍液／冷却剤および熱交換油組成物の腐食抑制剤としての使用を開示している。これらの組成物は、アルミニウムおよび最近上記の応用に用いられる他の材料の保護のために最適化される。

10

【0007】

各種の腐食抑制剤が、金属系の腐食を減少させるために、熱交換油に添加される。たとえば、米国特許第4, 587, 028号明細書（Darden）は、安息香酸、ジカルボン酸および硝酸のアルカリ金属塩を含有し、ケイ酸塩のない不凍液調合物を開示している。アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属硝酸塩およびトリアゾール類、たとえばトリルトリアゾールまたはベンゾトリアゾールを包含する追加の成分が、好ましく提供される。米国特許第4, 657, 689号明細書（Darden）は、脂肪族一塩基酸または塩、ヒドロカルビル二塩基酸または塩、および特定のヒドロカルビルアルカリ金属スルホン酸塩を含有する腐食抑制剤を開示している。米国特許第5, 085, 791号明細書（Burns）は、シクロヘキサ酸単独の腐食抑制剤、または他の腐食抑制剤、特にセバシン酸およびトリルトリアゾールとの組合せを含有する不凍液組成物を開示している。該シクロヘキサ酸は、シクロヘキシルカルボン酸（シクロヘキシルギ酸）、シクロヘキシル酢酸およびシクロヘキシルプロピオン酸を包含する。シクロヘキシル酸は、鉛はんだおよび／またはアルミニウムの腐食の抑制を目的としている。米国特許第4, 105, 405号明細書（Wehleら）は、シクロヘキサヘキサカルボン酸腐食抑制剤を開示している。

20

【0008】

特開平8-20763号公報（制研化学工業株式会社）は、グリコール、水、マグネシウム化合物、アルキル安息香酸（たとえばp-トープチル安息香酸）または塩、ドデカン二酸または塩およびチアゾールを含む、内燃機関において冷却剤として用いられる流体を開示している。

30

【0009】

特開平8-85782号公報（日本ケミカル工業株式会社）は、グリコールをベースとし、ドデカン二酸または塩、p-トープチル安息香酸または塩およびトリアゾールを、ケイ酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩またはチアゾールとともに含有する不凍液組成物を開示している。該組成物は、アミン類、リン酸塩類、ホウ酸塩類および硝酸塩類を含んでいない。

【0010】

エンジン製造業者は、現在、エンジンおよび伝熱系に、マグネシウムの使用を評価している。伝統的な抑制剤の組合せは、マグネシウム部品に対して、適切な腐食防止を与えない。一般に、最近用いられるOAT冷却剤は、ゆるやかに攻撃的なだけで、特に作動中のエンジンに見出される高温では、マグネシウムへの保護効果の程度は充分ではない。以前の研究は、アルキル安息香酸（4-トープチル安息香酸）、脂肪族一塩基酸（オクタン酸）およびヒドロカルビルトリアゾール（トリルトリアゾール）の組合せが、伝統的な冷却剤およびOAT冷却剤の調合物に比べて、マグネシウムに対する改良された腐食防止を示している（米国特許第4, 851, 145号明細書（Van Neste）の表1）。ヨーロッパ特許公開第0229254号公報（旭硝子株式会社）は、コンデンサー要素および該要素に注入された電解液を含み、該電解液が、有機溶媒に溶解したフルオロカルボン酸または塩を含有する電解コンデンサーを記載している。

40

【0011】

マグネシウム部品に対して高度の腐食防止を与える冷却剤系の必要性がある。

50

【0012】

発明の概要

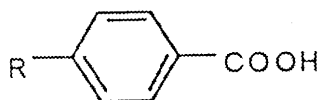
本発明は、アルキル安息香酸、 $C_5 \sim C_{15}$ 一塩基酸および二塩基酸またはそれらの塩から選ばれる、1種または2種以上の抑制剤を、フッ化物および／またはフルオロカルボン酸もしくはその塩とともに含む腐食抑制剤調合物に関する。

【0013】

芳香族カルボン酸塩類の間で、一般式：

【0014】

【化2】



10

【0015】

(式中、Rは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基または7族元素またはもしくはその塩、たとえばフッ素である)のアルキル安息香酸類が好ましい。4-tert-ブチル安息香酸(以下、PTBBAという)が、最も好ましいアルキル安息香酸であり、4-フルオロ安息香酸が、Rが7族元素であるときの最も好ましい化合物である。アルキル安息香酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩を用いることができる。最も好ましいアルカリ金属塩は、カリウムおよびナトリウムの塩である。

20

【0016】

腐食防止を与える脂肪族カルボン酸類は、どのような $C_5 \sim C_{15}$ 脂肪族一塩基酸および二塩基酸またはそれらの酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩であることもできる。ヘプタン酸、オクタン酸およびノナン酸(またはそれらの異性体)、およびそれらの混合物が、好ましい一塩基酸類である。デカン酸およびウンデカン酸は、良好な保護をもたらすが、該高級アルキル酸類の水中の溶解性は、限られている。二塩基酸のうち、ドデカン二酸は、マグネシウムの相応に良好な保護を与える。ナフチルカルボン酸のうち、1-ナフチルカルボン酸が、好ましいカルボン酸である。

【0017】

上記の酸類の1種または2種以上と、フッ素化合物との組合せが、マグネシウムの改良された保護のための相乗効果を与えることが見出された。PTBBAとオクタン酸の組合せが、特に好ましい。ノナン酸およびヘプタン酸が、オクタン酸の良好な代替品である。ヒドロカルビルトリアゾールなしに、または0.2重量%未満のヒドロカルビルトリアゾールの配合量で処方された組成物が、マグネシウムの良好な保護を与える。これらの混合物に、ヒドロカルビルトリアゾールを添加すると、期待されたように、さらに銅の保護をもたらす。改良された腐食防止性が、他の金属、特にアルミニウムに対して見出された。

30

【0018】

脂肪族カルボン酸もしくはアルキル安息香酸に、またはアルキル安息香酸と好ましい一塩基性脂肪族カルボン酸との好ましい相乗的な組合せに、フッ化物またはフルオロカルボン酸塩の添加が、調合物の高温腐食防止性を顕著に改良することが見出された。最も特には、このような系は、マグネシウムの腐食に対して、改良された保護を与える。

40

【0019】

発明の詳細な説明

本発明は、第一に、フッ化物および／またはフルオロカルボン酸もしくはその塩とともに用いたときに、改良された腐食防止を与える、特定の脂肪族および芳香族のカルボン酸を特定する。

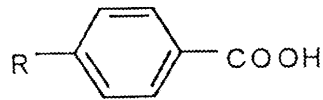
【0020】

芳香族カルボン酸塩類の間で、一般式：

【0021】

【化3】

50



【0022】

(式中、Rは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基である)のアルキル安息香酸類の群が好ましい。本発明においては、PTBBAが好ましい。アルキル安息香酸の、どのようなアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩も、アルキル安息香酸塩の形成に用いられるが、アルカリ金属が好ましい。最も好ましいアルカリ金属塩は、カリウム塩およびナトリウム塩である。ナフチルカルボン酸類のうち、1-ナフチルカルボン酸が、好ましいカルボン酸である。

10

【0023】

腐食防止を与える脂肪族カルボン酸塩は、どのような $C_5 \sim C_{15}$ 脂肪族一塩基酸および二塩基酸またはそれらの酸の、アルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン塩であることもできる。これは、下記の酸類またはその異性体の1種または2種以上を包含することができる：ヘプタン酸、オクタン酸およびノナン酸、ならびにそれらの混合物が、好ましい一塩基酸である。デカン酸およびウンデカン酸は、良好な保護をもたらすが、該高級アルキル酸類の水中の溶解性は、限られている。二塩基酸のうち、ドデカン二酸は、マグネシウムの相応に良好な保護を与える。

【0024】

20

上述の芳香族カルボン酸塩の1種または数種を、脂肪族カルボン酸塩の1種または2種以上とともに、フルオロ化合物と組み合わせることは、マグネシウム合金の保護について、相乗的な効果を与える。芳香族トリアゾールまたはアルキル置換芳香族トリアゾールのようなヒドロカルビルトリアゾール成分を用いると、銅の増大された保護が達成される。他の金属、特にアルミニウムの改良された保護もまた観察される。マグネシウムの保護についてだけは、ヒドロカルビルトリアゾールの使用は、選択的である。

【0025】

特にマグネシウム合金について、特に高温において、カルボン酸の1種と、または上述のような、脂肪族カルボン酸塩とアルキル安息香酸類の組合せのような相乗的な複数の酸類との組合せで、優れた相乗効果的な腐食防止をもたらす追加の抑制剤は、フッ化物である。フッ化物は、単独で用いると、非常に低い程度の保護しかもたらさない。フッ化物および／またはフルオロカルボン酸塩のようなフッ素化合物が、脂肪族カルボン酸塩またはアルキル安息香酸類との組合せで、特に高温でマグネシウムの腐食を顕著に防止する相乗効果を与えることは、本発明の重要な特徴である。フッ化物は、調合物に、フッ化水素および／あるいはフルオロカルボン酸、または上記の酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩または可溶性アミン塩として導入することができる。

30

【0026】

本発明の腐食抑制剤の組合せは、最も代表的には、内燃機関のための冷却剤のような、不凍液調合物に使用される。他の応用は、作動液、水性切削油、塗料、可溶性油、金属切削液、航空機の着氷防止剤およびグリースであることができる。これらの用途には、脂肪族の酸類およびアルキル安息香酸塩は、ナトリウム、カリウム、リチウムおよびバリウムを包含する金属の水酸化物とで形成してもよい。

40

【0027】

本発明の好ましい実施態様においては、上記の腐食抑制剤は、液体アルコール凝固点降下剤との混合物に使用して、内燃機関の冷却系に用いるための新規な不凍液／冷却剤濃縮組成物を形成してもよい。該冷却剤濃縮組成物は、好ましくは、水溶性の液体アルコール凝固点降下剤80～99重量%、上記のアルキル安息香酸／塩および／または脂肪族カルボン酸／塩0.01～15重量%、好ましくは0.1～5重量%、フッ化水素および／あるいはフルオロカルボン酸0.005～5重量%、好ましくは0.01～1重量%である。上述の成分に加えて、場合によっては、ヒドロカルビルトリアゾール成分を0.005～

50

1重量%、好ましくは0.1～0.3重量%用いることができる。

【0028】

本発明における上記の冷却剤の液体アルコール凝固点降下剤は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールのようなグリコール類；およびエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジプロピレングリコールのメチル、エチル、プロピルおよびブチルエーテルのようなグリコールモノエーテル類を包含する。エチレングリコールおよびプロピレングリコールが、凝固点降下剤として特に好ましい。本発明の上記の冷却剤濃縮組成物に、追加してジカルボン酸、好ましくはドデカン二酸を、0.01～15.0重量%、好ましくは0.1～5.0重量%使用する。さらなる通常の腐食抑制剤、たとえばアルカリ金属のホウ酸塩、ケイ酸塩、安息香酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、モリブデン酸塩およびヒドロカルビルトリアゾール類を、0.01～5.0重量%使用してもよい。

10

【0029】

本発明の他の実施態様では、上記の腐食を抑制された冷却剤濃縮組成物は、水10～90体積%、好ましくは25～75体積%で希釈される。本発明のさらに他の実施態様では、上記の腐食抑制剤の組合せは、有機酸塩溶液のような代替の凝固点降下剤の水溶液に用いられる。酢酸塩、ギ酸塩およびプロピオン酸塩が、特に好ましい。

【0030】

実施例

本発明の方法を、さらに以下の実施例によって説明するが、それらは発明の全貌を限定することを意図するものではない。

20

【0031】

比較例

例A（比較例）

大部分量のエチレングリコール、2-エチルヘキサン酸3重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0032】

例B（比較例）

大部分量のエチレングリコール、トリルトリアゾール0.2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

30

【0033】

例C（比較例）

大部分量のエチレングリコール、HF（水中50重量%）0.2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0034】

例D（比較例）

大部分量のエチレングリコール、ヘプタン酸3重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0035】

例E（比較例）

大部分量のエチレングリコール、オクタン酸3重量%を含む不凍液調合物を調製した。

40

【0036】

例F（比較例）

大部分量のエチレングリコール、ドデカン二酸3重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0037】

例G（比較例）

大部分量のエチレングリコール、セバシン酸3重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0038】

例H（比較例）

大部分量のエチレングリコール、オクタン酸3重量%、TTZ0.2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

50

【0039】

例I（比較例）

大部分量のエチレングリコール、PTBBA 3重量%、TTZO. 2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0040】

例J（比較例）

大部分量のエチレングリコール、PTBBA 1. 5重量%、オクタン酸 1. 5重量%、TTZO. 2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0041】

例K（比較例）

大部分量のエチレングリコール、PTBBA 1. 5重量%、オクタン酸 1. 5重量%、TTZO. 02重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0042】

例L（比較例）

大部分量のエチレングリコール、PTBBA 1. 5重量%、オクタン酸 1. 5重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0043】

例M（比較例）

大部分量のエチレングリコール、PTBBA 1. 5重量%、オクタン酸 1. 5重量%、2-エチルヘキサン酸 0. 5重量%、TTZO. 2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0044】

例N（比較例）

大部分量のエチレングリコール、PTBBA 1. 5重量%、オクタン酸 1. 5重量%、メタケイ酸ナトリウム・五水和物 0. 1重量%、TTZO. 2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0045】

本発明の実施例

例1

大部分量のエチレングリコール、PTBBA 1. 5重量%、OA 1. 5重量%、HF（水中50重量%）0. 2重量%、TTZO. 2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0046】

例2

大部分量のエチレングリコール、PTBBA 3重量%、HF 0. 2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0047】

例3

大部分量のエチレングリコール、OA 3重量%、HF 0. 2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0048】

例4

大部分量のエチレングリコール、ヘプタン酸 3重量%、HF 0. 2重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0049】

例5

大部分量のエチレングリコール、PTBBA 1. 5重量%、フルオロ安息香酸 1. 5重量%を含む不凍液調合物を調製した。

【0050】

例6

大部分量のエチレングリコール、PTBBA 1. 5重量%、オクタン酸 1. 5重量%、セバシン酸 0. 2重量%、フッ化ナトリウム 0. 2重量%、TTZO. 2重量%を含む不凍

10

20

30

40

50

液調合物を調製した。

【0051】

添加剤系を、表1にまとめた。

【0052】

【表1】

表1

例	一塩基酸			二塩基酸		アルキル 安息香酸	ヒドロカルビル トリゾール	ケイ酸塩	フッ素化合物	
	2-EHA	HA	OA	SA	DDA	PTBBA	TTZ	Si	HF	FC
A	3%									
B							0.2%			
C									0.2%	
D		3%								
E			3%							
F					3%					
G				3%						
H			3%				0.2%			
I						3%	0.2%			
J			1.5%			1.5%	0.2%			
K			1.5%			1.5%	0.02%			
L			1.5%			1.5%				
M	0.5%		1.5%			1.5%	0.2%			
N			1.5%			1.5%	0.2%	0.1%		
1			1.5%			1.5%	0.2%		0.2%	
2						3%			0.2%	
3			3%						0.2%	
4			3%						0.2%	
5						1.5%				1.5%
6			1.5%	0.2%		1.5%	0.2%		0.2%	

【0053】

10

20

30

40

50

金属または合金の腐食抵抗性が、その不動態化酸化物保護被膜の安定性と、金属または合金の表面の活性な腐食領域の再不動態化能力の両方に依存することは、周知である。一方、腐食の速度は、電流密度に関係する。循環電位動力学 (cyclic potentiokinetic) な分極に基づき、C E B E L C O R (Centre Belge d'Etude de la corrosion) 出版物 *Rapports Techniques*, Vol. 147, R. T. 272 (Aug. 1984) に記載されている高速循環分極走査 (rapid Cyclic Polarization Scanning) (R C P) 技術は、局部腐食に対する金属または合金の感受性を決定するのに用いられる。R C P 技術は、所定の金属または合金の、破壊または孔食電位 (E_r)、再不動態化電位 (E_p) および電流密度 (I_a) を測定する。 E_r は、所定の材料の不動態化被膜が絶縁破壊する電位であって、該材料の特定の環境中における孔食の傾向に直接関係する。 E_p は、材料の活性な腐食領域が、所定の環境で再不動態化する電位である。 I_a は、電流密度であって、一般的な腐食速度の尺度である。 I_a が高いほど、腐食速度がより大きい。 E_r 、 E_p および I_a は、銀の基準電極と、腐食の攻撃を受ける材料から構成される作用電極を用いて測定される。 E_r 値が高い (より正である) ほど、所定の不凍液調合物は、孔食の開始および進行を防止するのに、より有効である。同様に、 E_p 値が高い (より正である) ほど、特定の腐食抑制剤調合物は、孔や隙間が存在する再不動態化を行う、より大きい能力を有する。一方、 I_a 値が高いほど、腐食はより速く進行し、特定の腐食抑制剤は、ある種の金属または合金の保護に効果がより低い。

10

【0054】

R C P 試験の手順は、以下のように記載できる。試験する金属の磨いた試験片 (作用電極) を、所定の不凍液調合物の、A S T M 腐食性硬水の 30 体積% 溶液に浸漬した。該硬水は、硫酸ナトリウム 148 mg/L、塩化ナトリウム 165 mg/L、炭酸水素ナトリウム 138 mg/L (A S T M 1384 腐食性水) およびそれに加えて塩化カルシウム 364 mg/L を含有していた。

20

【0055】

分極を、破壊電位 E_r に達するまで走査速度 2 mV/s で分極することによって達成した。分極電流の急激な上昇は、 E_r において、保護不動態化被膜の絶縁破壊をもたらした。電流があらかじめ定められた最高値に達したとき、走査方向を、より陰極的な電位に逆転させた。再不動態化電位 E_p を、R C P 走査のこの最終段階において測定した。

【0056】

30

表 2 は、本発明の組成物を、マグネシウム、アルミニウムおよび銅の表面に用いて、 E_r 、 E_p および I_a を測定した、R C P 測定の結果を示す。十分に減少した腐食速度が、本発明の実施例 (1 ~ 6) において見出された。

【0057】**【表 2】**

表 2
腐食抑制効果の評価のためのRCPの測定 (E_r , E_p [mV], I_r , I_p [μ A/cm²])

例	マグネシウム			アルミニウム			銅		
	E_r	E_p	I_r	E_r	E_p	I_r	E_r	E_p	I_r
A	-1130	*	90	-260	*	35	830	-10	20
B	-1120	*	100	-400	-520	25	640	60	0.9
C	750	*	1000	-500	-750	20	120	100	20
D	-240	*	100	1390	460	50	900	-10	3
E	<2400	*	100	<2400	*	20	*	*	*
F	-440	*	100	960	*	30	920	*	3
G	-1100	*	100	340	*	40	900	*	6
H	>2400	-220	40	1420	580	30	*	*	*
I	>2400	*	35	-340	-520	20	*	*	*
J	>2400	-1120	20	>2400	*	20	1750	1500	1
K	>2400	*	30	>2400	*	15	1600	1200	2
M	2200	700	30	>2400	*	15	1300	1000	1
N	>2400	780	30	>2400	*	20	1320	1040	2
1	2300	-70	30	>2400	>2400	20	1810	1320	2
2	>2400	-1000	20						
3	700	*	30	300	-700	10			
4	>2400	700	20	1400	*	10			
5	200	*	100	1020	*	30			
6	300	*	30	200	*	20			

*: 不動電位 E_p は、測定できなかった。

【0058】

ASTM D4340 試験は、エンジンのアルミニウムシリンダーヘッドが存在する伝熱条件において、アルミニウム鋳造合金の腐食と戦うエンジン冷却剤の効果を評価するための、実験室的なスクリーニングの手順をカバーする、標準的な試験方法である。本発明の目的のためには、アルミニウム鋳造合金の代わりに、マグネシウム合金が用いられる。熱流束は、圧力 193 kPa のもとにエンジン冷却剤に接触するエンジンシリンダーヘッドに用いられる典型的な鋳造マグネシウム合金を通して確立される。マグネシウム試験片の温度を 135℃ に維持して、試験を 1 週間継続した。伝熱条件におけるマグネシウムの腐食を防止する冷却剤の効果を、試験片の重量変化と、また視覚的な外観で評価した。伝熱腐食セルを、試験方法に従って組み立てた。マグネシウム試験片は、直径 6.5 cm、厚さ 1.3 cm であった。試験片の熱電対孔に挿入した熱電対によって、系を加熱した。蒸留水また

は脱イオン水750mlに溶解した放射級塩化ナトリウム165mgをベースにして実施した。ついで、試験する冷却剤250mlを加えた。この量は、2回の試験に充分であった。

【0059】

マグネシウムについての、ASTM D4340試験による評価として、高温における腐食防止が、フッ素化合物、好ましくはフッ化物および／またはフルオロカルボン酸塩の相乗的効果によって、さらに顕著に向上することが見出された。マグネシウム見本の写真を、図1に示す。比較例Cは、深い孔食による非常に激しい攻撃と堆積を示した。例H、IおよびJは、各種の程度の少量の攻撃といくらかの堆積を示した。例1～6におけるフッ素化合物の添加は、腐食防止の劇的な改良がおよび堆積の形成の顕著な現象を示した。

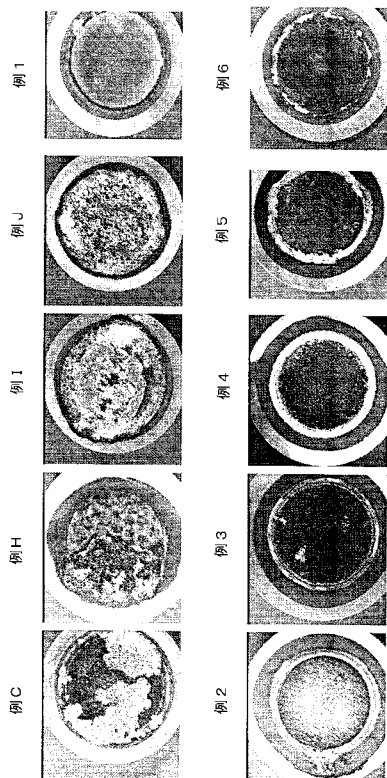
【図面の簡単な説明】

10

【図1】 ASTM D4340試験後の試験片の写真である。

【図1】

図1 : ASTM D4340 試験後の試験片の写真



フロントページの続き

- (72)発明者 マエス, ジャンーピエール
ベルギー国、ペー 9 8 2 0 メレルベケ、ブルヘメーステル・デ・フッフテネーレラン 3 6
- (72)発明者 リーフェンス, セルジュ
ベルギー国、ペー 9 8 2 0 メレルベケ、スヘレベレポントウェヒ 2 2

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 0 2 0 7 6 3 (J P, A)
特開平 0 8 - 0 8 5 7 8 2 (J P, A)
特開昭 6 3 - 0 2 6 3 8 8 (J P, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
- C23F 11/00 ~ 11/18
 - C23F 14/00 ~ 17/00
 - C02F 5/00 ~ 5/14
 - C09K 5/00
 - C09K 15/00 ~ 15/34
 - F01P 11/06
 - F28F 19/00