

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5864509号  
(P5864509)

(45) 発行日 平成28年2月17日(2016.2.17)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl.

F 1

C23F 11/167	(2006.01)	C 23 F 11/167
C23F 11/12	(2006.01)	C 23 F 11/12
C23F 11/14	(2006.01)	C 23 F 11/14

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-216171 (P2013-216171)
(22) 出願日	平成25年10月17日 (2013.10.17)
(65) 公開番号	特開2015-78411 (P2015-78411A)
(43) 公開日	平成27年4月23日 (2015.4.23)
審査請求日	平成27年7月28日 (2015.7.28)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	395011665 株式会社オートネットワーク技術研究所 三重県四日市市西末広町1番14号
(73) 特許権者	000183406 住友電装株式会社 三重県四日市市西末広町1番14号
(73) 特許権者	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(73) 特許権者	504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(74) 代理人	110002158 特許業務法人上野特許事務所

最終頁に続く

(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) 【特許請求の範囲】

## 【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つて、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。

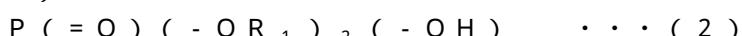
(a) 下記の一般式(1)および(2)で表される化合物の1種または2種以上からなる酸性アルキルリン酸エステルのリン酸基がアゾール塩になっている化合物

(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斯特ルのリン酸基が金属塩および/またはアミン塩になっている化合物

(化1)



(化2)



ただし、R<sub>1</sub>は炭素数4以上の有機基を示す。

前記アゾール塩のアゾール化合物は、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 種以上である。

前記 ( b ) の金属塩の金属は、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 1 種または 2 種以上である。

前記アミン塩のアミン化合物は、炭素数 2 ~ 100 の有機アミン化合物である。

**【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。

10

**【請求項 4】**

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と基油とを含有することを特徴とする防食剤。

**【請求項 5】**

請求項 4 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。

**【発明の詳細な説明】**

**【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。

20

**【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、油成分に極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）。

30

**【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

40

**【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

50

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。10

#### 【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20

#### (化1)



#### (化2)



ただし、R<sub>1</sub>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。30

#### 【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。40

#### 【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50

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ます。

**【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ますため、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<sub>1</sub>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

10

20

30

40

50

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。10

**【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<sub>1</sub>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。20

**【0028】**

基油との相溶性に優れる観点から、R<sub>1</sub>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<sub>1</sub>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<sub>1</sub>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<sub>1</sub>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。30

**【0030】**

R<sub>1</sub>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-エチルヘキシリ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-エチルヘキシリ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。40

**【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50

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種以上組み合わさ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。10

#### 【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種以上組み合わさ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。20

#### 【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、シクロヘキシリジン、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、ジシクロヘキシリルアミン、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種以上組み合わさ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。30

#### 【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。40

#### 【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)。50

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 1 、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  $n$  、 $f = 1 \times x^- - m \times y^+ - n \times z^+$  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、 $f = 0$  であることが好ましい。10

#### 【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。20

#### 【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、シリコーン油、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。30

#### 【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  $R_1$  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。40

#### 【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、30  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。より好ましくは 15  $\mu\text{m}$  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。膜厚の下限値としては、0 . 5  $\mu\text{m}$  、 2  $\mu\text{m}$  、 5  $\mu\text{m}$  などが挙げられる。

#### 【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50

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】

導体端末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される部分に、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が組み合わされる部分に、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合金が組み合わされる部分に、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

500mL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183mgKOH/g)を50g(酸価0.163mol)とメタノール50mLを加え、50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10.86g(0.0816mol)/メタノール50mL溶液を少しづつ加える。加え終わった澄明溶液を50のまま30分間攪拌する。更に水酸化リチウムー水塩3.42g(0.0815mol)/メタノール50mL溶液を加える。50のまま10分攪拌し、澄明を保っていることを確認後、ロータリーエバボレータにて、メタノールと生成水を減圧留去する。更に、トルエン50mL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-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。

##### 【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9.72g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

水酸化リチウムー水塩に代えて水酸化カリウム4.57g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

10

20

30

40

50

のである。

**【0055】**

<合成例4> OL-BT-Ca5

水酸化リチウムー水塩に代えてカルシウムジメトキシド4.16g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

水酸化リチウムー水塩の量を2.05g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 A18OL」、分子量487(平均)、酸価178mg 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。

10

20

**【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

水酸化リチウムー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。

30

**【0060】**

<合成例9> IS-BT-Ca5

水酸化リチウムー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

40

水酸化リチウムー水塩の量を2.00gに変更した以外は合成例7と同様とした。IS-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11> EH-BT-Li5

オレイルアシッドホスフェイトに代えてジ-2-エチルヘキシリ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-BT-Li5は酸性ア

50

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。

### 【0063】

<合成例12> EH-BT-Ca5

水酸化リチウム一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-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。

10

### 【0064】

<合成例13> 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加えた以外は合成例6と同様とした。IS-BI-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14> IS-BI-Ca5

水酸化リチウム一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-BI-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。

20

### 【0066】

<合成例15> 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。

30

### 【0067】

<合成例16> IS-MBTZ-Ca5

水酸化リチウム一水塩に代えてカルシウムジメトキシド4.05g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)30.66g加えた以外は合成例6と同様とした。IS-TT-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。

40

### 【0069】

<合成例18> IS-TT-Ca5

水酸化リチウム一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17と同様とした。IS-TT-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。

50

**【0070】**

(比較組成物の合成)

## &lt;合成例19&gt; M T - B T - L i 5

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( S C 有機化学社製「Phoslex A-1」、分子量119(平均)、酸価707mg KOH/g)を用いた以外合成例2と同様にした。M T - B T - L i 5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】**

10

## &lt;合成例20&gt; I S - B T

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。I S - B T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%がフリーのリン酸基のものである。

**【0072】**

## &lt;合成例21&gt; O L - C a 8

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6.6gに変更した以外、合成例4と同様にした。O L - C a 8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】**

20

## &lt;防食剤の調製&gt;

(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、

P A 5 : J X 日鉱日石エネルギー社製「ユニプレス P A 5」

Y U B A S E : エクソンモービル社製「Y U B A S E 8」(流動パラフィン系)

P A O : エクソンモービル社製「S P E C T T R A S Y N 4 0」(ポリアルファオレフィン系)

30

**【0074】**

(p Hの測定)

各防食剤について、p H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p H計にてp H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<sup>-</sup>、アゾール化合物の価数をy<sup>+</sup>、金属の価数をz<sup>+</sup>、酸性アルキルリン酸エステルのモル数を1、アゾール化合物のモル数をm、金属のモル数をn、 $f = 1 \times x - m \times y - n \times z$ 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。

40

**【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

50

板を取り出し、アノード電極を A l 板とし、カソード電極を C u 板あるいは S n 板として、5 % N a C l 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、C u 板あるいは S n 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、C u 板あるいは S n 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 C u 板あるいは S n 板を取り出した直後と、防食剤から取り出した C u 板あるいは S n 板を熱水処理した後と、防食剤から取り出した C u 板あるいは S n 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 C u 板あるいは S n 板を 80 搅拌温水中で 1 時間洗浄することにより行い、C u 板あるいは S n 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 C u 板あるいは S n 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、C u (50  $\mu$  A)、S n (2.5  $\mu$  A) 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】

		pH	f値	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	7.0	0	30																	
	OL-BT-Li5	6.8	0		30																
	OL-BT-K5	6.8	0			30															
	OL-BT-Ca5	6.5	0				30														
	OL-BT-Li3	5.8	0.304					30													
	IS-MBT-Li5	6.8	0						30												
	IS-BT-Li5	6.9	0							30											
	IS-BT-K5	6.9	0								30										
	IS-BT-Ca5	6.7	0									30									
	IS-BT-Li3	5.9	0.31										30								
	EH-BT-Li5	6.7	0											30							
	EH-BT-Ca5	6.7	0												30						
	IS-BI-Li5	6.8	0													30					
	IS-BI-Ca5	6.7	0														30				
	IS-MBTZ-Li5	7.2	0															30			
	IS-MBTZ-Ca5	7.0	0																30		
	IS-TT-Li5	7.0	0																	30	
	IS-TT-Ca5	6.9	0																		
基油	MT-BT-Li5	7.0	0																		
	IS-BT	3.9	0.775																		
	OL-Ca8	4.8	0.304																		
	Nujol	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70		
	PA5																				
	YUBASE																				
70°C流動性	PAO																				
	直後																				
	銅板 (未処理50 μA)	1.1	0.8	1.5	0.7	1.4	1.7	1.1	1.7	2.0	1.8	1.9	1.7	1.4	1.3	0.8	0.7				
	熱水処理	1.6	0.9	1.9	0.9	1.9	1.8	1.7	2.1	1.4	2.1	1.9	2.0	1.9	1.8	1.8	0.9	0.9	0.8		
	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	1.9	2.1	1.9	1.1	0.9			
	直後	0.04	0.04	0.06	0.04	0.15	0.06	0.17	0.05	0.11	0.14	0.12	0.11	0.12	0.13	0.09	0.04	0.04			
寸板 (未処理2.5 μA)	熱水処理	0.08	0.07	0.15	0.07	0.18	0.07	0.08	0.19	0.06	0.15	0.14	0.14	0.17	0.15	0.14	0.07	0.08			
	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	0.08		

【0079】

【表2】

	pH	f値	実施例					比較例				
			19	20	21	22	23	1	2	3	4	5
油膜保持材料	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									
基油	IS-MBTZ-Ca5	7.0	0									
	IS-TT-Li5	7.0	0									
	IS-TT-Ca5	6.9	0									
	MT-BT-Li5	7.0	0									
	IS-BT	3.9	0.775									
	OL-Ca8	4.8	0.304									
	Nujol		90	90				100	70	70	70	
	PA5				70			100				
	YUBASE				70							
	PAO					70						
70°C流動性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
銅板 (未処理50μA)	直後		0.9	1.7	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	1.8	49.0	48.8	21.6	2.4	14.4
	加熱処理		1.1	1.8	2.1	2.1	1.9	46.2	48.5	29.4	2.8	18.0
すず板 (未処理2.5μA)	直後		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	2.25	2.41	1.57	2.24	0.19
	加熱処理		0.09	0.11	0.16	0.16	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、Sn板において腐食電流値が高く、Sn表面に対して油膜保持性の効果が低いと思われる。

10

20

30

40

50

**【 0 0 8 4 】**

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、Cu 板において腐食電流値が高く、Cu 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。

**【 0 0 8 5 】**

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 Cu 板の加熱処理前後のものについて、R A S 法を用いた表面反射 IR を測定した。また、比較として、Nujo1 のみを塗布した Cu 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 IS - BT - Ca5 のみを塗布した Cu 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、Nujo1 の検出には、 $1375\text{ cm}^{-1}$  のメチル基の対称変角振動を基準とした。  
10

**【 0 0 8 6 】**

図 1 から、IS - BT - Ca5 を含む Nujo1 (IS - BT - Ca5 / Nujo1) は、加熱前後で  $1375\text{ cm}^{-1}$  のピークの大きさがほとんど変わらないのに対し、Nujo1 のみの場合は、加熱後に減少している事が判る。また、Nujo1 を含まない IS - BT - Ca5 のみでも  $1375\text{ cm}^{-1}$  のピークはみられない事から、IS - BT - Ca5 を含んでいることにより、加熱環境下でも Nujo1 が保持され、IS - BT - Ca5 が油膜保持材料として機能しているといえる。

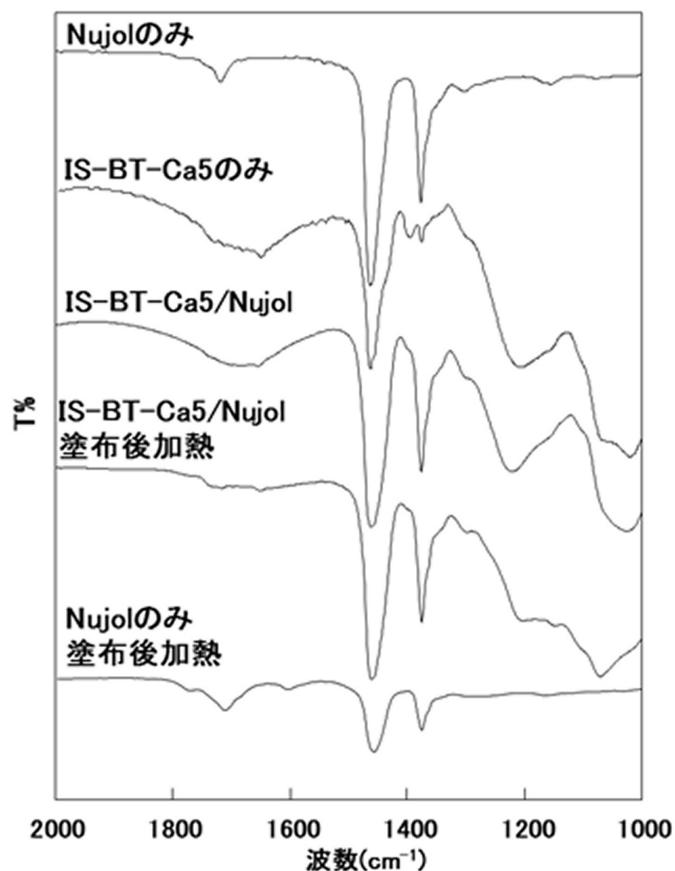
**【 0 0 8 7 】**

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。  
20

**【 0 0 8 8 】**

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。

【図1】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100095669  
弁理士 上野 登

(72)発明者 長谷 達也  
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

(72)発明者 細川 武広  
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

(72)発明者 中嶋 一雄  
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

(72)発明者 後藤 和宏  
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

(72)発明者 平井 宏樹  
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

(72)発明者 小野 純一  
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

(72)発明者 大塚 拓次  
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

(72)発明者 野村 秀樹  
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

(72)発明者 溝口 誠  
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

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 特開昭58-098398(JP,A)  
特開2002-206094(JP,A)  
特開昭56-169780(JP,A)  
特開平10-147788(JP,A)  
特開平11-323363(JP,A)  
特表2002-522590(JP,A)  
特開平05-086488(JP,A)  
特開平10-152785(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23F 11/00 - 11/18,  
14/00 - 17/00  
C10M 101/00 - 169/06  
H01B 3/18 - 3/56