

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-210763

(P2014-210763A)

(43) 公開日 平成26年11月13日(2014.11.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
AO1N 43/647 (2006.01)	AO1N 43/647	4H003
AO1P 3/00 (2006.01)	AO1P 3/00	4H011
AO1N 33/08 (2006.01)	AO1N 33/08	
AO1N 33/04 (2006.01)	AO1N 33/04	
AO1N 43/84 (2006.01)	AO1N 43/84 101	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-44147 (P2014-44147)	(71) 出願人	000115083 ユシロ化学工業株式会社 東京都大田区千鳥2丁目34番16号
(22) 出願日	平成26年3月6日(2014.3.6)	(74) 代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
(31) 優先権主張番号	特願2013-78811 (P2013-78811)	(72) 発明者	淵上 正晴 神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社テクニカルセンター内
(32) 優先日	平成25年4月4日(2013.4.4)	(72) 発明者	永井 敬子 神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社テクニカルセンター内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	高橋 宏明 神奈川県高座郡寒川町田端1580 ユシロ化学工業株式会社テクニカルセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐腐敗性が付与された水溶性機能流体

(57) 【要約】

【課題】十分な防腐・殺菌性能を有し、被加工材等への悪影響も低減された水溶性機能流体を提供する。

【解決手段】ベンゾトリアゾールのアミン塩及び/又はトリルトリアゾールのアミン塩を3000ppm以上の質量%濃度で配合してなる、水溶性機能流体とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベンゾトリアゾールのアミン塩及び/又はトリルトリアゾールのアミン塩を 3000 ppm 以上の質量%濃度で配合してなる、水溶性機能流体。

【請求項 2】

水溶性切削油、水溶性研削油、水溶性洗浄剤、水溶性プレス油、水溶性鍛造油、水溶性圧延油、水溶性切断油、水溶性研磨油又は水溶性作動油として使用される、請求項 1 に記載の水溶性機能流体。

【請求項 3】

さらに炭素数 6 ~ 15 のアルコールを配合してなる、請求項 1 又は 2 に記載の水溶性機能流体。

10

【請求項 4】

前記アルコールが、1, 2 - オクタジオール、炭素数 14 の分岐アルコール、炭素数 15 の分岐アルコール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる 1 種以上である、請求項 3 に記載の水溶性機能流体。

【請求項 5】

水溶性機能流体を使用する場合において、ベンゾトリアゾールのアミン塩及び/又はトリルトリアゾールのアミン塩の質量%濃度が 3000 ppm 以上となるように調整する、水溶性機能流体の使用方法。

【請求項 6】

さらに炭素数 6 ~ 15 のアルコールを共存させるように調整する、請求項 5 に記載の使用方法。

20

【請求項 7】

前記アルコールとして、1, 2 - オクタジオール、炭素数 14 の分岐アルコール、炭素数 15 の分岐アルコール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる 1 種以上を用いる、請求項 6 に記載の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水溶性切削油、水溶性研削油、水溶性洗浄剤等の水溶性機能流体に防腐・殺菌性を付与する新規技術に関する。

30

【背景技術】

【0002】

水溶性切削油、水溶性研削油、水溶性洗浄剤等の水溶性機能流体は、使用される条件により微生物の影響を受け、腐敗によって本来の性能を失うことがしばしばある。

【0003】

例えば、水溶性切削油及び研削油では、使用濃度に希釈して長時間循環使用されることにより、外部から微生物が混入して腐敗が進行し、悪臭を放つようになるばかりか、濃度低下や希釈液分離等によって切削加工トラブルを起こしたり、重要な性能である防錆性能等も低下し、加工機械、加工物の錆を発生させる。また、濃度低下によって補給される原液の量が増大し、コストも増大する。水溶性洗浄剤の場合も同様で、腐敗によって濃度低下や洗浄性の低下等、本来の機能が損なわれてしまう。同様の問題は、水溶性塑性加工油（曲げ加工用、プレス用、鍛造用、圧延用、調圧用等）、水溶性切断油、水溶性研磨油（ガラス、シリコン等の切断、研磨油等）、水溶性作動油、空調等の冷却水、ラテックス製品等の各種水溶性機能流体においても生じる。

40

【0004】

これら水溶性機能流体の防腐のため、通常、流体中にはアミン系やチアゾリン系の防腐・殺菌剤が添加される（特許文献 1 等）。しかしながら、これらの防腐・殺菌剤は価格が高いこと、皮膚刺激性が強いこと等から添加される量が使用濃度で数百 ppm 以下と低濃度であり、実使用時において当初設定した殺菌性能を十分に満足しないことが往々にして

50

見受けられた。また、第一級アミンを防腐殺菌剤として使用する油剤にあっては、高いpHで防腐・殺菌性が発現するものであるが故、非鉄金属（特にアルミニウム）を変色させる虞もあった。

【0005】

或いは、アミン系やチアゾリン系以外の防腐・殺菌剤についても提案されているが（特許文献2等）、水溶性切削油、水溶性研削油、水溶性洗浄剤等の水溶性機能流体に適用した場合において、十分な防腐・殺菌性を有するかは確認されておらず、また、被加工材や被洗浄材に対する影響、或いは、加工機器等への影響についても何ら確認されていなかった。

【0006】

このように、従来の防腐・殺菌剤にあっては、水溶性機能流体に適用する場合に十分な防腐・殺菌性能を奏さない虞があり、また、被加工材や被洗浄材等への悪影響（変色等）も懸念された。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2011-79956号公報

【特許文献2】特表平11-508544号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで本発明は、十分な防腐・殺菌性能を有し、被加工材等への悪影響も低減された水溶性機能流体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題に鑑み本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、以下の知見を得た。

(1) 銅合金の腐食防止剤として知られるトリアゾール類をアミン塩とし、当該アミン塩を水溶性機能流体に所定濃度以上で添加した場合、十分な防腐・殺菌性を有する水溶性機能流体とすることができる。

(2) 上記トリアゾール類のアミン塩は、ほぼ中性域のpHで、十分な防腐・殺菌効果が発現されるため、高pHにて通常用いられる公知のアミン系防腐・殺菌剤と比較して、アルミニウム等の被加工材への悪影響が低減される。

(3) 上記トリアゾール類のアミン塩は、公知のアミン系防腐・殺菌剤等と比較して、皮膚刺激性等が少なく、水溶性機能流体における濃度を増大させることが可能である。

(4) 上記トリアゾール類のアミン塩に加えて、さらにアルコールを配合することで、水溶性機能流体の防腐・殺菌効果が相乗的に向上する。

【0010】

本発明は上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、

第1の本発明は、ベンゾトリアゾールのアミン塩及び/又はトリルトリアゾールのアミン塩を3000ppm以上の質量%濃度で配合してなる、水溶性機能流体である。

【0011】

本発明において、「ベンゾトリアゾールのアミン塩及び/又はトリルトリアゾールのアミン塩を3000ppm以上の質量%濃度で配合」とは、ベンゾトリアゾールのアミン塩を3000ppm以上の濃度で配合する形態、トリルトリアゾールのアミン塩を3000ppm以上の濃度で配合する形態のように、成分単独で3000ppm以上となる形態のほか、ベンゾトリアゾールのアミン塩及びトリルトリアゾールのアミン塩を合計で3000ppm以上の濃度で配合する形態のように、複数種のトリアゾールアミン塩が合計で3000ppm以上の濃度となる形態も含む概念である。

【0012】

第1の本発明に係る水溶性機能流体は、水溶性切削油、水溶性研削油、水溶性洗浄剤、

10

20

30

40

50

水溶性プレス油、水溶性鍛造油、水溶性圧延油、水溶性切断油、水溶性研磨油又は水溶性作動油として使用されることが好ましい。

【0013】

第1の本発明において、さらに炭素数6～15のアルコールを含むことが好ましい。この場合「アルコール」は一価のアルコールであっても、多価のアルコールであってもよい。特に、1,2-オクタジオール、炭素数14の分岐アルコール、炭素数15の分岐アルコール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる1種以上であることが好ましい。

【0014】

第2の本発明は、水溶性機能流体を使用する場合において、ベンゾトリアゾールのアミン塩及び/又はトリルトリアゾールのアミン塩の質量%濃度が3000ppm以上となるように調整する、水溶性機能流体の使用方法である。

10

【0015】

第2の本発明において、さらに炭素数6～15のアルコールを共存させるように調整することが好ましい。「アルコール」の詳細は上述した通りである。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、十分な防腐・殺菌性能を有し、被加工材等への悪影響も低減された水溶性機能流体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

20

【0017】

一般にベンゾトリアゾールに代表されるトリアゾール類は銅合金の腐食防止剤として市販されており、使用時は「数百ppm以下」の低濃度とされる。しかしながら、これら一連の化合物の水溶性機能流体における防腐、殺菌性については何ら見出されていなかった。一方、本発明者らは、当該トリアゾール類をアミン塩とし、当該アミン塩を、従来の腐食防止剤としてのトリアゾール類の添加量よりも高濃度で添加することで、水溶性機能流体に使用した場合に要求される防腐・殺菌性を十分に示すことを見出し、本発明を完成させたのである。

【0018】

<水溶性機能流体>

30

本発明に係る水溶性機能流体は、所定のトリアゾール類のアミン塩を3000ppm以上の質量%濃度で配合してなることに特徴を有する。すなわち、本発明においては、従来、防錆剤として用いられてきたトリアゾール類の添加濃度よりも高濃度にて、トリアゾール類のアミン塩を水溶性機能流体に配合させている。

【0019】

1. トリアゾール類

本発明において用いられるトリアゾール類は、トリアゾール骨格を有するものであれば特に限定されるものではない。例えば、従来防錆剤として使用されてきたトリアゾール類を用いることができる。具体的には、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾールである。

【0020】

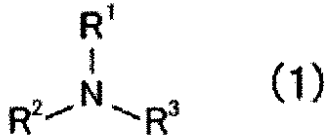
40

2. アミン

本発明において、上記したトリアゾール類はアミンと塩を形成する。本発明において用いられるアミンとしては、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンのいずれであってもよい。具体的には以下の一般式(1)で示されるアミンを用いることができる。

【0021】

【化 1】



【0022】

上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素、炭素数1以上8以下のアルキル基、炭素数1以上6以下のヒドロキシアルキル基、炭素数6以上8以下のアラルキル基又は炭素数6以上8以下のアルキルアラルキル基のいずれかである。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 がともに水素である場合を除く。尚、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、末端がヘテロ原子を介して結合し、環を巻いていても良い。

10

【0023】

このうち、例えば、アルキル基の炭素数は1以上8以下、好ましくは1以上4以下、より好ましくは1以上3以下である。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、この中でもメチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。また、ヒドロキシアルキル基の炭素数は1以上6以下、好ましくは2以上4以下、より好ましくは2以上3以下である。具体的にはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、2-メチル2-ヒドロキシプロピル基が挙げられ、この中でも、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基が好ましい。さらに、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、末端がヘテロ原子を介して結合していてもよく、例えば、モルホリン等を用いても良い。

20

【0024】

R^1 、 R^2 、 R^3 の組み合わせとしては、特に限定されるものではなく、同一の基の組み合わせでもよいし、異なる基の組み合わせでもよい。

【0025】

本発明に係る水溶性機能流体は、上記したトリアゾール類のアミン塩を3000ppm以上の質量%濃度で配合してなる。トリアゾール類のアミン塩の添加量は、下限が好ましくは5000ppm以上、より好ましくは7000ppm以上、さらに好ましくは10000ppm以上であり、上限が好ましくは20.0質量%以下、より好ましくは5.0質量%以下である。このように、本発明においては、上記トリアゾール類のアミン塩の含有量を、腐食防止剤として添加される従来のトリアゾール含有量よりも増大させる。これにより、水溶性機能流体の防腐・殺菌性能を長期に亘って安定的に発現させることができる。

30

【0026】

本発明においては、水溶性機能流体中に上記したトリアゾール類のアミン塩が所定濃度以上で配合されるような形態であれば、その添加形態については特に限定されるものではない。すなわち、上記したトリアゾール類のアミン塩を水溶性機能流体中に添加する形態の他、上記したトリアゾール類とアミンとを別々に水溶性機能流体中に添加することによって、結果的に、水溶性機能流体中にトリアゾール類のアミン塩を配合するような形態であってもよい。

40

【0027】

本発明に係る水溶性機能流体は、比較的中性に近いpH域(pH7~10、好ましくはpH7.4~9)においても高い防腐・殺菌性を示す。それゆえ、アルカリ腐食が懸念される被加工材や被洗浄材に対しても好適に使用することができる。

【0028】

さらに本発明に係る水溶性機能流体の秀でた点として、非鉄金属のみならず鉄系金属に対しても防錆性を有し、また使用する際の不都合な泡立ちもほとんどないことが挙げられる。すなわち、本発明においては、トリアゾール類のアミン塩を用いたことで、従来にならぬ複数の機能を発現させることができる。

50

【0029】

また、従来においては防腐性を向上させる目的で、例えば、高いpHにおいて防腐・殺菌性を発現する第一級アミン等を使用しており、アルミニウムの変色や皮膚への刺激が懸念されていたが、上記のトリアゾール誘導体は、上述の通り、ほぼ中性のpHで十分な防腐・殺菌性を発現させることができ、アルミニウム等の被加工材への悪影響が低減され、また、皮膚刺激性等も少ない。さらに、水溶性機能流体における濃度を増大させた場合でも被加工材や作業員への悪影響を抑えることが可能である。

【0030】

尚、本発明に係る効果を損なわない範囲であれば、従来から使用されているアミン系防腐剤やチアゾリン系防腐剤、さらには第一級アミン脂肪酸塩等を添加することも可能であり、油剤開発目的に沿って適宜調整すればよい。この場合、上記したトリアゾール類のアミン塩の使用量を減量することができ、経済的でもある。

10

【0031】

<用途>

本発明に係る水溶性機能流体は、水溶性切削油、水溶性研削油、水溶性洗浄剤、水溶性プレス油、水溶性鍛造油、水溶性圧延油、水溶性切断油、水溶性研磨油又は水溶性作動油等として適用することが可能である。用途に応じて、基油、アルコール(グリコール)類やエーテル(グリコールエーテル)類、脂肪酸、界面活性剤等の各種添加剤等、上記したトリアゾール類のアミン塩以外の必要な成分を含ませればよい。

【0032】

本発明者が鋭意研究したところ、水溶性機能流体において、上記トリアゾール類のアミン塩と所定のアルコールとを組み合わせることで、これらが相乗的に作用し、防腐・殺菌性が飛躍的に向上することを知見した。

20

【0033】

水溶性機能流体に適用される「アルコール」は炭素数6～15のアルコールである。特に、炭素数6～15の直鎖アルキル又はアルケニル構造を有する脂肪族アルコール、或いは、炭素数6～15の芳香族アルコールが好ましい。アルコールは一価アルコールであっても多価アルコールであってもよい。また、分子鎖中にヘテロ原子を有するもの(エーテル結合を有するアルコール等)であってもよい。具体的には、1,2-オクタジオール、C14分岐アルコール、C15分岐アルコール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-フェノキシ-2-プロパノール、2-フェニル-1-エタノール、2-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、2-シクロヘキサノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-ウンデカノール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2-フェノキシエタノール、1,2-デカンジジオール、ジプロピレングリコール、ベンジルグリコール等が好ましく、1,2-オクタジオール、C14分岐アルコール、C15分岐アルコール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがより好ましく、1,2-オクタジオールが特に好ましい。

30

【0034】

本発明に係る水溶性機能流体は、上記したアルコールを2500ppm以上の質量%濃度で配合してなることが好ましい。アルコールの添加量は、下限が好ましくは500ppm以上、より好ましくは1000ppm以上、さらに好ましくは2500ppm以上であり、上限が好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。このように、本発明においては、上記トリアゾール類のアミン塩に加えて、アルコールを微量添加するだけで、水溶性機能流体の防腐・殺菌性能を相乗的に向上させることができる。コストの観点からもアルコールの添加量は微量が良い。

40

【0035】

<水溶性機能流体の使用法>

上記した本発明に係る水溶性機能流体は希釈して使用することができる。より具体的には、水で希釈する場合、上記したトリアゾール類のアミン塩の濃度が3000ppm以上

50

となるように調整する。好ましくは5000ppm以上、より好ましくは7000ppm以上である。これにより、実使用時において水溶性機能流体に十分な防腐・殺菌性を発現させることができる。

【0036】

尚、本発明に係る水溶性機能流体を水で希釈して使用する際も、上述したようにpHをほぼ中性域(pH7~10、好ましくはpH7.4~9)として使用することができる。これにより、被加工材や設備機器、或いは、作業員への悪影響を抑えることが可能である。

【0037】

以上の通り、本発明によれば、上記した所定のトリアゾール類のアミン塩を高濃度で含ませることによって、水溶性機能流体に十分な防腐・殺菌性能を発現させることが可能である。当該トリアゾール類のアミン塩による防腐・殺菌性は、トリアゾール類を単独で添加した場合には見られない効果である。また、公知のアミン系防腐・殺菌剤等と比較して、中性域での使用が可能でありアルミニウム等の被加工材への悪影響が低減されている点、皮膚刺激性等が少なく、水溶性機能流体における濃度を増大させることが可能である点にも特徴があり、使用時の泡立ち等もほとんどなく水溶性機能流体に対し長期に亘って安定的に防腐・殺菌性能を発現させることができる。

【実施例】

【0038】

以下、実施例に基づいて、本発明についてさらに詳述する。尚、以下に示す実施例において「ppm」とは質量比を意味する。

【0039】

< 試料の合成 >

以下の表1に示すトリアゾール類と各種アミンとを用いて、トリアゾール類のアミン塩を作成し、実施例1~16に係る評価試料とした。

【0040】

【表1】

実施例No.	トリアゾール類	アミン	混合比	1%液PH
1	ベンゾトリアゾール	TEA	等モル	8.5
2	"	DEA	"	9.0
3	"	MEA	"	9.3
4	"	TIPA	"	8.4
5	"	DIPA	"	8.9
6	"	MIPA	"	9.2
7	"	DCHA	"	9.6
8	"	MO	"	9.1
9	"	AMP	"	9.4
10	"	DMA	"	9.5
11	"	DPA	"	9.8
12	"	CHA-2	"	8.9
13	"	DBZA	"	8.5
14	トリルトリアゾール	TEA	"	8.5
15	"	DEA	"	9.0
16	"	MEA	"	9.3

【0041】

尚、上記表1において、TEAはトリエタノールアミン、DEAはジエタノールアミン、MEAはモノエタノールアミン、TIPAはトリスプロパノールアミン、DIPAはジイソプロパノールアミン、MIPAはモノイソプロパノールアミン、DCHAはジシクロヘキシルアミン、MOはモルホリン、AMPは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、DMAはジメチルアミン、DPAはジ-n-プロピルアミン、CHA-2はN,N

- ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-シクロヘキシルアミン、DBZAはジベンジルアミンを示す。

【0042】

さらに、比較例1としてベンゾトリアゾールを単独で、比較例2としてトリルトリアゾールを単独で用いた。

また、比較例3~15として、各種アミンを単独で用いた。アミンを単独で用いる場合、pHが高くなり過ぎるため、塩酸を加えてpHを 9 ± 0.3 に調整して実験を行った。

【0043】

<防腐・殺菌性の評価>

各試料について、水溶性機能流体における防腐作用・殺菌作用を確認した。具体的には、水溶性切削液の腐敗液(シュードモナスSP、腸内細菌類を含む腐敗液、生菌数 7×10^6 個/ml、pH8.4)に各試料を所定濃度加えた後、攪拌し、1昼夜30に静置した後、試料を普通寒天培地平板に1白金耳塗布し、48時間培養して生菌の有無を確認した。結果を下記表2に示す。尚、表2において、生菌多数の場合を「++」、ブランクより減少しているものの生菌が存在する場合を「+」、生菌なし(完全殺菌)の場合を「-」として示した。

【0044】

【表 2】

	添加量ppm						備考
	10000	7000	6000	5000	4000	3000	
ブランク	++	++	++	++	++	++	-
実施例1	-	-	+	+	+	+	BT-TEA塩
実施例2	-	-	-	+	+	+	BT-DEA塩
実施例3	-	-	-	+	+	+	BT-MEA塩
実施例4	-	-	+	+	+	+	BT-TIPA塩
実施例5	-	-	-	+	+	+	BT-DIPA塩
実施例6	-	-	+	+	+	+	BT-MIPA塩
実施例7	-	-	-	-	-	+	BT-DCHA塩
実施例8	-	-	-	+	+	+	BT-MO塩
実施例9	-	-	-	-	+	+	BT-AMP塩
実施例10	-	-	-	+	+	+	BT-DMA塩
実施例11	-	-	-	+	+	+	BT-DPA塩
実施例12	-	-	+	+	+	+	BT-CHA-2塩
実施例13	-	-	-	-	+	+	BT-DBZA塩
実施例14	-	-	+	+	+	+	TT-TEA塩
実施例15	-	-	-	-	+	+	TT-DEA塩
実施例16	-	-	-	-	+	+	TT-MEA塩
比較例1	+	+	+	+	+	+	BT単独
比較例2	+	+	+	+	+	+	TT単独
比較例3	+	+	+	+	+	+	TEA単独
比較例4	+	+	+	+	+	+	DEA単独
比較例5	+	+	+	+	+	+	MEA単独
比較例6	+	+	+	+	+	+	TIPA単独
比較例7	+	+	+	+	+	+	DIPA単独
比較例8	+	+	+	+	+	+	MIPA単独
比較例9	-	-	-	-	-	+	DCHA単独
比較例10	+	+	+	+	+	+	MO単独
比較例11	+	+	+	+	+	+	AMP単独
比較例12	+	+	+	+	+	+	DMA単独
比較例13	+	+	+	+	+	+	DPA単独
比較例14	+	+	+	+	+	+	CHA-2単独
比較例15	-	-	-	-	+	+	DBZA単独

10

20

30

40

【0045】

表 2 に示す結果から明らかなように、まず、アミン塩とされていないトリアゾール類そのもの（比較例 1、2）は、防腐・殺菌性が奏されない。ただし、トリアゾール類そのものについては、系を強制分散系のエマルジョンとした場合には防腐・殺菌効果が認められた。すなわち、トリアゾール類単独で用いる場合には、例えば、アルコールで希釈液を作成したうえで、所定濃度となるように添加し、エマルジョン系にうまく分散できれば、殺菌効果が現れることがわかった。

また、アミンそのもの（比較例 3 ~ 15）については、中性域の機能性流体において、一部を除き防腐・殺菌性が奏されない。ただし、油溶性のアミンについては防腐・殺菌効果が認められた。

一方、トリアゾール類をアミン塩とした場合（実施例 1 ~ 16）は、中性域の機能性流体においても所定濃度以上で顕著な防腐・殺菌性が認められる。また、トリアゾール類単独で用いた場合と比較して、界面活性剤のみの系でも十分な効果が発揮される。尚、当該濃度は、従来の防錆剤としてのトリアゾール類の含有量よりも高濃度である。表 2 における傾向を見ると、水溶性アミンとの塩よりも油溶性アミンとの塩のほうが、高い防腐・殺菌効果を奏することが分かる。

50

【0046】

< 金属材に対する防錆性・変色の評価 >

実施例1~16、比較例1~15に係る試料について、それぞれ1%希釈液を作成し、ここに研磨したテストピースを全浸漬して、室温(30±5)で24時間静置した。その後、テストピースを取り出し、試料液やテストピースの外観の変化を観測するとともに、テストピースの重量変化を測定した。

さらに、参考例として、オレイルガルコシンDEA等量塩(OZ-DEA塩)を用いた場合(参考例1)、ノニオン系の高級アルコールEO7モル付加物を用いた場合(参考例2)、トリアジン系防腐剤(クラリアント社製)を用いた場合(参考例3)、防腐剤等を添加せず水(水道水)をそのまま用いた場合(参考例4)について、同様の評価を行った。

10

【0047】

テストピースとしてアルミニウム片(A5052、30×50×3mm)を用いた場合、鋼片(SPCC、30×50×1mm)を用いた場合、黄銅片(C2801、30×50×2mm)を用いた場合について、結果をそれぞれ下記表3に示す。

【0048】

【表3】

	アルミニウム(A7075)		鋼板(SPCC)		黄銅(C2801)		備考
	TP外観	重量変化mg/tp	TP外観	重量変化mg/tp	TP外観	重量変化mg/tp	
実施例1	変化なし	-0.5	変化なし	±0	微赤色	-0.2	BT-TEA塩
実施例2	変化なし	±0	変化なし	±0	変化なし	±0	BT-DEA塩
実施例3	変化なし	±0	変化なし	-0.1	変化なし	±0	BT-MEA塩
実施例4	変化なし	-0.4	変化なし	±0	変化なし	-0.1	BT-TIPA塩
実施例5	変化なし	±0	変化なし	±0	変化なし	-0.2	BT-DIPA塩
実施例6	変化なし	-0.1	変化なし	-0.1	変化なし	±0	BT-MIPA塩
実施例7	変化なし	-0.1	変化なし	-0.1	微赤色	±0	BT-DCHA塩
実施例8	変化なし	-0.1	変化なし	-0.1	変化なし	-0.2	BT-MO塩
実施例9	変化なし	±0	変化なし	-0.2	微赤色	-0.1	BT-AMP塩
実施例10	変化なし	-0.1	変化なし	0.1	変化なし	-0.2	BT-DMA塩
実施例11	変化なし	-0.1	変化なし	±0	変化なし	-0.2	BT-DPA塩
実施例12	変化なし	-0.1	変化なし	±0	変化なし	-0.2	BT-CHA-2塩
実施例13	変化なし	±0	変化なし	-0.1	微赤色	-0.2	BT-DBZA塩
実施例14	変化なし	-0.3	変化なし	±0	変化なし	-0.1	TT-TEA塩
実施例15	変化なし	-0.1	変化なし	-0.3	変化なし	0.1	TT-DEA塩
実施例16	変化なし	±0	変化なし	-0.1	変化なし	±0	TT-MEA塩
比較例1	変化なし	-0.3	変化なし	±0	変化なし	0.1	BT単独
比較例2	黒色化	±0	変化なし	±0	変化なし	±0	TT単独
比較例3	微灰色	-0.1	変化なし	-0.2	微赤色化	-0.2	TEA単独
比較例4	淡灰黒色	-0.3	変化なし	-0.3	変化なし	-1.2	DEA単独
比較例5	灰黒色	-0.4	変化なし	-0.5	変化なし	-2.5	MEA単独
比較例6	微灰色	-0.1	変化なし	-0.1	微赤色化	-0.2	TIPA単独
比較例7	灰黒色	-0.3	変化なし	-0.2	変化なし	-1.0	DIPA単独
比較例8	灰黒色	-0.3	変化なし	-0.4	変化なし	-2.3	MIPA単独
比較例9	変化なし	-0.1	変化なし	-0.1	変化なし	-0.4	DCHA単独
比較例10	淡灰黒色	-0.2	変化なし	-0.2	微赤色化	-0.4	MO単独
比較例11	灰黒色	-0.8	変化なし	±0	変化なし	-1.5	AMP単独
比較例12	灰黒色	-0.5	変化なし	-0.3	変化なし	-1.7	DMA単独
比較例13	灰黒色	-0.2	変化なし	-0.2	変化なし	-1.3	DPA単独
比較例14	灰黒色	+0.6	変化なし	-0.1	微赤色化	-0.6	CHA-2単独
比較例15	微灰色	-0.1	変化なし	-0.1	変化なし	-0.4	DBZA単独
参考例1	わずか虹色化	-1.3	変化なし	-0.8	赤褐色化	-0.5	OZ-DEA塩
参考例2	変化なし	-0.1	灰黒色化	-4.3	変化なし	±0	高級アルコールEO7モル付加物
参考例3	変化なし	±0	変化なし	-0.2	変化なし	-0.1	トリアジン系防腐剤
参考例4	変化なし	0.2	灰黒色化	-4.8	赤褐色化	±0	水道水

20

30

40

【0049】

表3に示した結果から明らかなように、トリアゾール類のアミン塩は、各種金属の変色を生じさせることがほとんどなく、防錆性を有することが分かる。特にアルミニウム片や鋼片に対して顕著な効果が認められ、トリアゾール類のアミン塩は非鉄金属のみならず鉄系金属に対しても防錆性を付与できることが明らかである。すなわち、例えば、機能性流体を循環させるための配管、機能性流体を吹き付けるためのノズル等、機能性流体を使用する設備において鋼材を用いることが想定されるが、このような場合において、本発明のようにトリアゾール類のアミン塩を添加することで、機能性流体の防腐とともに、設備の錆止めをも実現できることが分かる。

50

【 0 0 5 0 】

< 泡立ちの評価 >

実施例に係る試料について、1%希釈液を50ml用意し、シリンダー内で20回振とうした後、希釈液の体積変化を測定し、希釈液の泡立ちを評価した。

【 0 0 5 1 】

振とう直後、30秒後、1分後、2分後、3分後、4分後及び5分後について、各希釈液の体積(ml)を下記表4に示す。

【 0 0 5 2 】

【表4】

	直後	30秒後	1分後	2分後	3分後	4分後	5分後	備考
実施例1	75	70	66	65	65	63	62	BT-TEA塩
実施例2	75	70	65	63	63	63	62	BT-DEA塩
実施例3	75	55	50	50	50	50	50	BT-MEA塩
実施例4	75	70	66	63	60	58	55	BT-TIPA塩
実施例5	75	70	66	64	63	63	62	BT-DIPA塩
実施例6	75	56	51	50	50	50	50	BT-MIPA塩
実施例8	75	71	67	65	63	63	60	BT-MO塩
実施例9	75	60	57	55	53	50	50	BT-AMP塩
実施例10	75	58	55	52	50	50	50	BT-DMA塩
実施例12	80	75	70	67	65	63	63	BT-CHA-2塩
実施例14	75	71	68	65	65	64	63	TT-TEA塩
実施例15	70	60	58	57	57	57	56	市販トリアジン系防腐剤
実施例16	70	58	51	50	50	50	50	TT-MEA塩
参考例1	100up	100up	100up	100up	100up	100up	100up	OZ-DEA塩
参考例2	100up	100up	100up	100up	100up	100up	100up	高級アルコールEO7モル付加物
参考例3	70	60	58	57	57	57	56	市販トリアジン系防腐剤
参考例4	50	50	50	50	50	50	50	水道水

10

20

【 0 0 5 3 】

表4に示す結果から明らかなように、トリアゾール類のアミン塩を含む希釈液を用いた例にあつては、20回振とう直後において、若干泡立ちが生じるものの、時間の経過とともに、泡立ちが解消された。このように、本発明に係る水溶性機能流体は、使用時の不都合な泡立ちがほとんどなく、水道水とほとんど同等に取り扱うことができ、取り扱い性に優れたものであることが分かる。

【 0 0 5 4 】

< pH依存性の評価 >

(試料の調整)

エマルジョンタイプの基準配合物を作成し、これを水で5%に希釈した。当該希釈液100gに、上記した実施例2、15、参考例1~3、市販のベンゾイソチアゾリン系防腐剤(BIT系防腐剤)を用いた参考例Aに係る試料を含む溶液を、純分成分として0.25g相当となるように添加し、評価液とした。得られた評価液は、試料を原液あたり、5%添加したものに相当する。

【 0 0 5 5 】

得られた評価液のpHは7.9であり、ここにジエタノールアミンを添加してpHを8.8及び9.6にそれぞれ調整した2水準の試料液を用いて、評価を行った。

40

【 0 0 5 6 】

(殺菌性の試験)

各評価液と、生菌数 5×10^6 個/mlを含む腐敗液と、を一定比率で混合し、攪拌後、24時間静置した。その後、混合液を一白金耳採取して、普通寒天平板培地で培養して、生菌の有無を確認し、混合系の細菌最小薬剤濃度(ppm)を求めた。評価結果を表5に示す。

【 0 0 5 7 】

また、上記実施例、参考例の評価に加えて、「比較試料油剤」として、市販のアミン系バイオスタティック油剤(第一級アミン6%、ユシロ化学工業株式会社製)と、腐敗液とを混合した場合についても評価を行った。通常、アミン系バイオスタティック油剤は高p

50

H域にて使用されるものであるが、今回の実験では、pHの影響（中性域における防腐性能）を確認するため、酢酸を添加してpHを中性域（8.0又は9.2）に調整した。評価結果を表5に示す。

【0058】

【表5】

	最小殺菌濃度(ppm)		備考
	pH8.8	pH9.6	
実施例2	2000	1000	BT-DEA塩
実施例15	2000	1000	TT-DEA塩
参考例1	10000up	10000up	OZ-DEA塩
参考例2	10000up	10000up	高級アルコールEO7モル付加物
参考例3	130	130	市販トリアジン系防腐剤
参考例A	250	250	BIT系防腐剤
比較試料油剤*	6.7%(pH8.0)	4.5%(pH9.2)	アミン系防腐剤

10

【0059】

表5に示す結果から明らかなように、トリアゾール類のアミン塩を用いた場合にあっては、低pHであっても十分な防腐・殺菌性が発現されるのに対し、従来の第一級アミン系の耐腐敗性向上油剤（比較試料油剤）にあっては、当該油剤が高pHで防腐・殺菌性能を発揮するものであるが故、pH8.0～9.2程度の低pHでは、防腐剤として十分に機能しないことが確認された。

20

【0060】

このように、トリアゾール類のアミン塩を含む本発明に係る水溶性機能流体によれば、中性域のpHにおいて、十分な防腐性が発現されることが分かる。これにより、高pH化によるアルミニウム材の変色や作業者の皮膚刺激を抑えることが可能となる。

【0061】

上記実施例では、水溶性機能流体として切削液を用いた場合について説明した。しかしながら、本発明に係る水溶性機能流体は切削液等の水溶性加工液に限定されるものではない。以下、「水溶性洗浄剤」における防腐・殺菌性についての防腐・殺菌性の評価結果を示す。

30

【0062】

<水溶性洗浄剤における防腐・殺菌性の評価>

各試料について、水溶性洗浄剤における防腐作用・殺菌作用を確認した。具体的には、水溶性洗浄剤（ユシロ化学工業株式会社製、製品名W80）の腐敗液（pH8.4、生菌数 8×10^6 個/ml）に各試料を所定濃度加えた後、攪拌し、1昼夜30に静置した後、試料を普通寒天培地平板に1白金耳塗布し、48時間培養して生菌の有無を確認した。尚、アミンを単独で用いる場合、pHが高くなり過ぎるため、塩酸を加えてpHを 9 ± 0.3 に調整して実験を行った。結果を下記表6に示す。尚、表6において、生菌多数の場合を「++」、ブランクより減少しているものの生菌が存在する場合を「+」、生菌なし（完全殺菌）の場合を「-」として示した。

40

【0063】

【表 6】

	濃度(ppm)						備考
	5000	4000	3000	2000	1000	500	
ブランク	++	++	++	++	++	++	-
実施例1	-	+	+	+	+	+	BT-TEA塩
実施例2	-	-	+	+	+	+	BT-DEA塩
実施例3	-	-	-	+	+	+	BT-MEA塩
実施例4	-	+	+	+	+	+	BT-TIPA塩
実施例5	-	-	+	+	+	+	BT-DIPA塩
実施例6	-	-	-	+	+	+	BT-MIPA塩
実施例7	-	-	-	-	+	+	BT-DCHA塩
実施例8	-	-	+	+	+	+	BT-MO塩
実施例9	-	-	-	-	+	+	BT-AMP塩
実施例10	-	-	-	+	+	+	BT-DMA塩
実施例11	-	-	+	+	+	+	BT-DPA塩
実施例12	-	+	+	+	+	+	BT-CHA-2塩
実施例13	-	-	-	+	+	+	BT-DBZA塩
実施例14	-	+	+	+	+	+	TT-TEA塩
実施例15	-	-	+	+	+	+	TT-DEA塩
実施例16	-	-	-	+	+	+	TT-MEA塩
比較例1	+	+	+	+	+	+	BT単独
比較例2	+	+	+	+	+	+	TT単独
比較例3	+	+	+	+	+	+	TEA単独
比較例4	+	+	+	+	+	+	DEA単独
比較例5	+	+	+	+	+	+	MEA単独
比較例6	+	+	+	+	+	+	TIPA単独
比較例7	+	+	+	+	+	+	DIPA単独
比較例8	+	+	+	+	+	+	MIPA単独
比較例9	-	-	-	-	+	+	DCHA単独
比較例10	+	+	+	+	+	+	MO単独
比較例11	+	+	+	+	+	+	AMP単独
比較例12	+	+	+	+	+	+	DMA単独
比較例13	+	+	+	+	+	+	DPA単独
比較例14	+	+	+	+	+	+	CHA-2単独
比較例15	-	-	-	-	+	+	DBZA単独
参考例3	-	-	-	-	-	-	トリアジン系防腐剤
参考例A	-	-	-	-	-	-	BIT系防腐剤

10

20

30

【0064】

表 6 に示す結果から明らかなように、トリアゾール類を単独で用いた場合、系に対する溶解性が低いため、防腐・殺菌性が発揮されないことが分かる。また、油溶性アミン D C H A、D B Z A については、結果が良好となったが、これは塩酸塩で添加したことによって、溶解性、分散性が向上したためと考えられる。

一方、トリアゾール類のアミン塩（実施例）は、洗浄液においても強い防腐・殺菌性を示し、濃度 3 0 0 0 p p m 程度で十分な効果を示すことが分かる。すなわち、切削液だけでなく洗浄液においても、本発明のようにトリアゾール類をアミン塩の形態としてはじめて、極めて顕著な防腐・殺菌効果が発現することが分かる。以上のことから、トリアゾール類のアミン塩は、系に含まれる他の成分の影響を受けずに、あらゆる水溶性機能流体に対して、防腐・殺菌性を付与可能なことが分かった。

40

【0065】

以上の通り、本発明は、水溶性機能流体として、水溶性切削油、水溶性研削油、水溶性プレス油、水溶性鍛造油、水溶性圧延油、水溶性切断油、水溶性研磨油又は水溶性作動油等の水溶性加工液のみならず、水溶性洗浄剤等にも適用可能であることが分かる。

【0066】

50

< アルコール添加による相乗効果の発現 >

水溶性機能流体において、上記のトリアゾール類のアミン塩とアルコールとを併用した場合の防腐作用・殺菌作用を確認した。具体的には、水溶性切削液（ユシロ化学工業株式会社製、製品名ユシローケンEC50T3）の腐敗液（シュードモナスSP、腸内細菌類を含む腐敗液、生菌数 7×10^6 個/ml、pH8.4）にベンゾトリアゾール（BT）、トリエタノールアミン（TEA）及び各種アルコールをそれぞれ所定濃度となるように添加した後、攪拌し、1昼夜30に静置した後、試料を普通寒天培地平板に1白金耳塗布し、48時間培養して生菌の有無を確認した。

【0067】

評価結果を下記表7に示す。尚、表7において、生菌多数の場合を「++」、ブランクより減少しているものの生菌が存在する場合を「+」、生菌なし（完全殺菌）の場合を「-」として示した。

10

【0068】

【表 7】

	添加したアルコールの種類	添加量(ppm)		添加量(ppm)											pH
		BT	TEA	アルコール	5400	4800	4200	3600	3000	2400	1800	1200	600		
					++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	
参考例1	-	0	6000	0	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	8.3
参考例2	1,2-オクタジオール	0	6000	2500	-	-	+	+	++	++	++	++	++	++	8.3
参考例3	1,2-オクタジオール	0	6000	5000	-	-	-	+	++	++	++	++	++	++	8.3
実施例17	-	6000	6000	0	-	-	-	+	++	++	++	++	++	++	8.3
実施例18	1,2-オクタジオール	3000	3000	2500	-	-	-	-	+	++	++	++	++	++	8.3
実施例19	1,2-オクタジオール	6000	6000	2500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	8.3
実施例20	1,2-オクタジオール	6000	6000	5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	8.3
実施例21	1,2-オクタジオール	6000	6000	7500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	8.3
実施例22	1,2-オクタジオール	6000	2000	5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	7.4
実施例23	C14~C15分岐アルコール	6000	6000	5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	8.4
実施例24	ベンジルアルコール	6000	6000	5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	8.4
実施例25	7-ヒキエタノール	6000	6000	5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	8.3
実施例26	シエチレングリコールモノアシルエーテル	6000	6000	5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	8.3
参考例4	-	製品MIC5			-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	9.4
参考例5	-	製品EC50T3			-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	10.4

10

20

30

40

【0069】

表7において、参考例4はユシロ化学工業社製「ユシローケンMIC5」(pH9.4)を添加した例であり、参考例5はユシロ化学工業社製「ユシローケンEC50T3」(pH10.4)を添加した例である。

【0070】

50

表 7 に示す結果から以下のことが分かる。

(1) 参考例 3、実施例 17、実施例 18 の比較から、ベンゾトリアゾールのアミン塩とアルコールとを少量ずつ添加した場合 (実施例 18) のほうが、ベンゾトリアゾールのアミン塩を多量に添加する場合 (実施例 17)、或いは、アルコールを多量に添加する場合 (参考例 3) よりも、防腐・殺菌性が飛躍的に向上する。すなわち、ベンゾトリアゾールのアミン塩とアルコールとが相乗的に作用して、防腐・殺菌性に寄与していることが分かる。

(2) 実施例 18 ~ 26 から、少なくとも、炭素数 6 ~ 15 のアルコールについては、ベンゾトリアゾールのアミン塩と相乗的に作用して、防腐・殺菌性を飛躍的に向上可能であることが分かる。

(3) 実施例 22 はアミン濃度を低減して pH を意図的に低下させた例である。実施例 22 から、通常は耐腐敗性の発現が困難である中性域 (pH 7 . 4) においても、ベンゾトリアゾールのアミン塩とアルコールとの併用によって、十分な防腐・殺菌性を奏することが分かる。その効果は、高 pH 且つアミンを多用している既存製品 (参考例 4、5) に匹敵することも分かる。

【 0 0 7 1 】

上記実験では、ベンゾトリアゾールのアミン塩とアルコールとを併用した例を示したが、ベンゾトリアゾールのアミン塩に替えて、トリルトリアゾールのアミン塩を用いた場合も、全く同様の効果を示した。

【 0 0 7 2 】

以上、現時点において、最も実践的であり、且つ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲及び明細書全体から読み取れる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う水溶性機能流体及びその使用方法もまた本発明の技術範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 3 】

本発明は、水溶性切削油、水溶性研削油、水溶性洗浄剤、水溶性プレス油、水溶性鍛造油、水溶性圧延油、水溶性切断油、水溶性研磨油又は水溶性作動油等の水溶性機能流体に、防腐・殺菌性を付与する技術として広く利用できる。

10

20

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
A 0 1 N 31/02	(2006.01)	A 0 1 N 31/02	
A 0 1 N 25/02	(2006.01)	A 0 1 N 25/02	
C 1 1 D 7/32	(2006.01)	C 1 1 D 7/32	
C 1 1 D 7/26	(2006.01)	C 1 1 D 7/26	
C 0 7 D 249/18	(2006.01)	C 0 7 D 249/18	

(72)発明者 竹沢 雅史

神奈川県高座郡寒川町田端 1 5 8 0 ユシロ化学工業株式会社テクニカルセンター内

(72)発明者 上田 真司

神奈川県高座郡寒川町田端 1 5 8 0 ユシロ化学工業株式会社テクニカルセンター内

Fターム(参考) 4H003 BA12 DA09 DA14 EB04 EB20 FA34

4H011 AA02 BA06 BB03 BB04 BB09 DA13 DC05 DD01 DE14 DF04

DG02 DG09 DG16