

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3992927号
(P3992927)

(45) 発行日 平成19年10月17日(2007. 10. 17)

(24) 登録日 平成19年8月3日(2007. 8. 3)

(51) Int. Cl.
B O 1 D 53/28 (2006.01)

F I
B O 1 D 53/28

請求項の数 22 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-616897 (P2000-616897)	(73) 特許権者	598076270
(86) (22) 出願日	平成12年4月13日 (2000. 4. 13)		エフエムシー・コーポレイション
(65) 公表番号	特表2002-543956 (P2002-543956A)		アメリカ合衆国、1 9 1 0 3 ペンシルヴ
(43) 公表日	平成14年12月24日 (2002. 12. 24)		アニア、フィラデルフィア、マーケット・
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/009985		ストリート 1 7 3 5
(87) 国際公開番号	W02000/067878	(74) 代理人	100099623
(87) 国際公開日	平成12年11月16日 (2000. 11. 16)		弁理士 奥山 尚一
審査請求日	平成15年3月28日 (2003. 3. 28)	(74) 代理人	100096769
(31) 優先権主張番号	60/132, 931		弁理士 有原 幸一
(32) 優先日	平成11年5月6日 (1999. 5. 6)	(74) 代理人	100107319
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 松島 鉄男
(31) 優先権主張番号	09/362, 260	(72) 発明者	ヴァーマ, シャム・クマール
(32) 優先日	平成11年7月28日 (1999. 7. 28)		アメリカ合衆国、2 8 0 5 4 ノース・キ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ャロライナ、ガストニア、ハドソン・ブー
			ルヴァード 2 0 3 9 -エル
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流動流を除湿するための耐食性吸収液及びプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

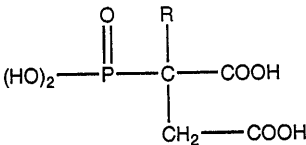
【請求項 1】

少なくとも1つのアルカリ金属ハロゲン化物、少なくとも1つのアルカリ土類金属ハロゲン化物、またはそれらの混合物を10～45重量％で含み、さらに少なくとも1つのホスホノカルボン酸腐食阻害剤を含む、湿った流動流を除湿するための吸収液。

【請求項 2】

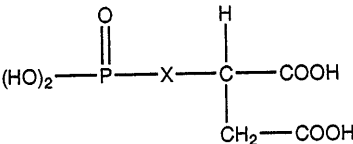
上記ホスホノカルボン酸が、式

【化 1】



10

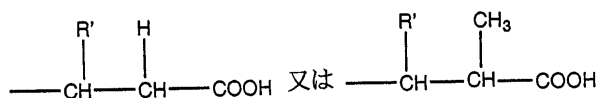
又は



20

〔上式中、Rは、水素、炭素原子数4以下のアルキル基若しくはアルケニル基若しくはアルキニル基、アリール基、シクロアルキル基又はアラルキル基、又は

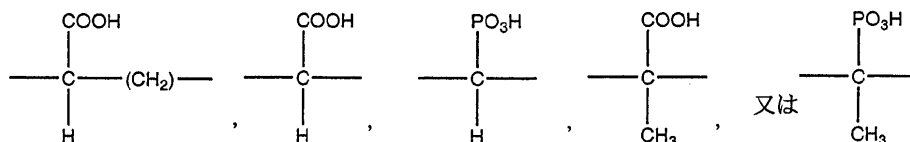
【化2】



(式中、R'は、水素、炭素原子数4以下のアルキル基、又はカルボキシ基であり；そして

Xは、

【化3】



である。〕

で示される化合物を含む請求項1に記載の吸収液。

【請求項3】

上記ホスホノカルボン酸が、 α -メチルホスホノコハク酸、ホスホノコハク酸、1-ホスホノプロパン-2, 3-ジカルボン酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、 α -アリール-ホスホノコハク酸、 α -p-クロロフェニル-ホスホノコハク酸、 α -プロパルギル-ホスホノコハク酸、 α -ベンジル-ホスホノコハク酸、 α -シクロヘキシル-ホスホノコハク酸、2-ホスホノ-3-(α -メチル-カルボキシメチル)-ヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸、2, 2-ジホスホノブタン-3, 4-ジカルボン酸、及びその混合物からなる一群から選ばれる化合物を含む請求項2に記載の吸収液。

【請求項4】

上記ホスホノカルボン酸が、2-ホスホノ-1, 2, 4-ブタントリカルボン酸(PBTC)である請求項1に記載の吸収液。

【請求項5】

上記吸収液が、該吸収液の全重量に基づいて、0.0005～0.2重量%の上記ホスホノカルボン酸を含む請求項1に記載の吸収液。

【請求項6】

上記吸収液が、該吸収液の全重量に基づいて、0.0025～0.05重量%の上記ホスホノカルボン酸を含む請求項5に記載の吸収液。

【請求項7】

上記少なくとも1つのアルカリ金属ハロゲン化物、少なくとも1つのアルカリ土類金属ハロゲン化物、またはその混合物が、塩化リチウムを含む請求項1に記載の吸収液。

【請求項8】

反復除湿サイクル中の上記吸収液のpHを安定化できる、少なくとも1つの無機又は有機緩衝剤又はその混合物をさらに含む請求項1に記載の吸収液。

【請求項9】

上記無機緩衝化剤が、ホウ素含有緩衝剤である請求項8に記載の吸収液。

【請求項10】

上記ホウ素含有緩衝剤が、テトラホウ酸リチウム化合物、メタホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸、及びその混合物からなる一群から選ばれる請求項9に記載の吸収液。

【請求項11】

上記ホウ酸含有緩衝剤が、テトラホウ酸リチウム化合物である請求項10に記載の吸収

10

20

30

40

50

液。

【請求項 1 2】

上記有機緩衝剤が、アミノポリオール、有機スルホン酸、及びその混合物からなる一群から選ばれる請求項 8 に記載の吸収液。

【請求項 1 3】

上記有機緩衝剤が、アミノメチルプロパン、アミノプロパンスルホン酸、アミノメチルプロパノール、トリスー、ビスートリス、ビスートリスプロパン及びその混合物からなる一群から選ばれる請求項 1 2 に記載の吸収液。

【請求項 1 4】

上記有機緩衝剤が、トリス、ビスートリス、ビスートリスプロパン、及びその混合物からなる一群から選ばれる請求項 1 3 に記載の吸収液。 10

【請求項 1 5】

上記吸収液が、該吸収液の全重量に基づいて、0.03 ～ 1.0 重量%の無機緩衝剤を含む請求項 8 に記載の吸収液。

【請求項 1 6】

上記吸収液が、該吸収液の全重量に基づいて、0.03 ～ 0.3 重量%の無機緩衝剤を含む請求項 1 5 に記載の吸収液。

【請求項 1 7】

上記吸収液は、該吸収液の全重量に基づいて、0.7 ～ 1.0 重量%の有機緩衝剤を含む請求項 8 に記載の吸収液。 20

【請求項 1 8】

上記吸収液は、該吸収液の全重量に基づいて、0.7 ～ 5 重量%の有機緩衝剤を含む請求項 1 7 に記載の吸収液。

【請求項 1 9】

上記吸収液が、少なくとも 1 つの腐食阻害性の遷移金属元素のヘテロポリ錯アニオンをさらに含む請求項 1 に記載の吸収液。

【請求項 2 0】

上記吸収液が、モリブデートアニオン及びクロメートアニオンのアルカリ金属塩を含まない請求項 1 に記載の吸収液。

【請求項 2 1】

少なくとも 1 つのアルカリ金属ハロゲン化物、少なくとも 1 つのアルカリ土類金属ハロゲン化物、またはそれらの混合物を 1.0 ～ 4.5 % 重量%で含み、さらに少なくとも 1 つのホスホノカルボン酸腐食阻害剤を含む、湿った流動流を除湿するための溶液を、除湿機中で循環することを含む、湿った流動流を除湿する方法。 30

【請求項 2 2】

上記ホスホノカルボン酸腐食阻害剤が、2-ホスホノー 1, 2, 4-ブタントリカルボン酸 (PBTC) である、請求項 2 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、一般に、空気除湿システム用の耐食性溶液、特に、ホスホネート (phosphate) 耐食剤を含む空気除湿溶液に関する。 40

【0002】

(発明の背景)

アルカリ金属ハロゲン化物溶液及び類似の溶液、例えば塩化カルシウム溶液、又はその混合物は、広く、除湿プロセス及びシステムに使用されている。典型的な空気除湿システムでは、調節すべき湿った空気を、冷却システムに導入する。湿った空気は、最初に、空調領域に入り、そこで空気は冷却され、次いで、塩化リチウムなどのアルカリ金属ハロゲン化物、塩化カルシウムなどのアルカリ土類金属ハロゲン化物、又はその混合物の吸収液と接触する。吸収液は、化学的吸収により湿った流れから水蒸気を除去して、所望の相対湿 50

度を有する空気流を提供する。次いで、希釈された溶液を、再生領域に進め、そこで希釈溶液は濃縮され、その後、システムの空調領域に戻す。

【0003】

悪い環境条件下では、二酸化炭素、硫黄酸化物 (SO_x)、窒素酸化物 (NO_x) 又は酸性蒸気などの混入物が、処理すべき空気流に存在し得る。これらの条件は、悪影響を及ぼし得、すなわち吸収液の pH を低下させ、その結果、酸性溶液が生じる。酸性条件下では、吸収液は、次第に、除湿装置の作製に使用される炭素鋼などの、機械の金属材料を腐食するようになる。

【0004】

現在の工業における慣行では、モリブデート (m o l y b d a t e) アニオン、クロメート (c h r o m a t e) アニオン又はシリケート (s i l i c a t e) アニオン又はそれらの塩が、腐食阻害添加剤として使用される。除湿システムは開放システムであるので、新しく環境にやさしく改良された腐食阻害剤が、これらのシステムに要求される。クロメートの使用は、環境的な懸念から制限される。環境的にもっと許容できるが、簡単なアルカリ金属モリブデート塩は、曝気溶液では溶解度が低い。シリケートも、この溶液では低い溶解度を示す。

【0005】

(発明の要約)

本発明は、空気除湿適用に有用な 1 以上のホスホネート腐食阻害剤である少なくとも 1 つのホスホノカルボン酸腐食阻害剤を含む、吸収液を提供する。この溶液は、閉鎖又は開放システムにおける反復除湿サイクル中に、慣用的に使用される腐食阻害剤と比べて、同等又は向上した耐食性保護を提供できる。さらに、本発明の溶液は、より環境的に許容され得る。またさらに、ホスホネートは、比較的少量、典型的には約 0.0005 ~ 約 0.20 重量% の範囲で使用でき、高濃度のハロゲン化物を有する除湿溶液にさえ、依然として高レベルの腐食保護を提供する。

【0006】

本発明の溶液はまた、空気除湿適用に有用な pH 安定吸収液を提供する、1 以上の緩衝剤を含むことができる。吸収液は、無機緩衝剤、例えばホウ素含有緩衝剤を含むことができる。吸収液は、別に、有機生物学的緩衝剤、例えばアミノポリオール及び／又は有機スルホン酸緩衝剤を含むことができる。吸収液はまた、無機及び／又は有機緩衝剤の混合物を含むことができる。得られた溶液は、二酸化炭素、硫黄酸化物 (SO_x)、窒素酸化物 (NO_x)、酸性蒸気等の混入した流動流にさえ、反復流体除湿サイクルを通じて安定した pH を示すことができる。

【0007】

(好ましい実施形態の詳細な説明)

本発明は、本発明の開示が十分かつ完全であり、当業者に本発明の範囲を完全に伝えるように記載される、本発明の説明的な実施形態と関連して本明細書で以下にもっと十分に記載する。しかし、本発明は、多くの異なる形態で具体化し得、本明細書で記載し説明した特定の実施形態に限定されると捉えるべきではないことが理解される。専門用語を以下の記載で使用するが、これらの用語は、単に説明の目的であり、本発明の範囲を規定又は限定するものではない。

【0008】

ホスホネート腐食阻害剤は、少なくとも 1 つのホスホノカルボン酸腐食阻害剤を含む。ホスホノカルボン酸腐食阻害剤と組み合わせることができるホスホネート腐食阻害剤の例は、アミノホスホネート、亜リン酸のアシル化生成物、ホスホノ酢酸等、及びその混合物を含むがこれに限定されない。

【0009】

ホスホノカルボン酸の例は、例えば、式

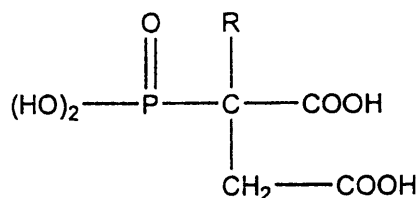
【化 9】

10

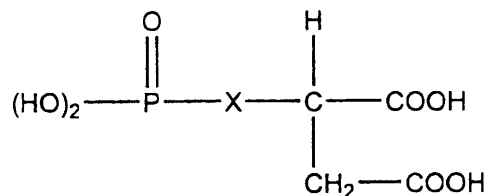
20

30

40



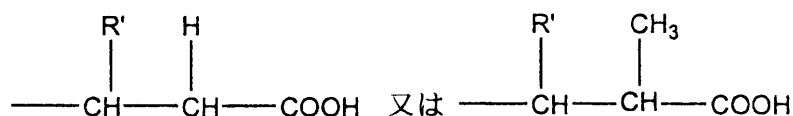
又は



10

(上式中、Rは、水素、炭素原子数4以下のアルキル基、アルケニル基若しくはアルキニル基、アリール基、シクロアルキル基又はアラルキル基、又は

【化10】

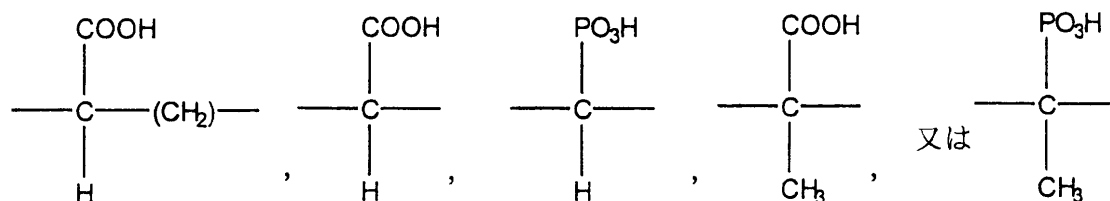


20

(式中、R'は、水素、炭素原子数4以下のアルキル基、又はカルボキシル基である。)であり；そして

Xは、

【化11】



30

である。)

で示される化合物を含む。

【0010】

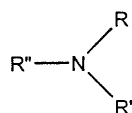
適切なホスホノカルボン酸は、 α -メチルホスホノコハク酸、ホスホノコハク酸、1-ホスホノプロパン-2,3-ジカルボン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、 α -アリル-ホスホノコハク酸、 α -p-クロロフェニル-ホスホノコハク酸、 α -プロパルギル-ホスホノコハク酸、 α -ベンジル-ホスホノコハク酸、 α -シクロヘキシル-ホスホノコハク酸、2-ホスホノ-3-(α -メチル-カルボキシメチル)-ヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸、2,2-ジホスホノ-ブタン-3,4-ジカルボン酸等、及びその混合物を含むがこれに限定されない。

40

【0011】

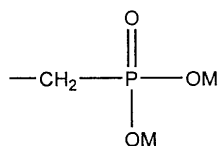
ホスホノカルボン酸と組み合わせることができるアミノホスホネートの例は、例えば、窒素原子に結合した、メチルホスホン酸又はそのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩を有する化合物を含む。かかる化合物は、一般に、式

【化12】



(上式中、Rは、

【式13】



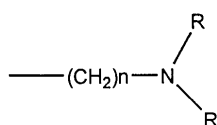
10

であり、

R'は、R又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ であり；そして

R''は、R、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 又は

【化14】



20

(式中、Mは、水素、 NH_4 、アルカリ金属、又はその組合せであり、nは、1、2、又は3である。)

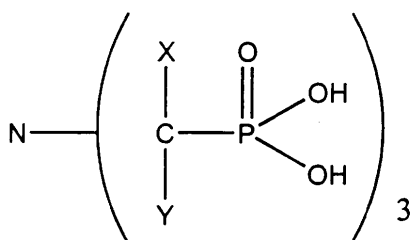
である。)

により記載できる。

【0012】

他のアミノホスホネートの例は、式

【化15】



30

(上式中、X及びYは、水素又は炭素原子数1～4の低級アルキルである。)

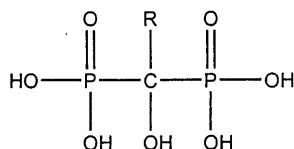
により定義される、アミノトリ(低級アルキリデンホスホン酸)又はその水溶性塩を含むがこれに限定されない。化合物の例は、アミノトリ(メチルホスホン酸) $\text{N}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_3$ ；アミノ(トリエチリデンホスホン酸) $(\text{N}((\text{CH}_3)\text{CHP}(\text{O})(\text{OH})_2))_3$ ；アミノトリ(イソプロピリデンホスホン酸) $(\text{N}((\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{C}$ 40

$\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_3$ 等及びその混合物を含む。

【0013】

ホスホノカルボン酸と組み合わせることができる亜リン酸のアシル化生成物の例は、例えば、式

【化16】



50

(上式中、Rは、炭素原子数1～5のアルキル；そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びエタノールアミン塩；及び、メタノール、エタノール、プロパノール又はブタノールとのそのモノ及びジアルキルエステルである。)

で示される化合物を含む。

【0014】

ホスホノカルボン酸と組み合わせることができるその他のホスホネートの例は、2-ヒドロキシ-ホスホノ酢酸(HPA)、トリス-アミノホスホン酸(AMP)、1, 1-ヒドロキシエチリジンジホスホン酸(1,1-hydroxyethylidine diphosphonic acid, HEDP)、エチレジアミンテトラメチレンホスホン酸(ENTP)、ヘキサメチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸(HMTP)、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸等及びその混合物を含むがこれに限定されない。

10

【0015】

これら及び他のホスホネートは、当分野で公知であり、米国特許第3, 214, 454号；第3, 278, 446号；第3, 336, 221号；第4, 026, 815号；第3, 959, 360号；第3, 366, 675号；及び第4, 689, 200号に記載され、その各々の全開示を、引用により本願明細書に取り込む。ホスホネート(ホスホノカルボン酸を含む。)は、溶液の全重量に基づいて、約0.0005～約0.20重量%、好ましくは約0.0025～約0.050重量%の量で存在し得る。

【0016】

ホスホネート腐食阻害剤(ホスホノカルボン酸を含む。)を、少なくとも1つのアルカリ金属ハロゲン化物(塩化リチウム等)、又は少なくとも1つのアルカリ土類金属ハロゲン化物(塩化カルシウム等)、又はその混合物を、慣用的な量で含む、吸収液に加える。アルカリ金属ハロゲン化物溶液の例は、溶液の全重量に基づいて、約10～約45重量%、好ましくは約20～約40重量%の量でアルカリ金属ハロゲン化物を含む。

20

【0017】

有利には、溶液はさらに、二酸化炭素、硫黄酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)、酸性蒸気等の混入した流動流においてさえ、反復流体除湿サイクルを通じて除湿溶液のpHを安定化させるための、少なくとも1つの緩衝剤を含む。吸収液は、無機緩衝剤、例えばホウ素含有緩衝剤を含むことができる。吸収液は、別に、有機生物学的緩衝剤、例えばアミノポリオール及び／又は有機スルホン酸緩衝剤を含むことができる。吸収液は、無機及び／又は有機緩衝剤の混合物を含むことができる。

30

【0018】

ホウ素含有無機緩衝剤は、吸収液にホウ素イオンを提供できる、ホウ素含有化合物から選択する。ホウ素含有無機緩衝剤の例は、テトラホウ酸リチウム及びメタホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム及びホウ酸カリウム、ホウ酸等、及びその混合物を含むがこれに限定されない。

【0019】

アミノポリオールの例は、炭素原子数1～3の直鎖又は分枝アミノポリオール(ここで、その1以上の炭素原子は、炭素原子数1～6のアルキル置換基を含むことができ、この置換基は次いでさらに、1以上のヒドロキシ基及び／又はアミノ基を含むことができる。)を含むがこれに限定されない。アミノポリオールの例は、アミノメチルプロパン、アミノメチルプロパノール、その混合物等を含むがこれに限定されない。

40

【0020】

有機スルホン酸緩衝剤の例は、式 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ (ここで、Rは炭素原子数1～10の直鎖、分枝又は環式アルキル置換基であり得、ここでの置換基は1以上のヒドロキシル及び／又はアミノ基及び／又はO及び／又はN原子を含む炭素原子数5～10のヘテロ環を含むことができる。)の化合物を含むがこれに限定されない。有機スルホン酸の例は、例えばICN製薬社から入手できる、アミノプロパンスルホン酸、緩衝剤トリス、ビス-トリス及びビス-トリスプロパン、並びに、その混合等を含むがこれに限定されない。

【0021】

50

本明細書で記載した無機及び有機緩衝剤の混合物も使用できる。

【0022】

無機緩衝剤は、溶液の全重量に基づいて、約0.03～約1.0重量%、好ましくは0.03～約0.3重量%の範囲の量で溶液中にホウ素を提供するのに十分な量で存在し得る。有機緩衝剤は、溶液の全重量に基づいて、約0.7～約10.0重量%、好ましくは約0.7～約5.0重量%の範囲の量で存在し得る。かかる溶液は、実質的な緩衝能を提供でき、また、例えば曝気条件下で約300°Fまでの吸収液温度で炭素鋼に、いくらかの腐食抵抗性も提供できる。従って、二酸化炭素、二酸化硫黄、酸化窒素、酸性蒸気等の混入物の存在にも関わらず、溶液は、反復流体除湿サイクル中を通じてそのpHを、例えば約7から約9.5に安定化できる。

10

【0023】

本発明の溶液はまた、工業に一般的に使用される他の腐食阻害剤も含むことができるが、かかる物質は必須ではない。他の腐食阻害剤は、例えば、モリブデートアニオン、クロメートアニオン及びシリケートアニオンのアルカリ金属塩、及びその混合物等であるが、これらに限定されない。この溶液はまた、例えば、PCT公報WO97/49842（その全開示を引用により本願明細書に取り込む。）に記載のような、遷移金属元素のヘテロポリ錯体アニオン、好ましくはホスホモリブデートなどの他の腐食阻害剤を含むことができる。

【0024】

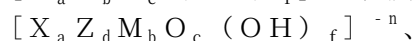
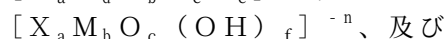
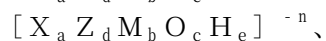
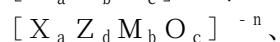
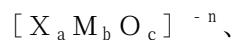
本発明に有用な遷移金属元素のヘテロポリ錯体アニオンは、一般に、高分子量の錯アニオンと共に、配位型塩及び遊離酸として記載できる。ヘテロポリ錯体アニオンは、リガンド又は錯化剤として、少なくとも1つの遷移金属原子を含み、これは溶液中のイオンとして腐食阻害特性を示す。本発明に有用なヘテロポリ錯体アニオンはまた、好ましくは、アルカリ金属ハロゲン化物溶液、例えば塩化リチウム溶液に実質的に完全に融け、溶液中の腐食阻害イオンの濃度を最大化する。ヘテロポリアニオンは、錯化遷移金属原子（例えばMo）を含む。それ故、溶解したヘテロポリアニオンは、モリブデン酸リチウムのようなモリブデートなどの、単純な遷移金属酸化物と比較して、より高レベルの遷移金属アニオン（Moアニオン）を溶液中に提供できる。

20

【0025】

かかる錯体は、一般に、以下の式：

30



（上式中、X及びZは、元素の周期表のI～VII族の中心ヘテロ原子であり；

aの数値は変化し、1又は2であり；

dの数値は変化し、0～4の整数であり；

$M_b O_c$ 、 $M_b O_c H_e$ 及び $M_b O_c (OH)_f$ は、オキソアニオンであり、ここで、Mは、遷移金属元素であり；bの数値は、オキソアニオンに存在する遷移金属原子の数に応じて変化し、5～22の整数、好ましくは6～12の整数であり得；cの数値は、遷移金属に付着したオキソアニオンに存在する酸素原子の数に応じて変化し、中心原子と独特な(unique)構造基を形成でき、20～70の整数、好ましくは24～40の整数であり；eの数値は変化し（例えば、減少したヘテロポリアニオンでは、eの数値はヘテロポリアニオンの減少に応じて変化する）、0～6の整数であり；fの数値は変化し、0～3の整数であり；そして、nは、アニオンの荷電であり、X、Z、M、O、H及びOH上の荷電の合計である。）

40

により示すことができる。

【0026】

上記の式は、当業者に理解されるように、本発明に有用なヘテロポリ錯アニオンの一般的

50

な表示であるが、他の化合物も含めることができる。またこれらの式が示すように、いくつかのヘテロポリ錯アニオンでは、O原子に加えてH原子も報告されている。G. A. Tsigdinos、Topics Curr. Chem. 第76巻、5～64（1978）及びD. L. Kepert、Comprehensive Inorganic Chemistry（A. F. Trofmanら）オックスフォード：ペルガモンプレス、第4巻、607項（1973）（その各々の全開示を本願明細書に引用により取込む。）により記載の化合物を含む、当分野で既知の様々なヘテロポリ錯体アニオンのいずれかを本発明に使用できる。

【0027】

中心又はヘテロ原子Xに関して、周期表の族I～VIIから40個以上の異なる元素（金属及び非金属の両方）が、別個のヘテロポリ錯体アニオンの中心原子として機能できる。例えば、Xは、元素の周期表のIVB、VB、VIB、VIIB、VIII、IB、IIB、IIIA、IVA、及びVA族から選択された原子であり得る。例示的な中心原子は、リン、ケイ素、マンガン、ヒ素、ホウ素、鉄、テルル、銅、亜鉛、アルミニウム、スズ、ジルコニウム、チタン、バナジウム、アンチモン、ビスマス、クロム、ガリウム、ゲルマニウム等のイオンを含むがこれに限定されない。

10

【0028】

Mは、1以上の中心原子Xを囲む、2～18個の6価遷移金属元素原子である。遷移金属原子Mは、溶液中でイオンとして、吸収冷蔵システムで腐食阻害作用を提供する元素から選択される。好ましくは、オキソアニオン中の遷移金属元素Mは、モリブデート又はタングステートに由来する。元素の周期表のIVB、VB、VIB、VIIB、VIII、IB、IIB、IIIA、IVA、及びVA族から選択された元素など（しかしこれに限定されない）の他の遷移金属元素も、Zとして式に示したように存在し得る。元素の例は、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、バナジウム、ニオブ、タンタル、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、ビスマス、テルル等及び他の遷移元素を含むがこれに限定されない。

20

【0029】

ヘテロポリ錯アニオンの例は、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$ （ここでの P^{+5} は、中心原子又はヘテロ原子である）、 $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{-5}$ 等であるがこれらに限定されないホスホモリブデート； $[\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}_2]^{-6}$ （ここでの Si^{+4} は中心原子である）等であるがこれに限定されないシリコンモリブデート； $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{-6}$ （ここでの Mn^{+4} は中心原子である）等であるがこれに限定されないマンガンモリブデート； $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{-4}$ （ここでの Si^{+4} は中心原子である）等であるがこれに限定されないシリコンタングステート； $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{-6}$ （ここでの Te^{+6} は中心原子である）等であるがこれに限定されないテルルモリブデート； $[\text{As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{-6}$ （ここでの As^{+5} は中心原子である）等であるがこれに限定されないヒ素モリブデート； $[\text{MnNb}_{12}\text{O}_{36}]^{-12}$ （ここでの Mn^{+4} は中心原子である）等であるがこれに限定されないマンガンニオブエート等、及びその混合物を含むがこれに限定されない。現在好ましいヘテロポリ錯体アニオンはホスホモリブデートである。

30

【0030】

構造的に特徴づけられているヘテロポリ錯アニオンは、ヘテロ原子[X]、遷移金属原子[M]化学両論、及びヘテロ原子の配位数（すなわち、Mが錯体のヘテロ原子に付着している点の数）に応じて、広い群に分けることができる。ヘテロポリ錯アニオンは、中心原子の数と、周辺のもリブデン又は他のそのような原子との比に従って分類できる。例えば、既知のモリブデートのヘテロポリ錯アニオンの異なる型は、1以上の中心原子と共に以下のX:M比を示す：X:M=1:12、1:11、1:10、1:9、1:6、2:10、2:17、2:5、4:12、1m:6m（mは不明）及び1:1ヘテロポリ錯アニオン。既知のタングステートは、2:18、2:17及び2:4:18に加えて上記の全てを含む。

40

【0031】

50

そのような錯体は、溶液の全重量に基づいて、約 0.02～約 0.3 重量%、好ましくは約 0.05～約 0.2 重量%の量で存在し得る。

【0032】

本発明は、以下の非制限的な腐食試験によりさらに説明される。

【0033】

腐食試験（実施例 1、参考例 1～3 及び比較例 1～2）

腐食試験を、緩衝液の存在下及び非存在下で、腐食阻害剤として Li_2MoO_4 を含む塩化リチウム溶液を用いて、炭素鋼片で実施した。腐食試験はまた、緩衝液の存在下及び非存在下で、HEDP（市販で入手可能）を含む塩化リチウム溶液、及び、 Li_2MoO_4 を含む塩化溶液で実施した。試験により、一般に、塩化リチウム又はモリブデン酸リチウム溶液含有塩化リチウムの存在下で観察されたものよりも、HEDP 又は緩衝液と HEDP の組合せの方が腐食速度は低かった。これらの添加剤は、食塩水溶液の腐食攻撃に対して、金属にさらなる保護を提供する。結果を以下の表 1 及び 2 に示す。

【0034】

【表 1】

25重量%のLiCl溶液中の炭素鋼の腐食速度
(110°F、曝気、大気圧)

	添加剤	腐食速度 (1年あたりのミル)
比較例1	なし	10.6
比較例2	Li_2MoO_4 (250 ppm)	5.2
参考例1	HEDP (100 ppm)	0.6
参考例2	HEDP (100 ppm) 及び緩衝液**	0.65
参考例3	HEDP (50 ppm) + Li_2MoO_4 (295 ppm) + 緩衝液**	3.0

* = 30 日間

**= B = 0.2 %

【0035】

【表 2】

25重量%のLiCl溶液中の炭素鋼の腐食速度
(110°F、曝気、大気圧)

	添加剤	腐食速度 (1年あたりのミル)
比較例1	なし	10.6
比較例2	Li_2MoO_4 (250 ppm)	5.2
実施例1	PBTC (200 ppm) 及び緩衝液**	2.6

* = 30 日間

**= B = 0.2 %

【0036】

本発明の多くの変形及び他の実施形態が、前記に提示した教示の利点を得れば、本発明が属する分野の専門家には想定されるだろう。それ故、開示した特定の実施形態に限定されず、変形及び他の実施形態は、添付の特許請求の範囲内に含まれると捉えられることが理解される。専門用語が本明細書で使用されるが、それらは単に一般的及び説明の意味で使用され、限定の目的ではない。

フロントページの続き

審査官 小川 慶子

- (56)参考文献 特開昭52-156191 (JP, A)
特開平10-237679 (JP, A)
特開昭63-259086 (JP, A)
特開平1-196463 (JP, A)
特開昭62-129127 (JP, A)
特開平11-106750 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/26-53/28,
C23F 11/16