

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年2月7日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/10318 A1

- (51) 国際特許分類: C10L 3/00, (72) 発明者; および  
C07C 7/20, 9/04, C08F 20/56 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 遠山昌之  
(TOYAMA, Masayuki) [JP/JP]. 瀬谷昌明 (SEYA, Masaaki) [JP/JP]; 〒230-0053 神奈川県横浜市鶴見区  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06458 大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社 化成品開発  
(22) 国際出願日: 2001年7月26日 (26.07.2001) 研究所内 Kanagawa (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒  
(26) 国際公開の言語: 日本語 105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37  
森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).  
(30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): AL, CA, JP, LT, LV, MK, RO, SI, US.  
特願2000-228430 2000年7月28日 (28.07.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
特願2001-139989 2001年5月10日 (10.05.2001) JP DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱 添付公開書類:  
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) — 国際調査報告書  
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号  
Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: GAS HYDRATE FORMATION INHIBITOR AND METHOD FOR INHIBITING GAS HYDRATE FORMATION WITH THE SAME

(54) 発明の名称: ガスハイドレートの生成制御剤およびそれを用いたガスハイドレートの生成制御方法

(57) Abstract: A gas hydrate formation inhibitor consisting of an amphiphilic polymer (such as N-isopropylmethacrylamide (co)polymer) which bears nonionic groups (such as hydroxyl groups) at the polymerization-initiation and -termination ends and has a weight-average molecular weight of 500 to 10,000; and a method for inhibiting gas hydrate formation by adding the gas hydrate formation inhibitor to a system wherein a gas hydrate is to be formed. According to this invention, the formation of gas hydrates can be inhibited, and gas hydrates can be stabilized from the viewpoints of theories of chemical equilibrium and rate process.

(57) 要約:

両親媒性ポリマー（例えば、N-イソプロピルメタクリルアミドを（共）重合して得られたもの）からなり、該ポリマーの重合開始末端および重合終了末端が非イオン性（例えば、水酸基）であり、かつ重量平均分子量が500～10,000の範囲内にあるガスハイドレートの生成制御剤、および、このガスハイドレートの生成制御剤をガスハイドレートが生成可能な系に添加することを含むガスハイドレートの生成制御方法。

ガスハイドレートの生成を阻害することができ、かつ、ガスハイドレートを平衡論的および速度論的に安定化させることができる。

WO 02/10318 A1



---

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## ガスハイドレートの生成制御剤およびそれを用いたガスハイドレートの生成制御方法

### 技術分野

本発明は、メタンハイドレート等のガスハイドレートの生成制御剤およびガスハイドレートの生成制御方法に関する。

### 背景技術

メタン、エタン等の炭化水素や炭酸ガス等の種々の気体分子が溶解した水性媒体を特定の温度と圧力下におくことによって、溶解している気体分子を水分子が取り囲んだ氷状の結晶、すなわち、ガスハイドレートが生成することが知られている。このガスハイドレートは、しばしば、原油や天然ガスの採掘もしくは輸送中に生成し、パイプラインの閉塞等を引き起こすため、安全かつ連続的に操業する上で大きな障害となっている。

一方、ガスハイドレートは、高圧低温条件下で天然に存在していることが知られている。例えば、シベリアやアラスカ等の寒冷地の永久凍土下あるいは数百メートルより深い海底に、広範囲にわたって膨大なメタンのガスハイドレート（以下、メタンハイドレートという）が埋蔵されていることが調査によって確認されている。近年、環境汚染原因である二酸化炭素や窒素やイオウの酸化物の排出量が少ないエネルギー源として、メタンハイドレートが注目され、天然のメタンハイドレートを安定な状態で安全に取り出す方法が望まれている。

また、燃料用ガス、特にメタンガスの輸送、貯蔵には通常LNG

(液化天然ガス) とする手法が用いられるが、LNG基地およびLNG輸送タンカー等は建設、建造コストが膨大なものとなるため、通常はかなり埋蔵量が多いガス田に対して長期間の償却期間を見込んで計画が立てられる。したがって、小規模なガス田にはLNGは適しておらず、小規模ガス田の開発の障害ともなっている。このような小規模ガス田の場合、ガスハイドレートを天然ガスの輸送、貯蔵に利用することにより、LNGと比較してコスト的に有利となると考えられており、添加剤等を利用してガスハイドレートをより温和な条件で貯蔵安定化できればさらにコストを低減できることになる。

以上のように、パイプラインを用いて水を含んだメタン等の掘削ガスを輸送する場合にはガスハイドレートの生成阻害および生成遅延が望まれ、取り出したガスハイドレートを運搬、貯蔵する場合には生成促進および安定化が望まれ、ガスハイドレートを海底や地底等から取り出す場合にはガスハイドレートの分解促進および／または生成阻害が望まれ、そしてメタン等のガスの貯蔵手段としてガスハイドレートを利用する場合には安定化および分解遅延が望まれる等のように、ガスハイドレートの生成制御剤には次のような一見相反する性能を両立させることが要求される。

(1) ガスハイドレートの生成を阻害する(平衡論的生成阻害)、あるいは生成速度を遅くする(速度論的生成阻害、生成遅延)。

(2) ガスハイドレートの生成を促進する(平衡論的安定化、速度論的生成促進)、あるいは生成したガスハイドレートの分解速度を遅くする(速度論的安定化、分解遅延)。

国際特許出願公開WO 98/53007号公報にはガスハイドレートの生成・成長、および／もしくはガスハイドレート生成初期の不安定な核構造の集合を阻害する働きを有する各種の添加剤および

生成したガスハイドレートの安定化剤について述べられており、N-アルキル(メタ)アクリルアミド系モノマーおよびN,N-ジアアルキル(メタ)アクリルアミド系モノマーを主成分としてなるポリマーであって、平均分子量が400から7000の範囲内にあり、蒸留水中1質量%の濃度でCloud Pointが50℃以上であるポリマーが、ガスハイドレートの生成の制御に有効であると記載されている。具体的には、アクリロイルピロリジンのホモポリマー、アクリロイルピペリジンのホモポリマー、イソプロピルアクリルアミドと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネートの共重合体等である。しかしながら、この分子量範囲のポリマーはオリゴマー領域に近いとため、ポリマーの末端の性質がポリマー分子全体の性質に大きな影響を及ぼすにも関わらず制御はされていない。

国際特許出願公開WO97/07320号公報には、特定構造の両親媒性ポリマーが高いハイドレートインヒビター(ハイドレート生成阻害)効果を示すことが記載されている。しかしながら、同公報にはポリマーの末端基の性質やポリマーの製造方法に関しては全く記載されていない。

国際特許出願公開WO96/41786号公報には、N-イソプロピルメタクリルアミドおよびN-メチル-N-ビニルアセトアミドを、非イオン性の開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを用い、ベンゼン中で共重合させた両親媒性ポリマーをガスハイドレートインヒビターとして使用する方法が記載されている。しかしながら、この両親媒性ポリマーは、重量平均分子量が高いので、末端が非イオン性であってもその影響はほとんどない。

他方、メタンガスを例としてガスハイドレートの生成促進効果を持つ添加剤の例としては特開平4-316795号公報、特開平6-17089号公報、特開平6-25021号公報、特開平9-4

9600号公報に記載されている脂肪族アミン類、アルコール基等を有する環状化合物、テトラヒドロフラン等が挙げられる。しかしながら、これらの添加剤は、いずれも低分子量化合物であるため、ハイドレートを分解させてガスを得る際にその蒸気圧の関係等から完全に添加物を分離することが困難となる。また、そのハイドレート安定化効果も満足できるものではない。

さらに、特開平10-216505号公報にはシリコーン樹脂を含有する界面活性剤を用いたハイドレート生成時の添加剤について記載されているけれども、これはシリコーン樹脂含有界面活性剤によりハイドレートを生成させる系の水の表面張力を下げることによってガス分子と水との接触を容易にする手法に関するものであり、いわゆるガスハイドレート構造そのものの生成促進、安定化の効果を与えるものではない。

また、特開平10-338715号公報の実施例には、重合開始剤として非イオン性の2, 2'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(和光純薬工業社製: V-40)を用いて製造された分子量が5000のポリアクリロイルピロリジンが記載されている。そして、同公報には、このような重合体の用途の一例としてガスハイドレートインヒビターが挙げられている。しかしながら、この実施例は単に重合体を製造したことを示すものであって、得られた重合体のガスハイドレートインヒビターとしての性能を確認したものではない。また、この先行文献では使用できる重合開始剤としてイオン性および非イオン性の両方のものが数多く例示されており、実施例で使用しているV-40はそのうちの1つに過ぎず、イオン性の重合開始剤の使用をも認めるものである。従って、特開平10-338715号公報には、両親媒性ポリマーからなり、該ポリマーの重合開始末端および重合終了末端が非イオン性であり、か

つ、重量平均分子量が500～10,000の範囲内にあるガスハイドレートの生成制御剤が開示されているとは言えない。

#### 発明の開示

本発明の目的は、ガスハイドレートの生成を阻害する働きと、ガスハイドレートを平衡論的および速度論的に安定化させる働きを併せ持つガスハイドレートの生成制御剤、およびガスハイドレートの生成制御方法を提供することにある。

本発明者らは、両親媒性ポリマーであって、特定の重量平均分子量を有しており、かつ、該ポリマーの重合末端が特定の性質を有するものが、ガスハイドレートの生成制御剤として非常に優れていることを見出し、本発明に到達したものである。

したがって、本発明は、両親媒性ポリマーからなり、該ポリマーの重合開始末端および重合終了末端が非イオン性であり、かつ、重量平均分子量が500～10,000の範囲内にある、ガスハイドレートの生成制御剤を提供する。このような両親媒性ポリマーは、両親媒性モノマーを（共）重合して得られたものが好適である。

また、本発明は、上記したガスハイドレートの生成制御剤を、ガスハイドレートが生成可能な系に添加することを含むガスハイドレートの生成制御方法を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例で用いた、ガスハイドレートの生成制御剤の性能を評価するための装置の概略構成図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられる両親媒性ポリマーは、重合開始末端および重

合終了末端が非イオン性であり、かつ、重量平均分子量が500～10,000の範囲内にあるものである。ここで、両親媒性ポリマーとは、疎水基と親水基を併せ持つ重合体の総称であり、例えば、両親媒性モノマーの単独重合、両親媒性モノマーとその他の共重合可能な親水性モノマーや疎水性モノマーの共重合、あるいは親水性モノマーと疎水性モノマーとの共重合等により得られる。両親媒性ポリマーの好ましい製造方法としては、両親媒性モノマーを（共）重合する方法、すなわち両親媒性モノマーを単独重合させたホモポリマーを得る方法や、他の共重合可能な親水性モノマーや疎水性モノマーと両親媒性モノマーとの共重合ポリマーを得る方法が好ましい。そのような共重合ポリマーの場合、ポリマー中に占める両親媒性モノマー成分の割合は10～99モル%であるのが好ましく、50～90モル%であるのが特に好ましい。

ここで、両親媒性モノマーは、親水基と疎水基の両方を有し、かつ、重合可能な基を持つものである。例えば、「水にも、水と混和しない溶媒（一般的には非水性溶媒と呼ばれる）にも可溶であるモノマー」であって、重合性を有するものである。ただし、本発明においては、モノマーとしては明確な両親媒性を示さなくとも、ポリマーとなった時に両親媒性を示すものも便宜上両親媒性モノマーであるものとする。

両親媒性モノマーとしては、例えば、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-シクロプロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-エチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-（メタ）アクリロイルピロリジン、N

ー（メタ）アクリロイルピペリジン、N-2-エトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-3-メトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-エトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-イソプロポキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-（2-メトキシエトキシ）プロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-（2-メトキシエトキシ）プロピル（メタ）アクリルアミド、N-テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリルアミド、N-1-メチル-2-メトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-1-メトキシメチルプロピル（メタ）アクリルアミド、N-（2, 2-ジメトキシエチル）-N-（メタ）アクリルアミド、N-（1, 3-ジオキソラン-2-イルメチル）-N-（メタ）アクリルアミド、N-2-メトキシエチル-N-（メタ）アクリルアミド、N-2-メトキシエチル-N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-2-メトキシエチル-N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジ（2-メトキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-イソプロペニルピロリドン、N-イソプロペニルカプロラクタム等が挙げられる。

これらの中でも、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-シクロプロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-エチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-（メタ）アクリロイルピロリジン、N-（メタ）アクリロイルピペリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムが好ましく、特にイソプロピルメタクリルアミドが好ましい。

また、親水性モノマーは、水との相互作用が大きく、親和性が大

きい性質を持ち、かつ、重合可能な基を有するものであり、典型的には重合性の水溶性モノマーである。

親水性モノマーとしては、例えば、N-(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルメチルホモピペラジン、N-(メタ)アクリロイルメチルピペラジン、N-2-ヒドロキシエチル-N-(メタ)アクリルアミド、N-3-ヒドロキプロピル(メタ)アクリルアミド、N-2-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-3-モルホリノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-2-メトキシエチル-N-メチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸およびその塩類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブタンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミドプロピル(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニル-N-n-プロピルプロピオンアミド、N-ビニル-N-メチルプロピオンアミド、N-ビニル-N-i-プロピルプロピオンアミド、N-ビニルプロピオンアミド、ビニルブチレート、N-アリルアミド、マレイン酸、ビニルイミダゾール、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート

メチルクロライド塩、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ベンジルクロライド塩、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩類、（メタ）アクリルアミドメタンズルホン酸およびその塩類、（メタ）アクリルアミドエタンズルホン酸およびその塩類、2-（メタ）アクリルアミド-n-ブタンズルホン酸およびその塩類、グリコシルオキシエチルアクリレート、グリコシルオキシエチルメタクリレート、グリコシルオキシエチル- $\alpha$ -エチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- $\beta$ -メチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- $\beta$ -エチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- $\beta$ ,  $\beta$ -ジエチルアクリレート、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。

これらのモノマーのなかでも、N-（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、N-2-メトキシエチル-N-メチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸およびその塩類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、プロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が好ましい。

疎水性モノマーとしては、例えば、アルキル（メタ）アクリレート類、アルキル（メタ）アクリルアミド類、複素環（メタ）アクリレート類、複素環（メタ）アクリルアミド類、ベンゼン環に置換基として低級アルキル基もしくはハロゲン原子を有していてもよいビニルベンゼン類等が挙げられる。特に、アルキル（メタ）アクリレ

ート類、アルキル（メタ）アクリルアミド類、複素環（メタ）アクリレート類、複素環（メタ）アクリルアミド類に由来する単量体単位を部分的に含むポリマーは、水中でのガス分子との分子間力による相互作用の面からガスハイドレートの生成制御剤として好ましい。

両親媒性ポリマーの製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、両親媒性モノマー単独、または両親媒性モノマーと親水性モノマー等の他のモノマーを原料として、水溶液重合、有機溶媒を用いた溶液重合、バルク重合、沈澱析出重合、乳化重合、逆相乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合、逆相懸濁重合等により重合する方法が挙げられる。これらの中でも、水溶液重合、有機溶媒を用いた溶液重合、バルク重合、沈澱析出重合、乳化重合、ソープフリー重合が特に好ましい。

ガスハイドレートの生成を制御する場合には、疎水性であるガス分子と水分子との間の相互作用の制御が重要である。このためには、親水性ポリマーと両親媒性ポリマーのブロック共重合ポリマーよりもランダム共重合ポリマーとしての方が、ガス分子と水分子間の相互作用をより適当にコントロールすることができると考えられる。したがって、親水性と疎水性のバランスのコントロールという意味では、親水性モノマーと両親媒性モノマーの共重合体の方が好ましい。

重合に使用する溶媒は、重合方法により適宜選択されるが、一般には、水、アルコール類、酢酸エステル類、エーテル類等であってよい。なお、重合の際の連鎖移動により溶媒由来の末端基がポリマーに導入されることがあるので、イオン性の末端基がポリマーに導入されないような溶媒が好ましい。しかし、イオン性の溶媒を使用して製造され、イオン性の末端基が導入されたポリマーであっても

、末端のイオン性基を非イオン化することにより、本発明のガスハイドレートの生成制御剤として用いることができる。

重合開始剤は、重合開始時に重合開始ラジカルとなり、モノマーと反応することによって重合を進行させるので、ポリマーの重合開始末端に重合開始剤由来の構造が導入される。また、重合に連鎖移動剤を使用した場合にも、重合末端に連鎖移動剤由来の構造が含まれる。

本発明のガスハイドレートの生成制御剤として用いられるポリマーは、その末端がイオン性を持たないものであるので、例えば、重合開始剤や連鎖移動剤としてイオン性を持たないものを使用して重合することにより製造することができる。この方法は、製造コストが低く、簡便であることから好ましい。このようなポリマーは、また、イオン性の重合開始剤を使用して重合した後に末端を非イオン化する方法等によっても製造することができる。

イオン性を持たない重合開始剤としては、例えば、過酸化物、有機過酸、無機過酸、カウンターイオンを持たない非塩類の水溶性アゾビス系化合物もしくは非水溶性ないしは難水溶性のアゾビス系化合物、あるいは過酸化物と還元剤を組み合わせたレドックス系のもの等を挙げるることができる。

非イオン性の重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二水和物、2, 2'-アゾビス

{ 2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)二水和物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオンニトリル]、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)、イゾブチルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、サクシニックパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘ

キシルー 1 - メチルエチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、  
t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチル  
パーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、m - トルイルベンゾイ  
ルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルパーオ  
キシイソブチレート、ジ - t - ブチルパーオキシ - 2 - メチルシク  
ロヘキサン、1, 1 - ビス (t - ヘキシルパーオキシ) - 3, 5,  
5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス (t - ヘキシルパー  
オキシ) シクロヘキサン、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ)  
- 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン、過酸化水素等が挙げら  
れる。なかでも過酸化水素が好ましい。

一方、イオン性を有する重合開始剤としては、例えば、水溶性ア  
ゾビス系化合物開始剤等が挙げられる。水溶性アゾビス系化合物開  
始剤は、水に可溶とするためにカウンターイオンを持つ塩の形であ  
る場合が多い。このような重合開始剤を使用して重合したポリマー  
は、重合開始末端にこの重合開始剤に由来する構造を有することか  
ら水中で塩となり、イオン性を有する。しかし、このようなポリマー  
であっても、末端のイオン性基を非イオン化する処理を施すこと  
により、本発明のガスハイドレートの生成制御剤として用いること  
ができる。

また、重合において連鎖移動剤の使用は必須ではないが、付加的  
に連鎖移動剤を使用してもよい。ただし、この場合も連鎖移動剤由  
来の構造がポリマー末端となるので、非イオン性のものが好ましい  
。しかし、イオン性の連鎖移動剤を使用して製造されたポリマーで  
あっても、末端のイオン性基を非イオン化する処理を施すことによ  
り、本発明のガスハイドレートの生成制御剤として用いることがで  
きる。

非イオン性の連鎖移動剤としては、例えば、n - ブチルメルカプ

タン、*n*-オクチルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジアセチルスルフィド、エチルチオグリコレート、2-メルカプトエタノール、1, 3-メルカプトプロパノール、3-メルカプトプロパン-1, 2-ジオール、1, 4-メルカプトブタノール、チオグリセリン、ジエタノールスルフィド、チオジグリコール、エチルチオエタノール、チオ尿素、アリルアルコール等が挙げられる。中でも、アルキルメルカプタン類、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジアセチルスルフィド、エチルチオグリコレート、2-メルカプトエタノール、1, 3-メルカプトプロパノール、3-メルカプトプロパン-1, 2-ジオールが好ましい。これらの中でも、2-メルカプトエタノール、1, 3-メルカプトプロパノール、3-メルカプトプロパン-1, 2-ジオール等の水酸基を有するメルカプタン類は、得られるポリマーのガスハイドレート生成制御性能が高くなるので好ましい。

末端が非イオン性のポリマーがガスハイドレートの生成制御剤として好ましい理由として次のことが推定される。すなわち、ポリマー末端が水中のイオン性化合物と結合したり、水分子を強く引きつけ過ぎることがないため、水中においてガスとポリマーとの適度な相互作用が得られ、ガスハイドレート生成制御能力が向上するのであると思われる。

また、水酸基を有するメルカプタン類を使用して得られるポリマーのガスハイドレート生成制御能が高い理由としては、ポリマーの重合開始末端および／または重合終了末端が水酸基となるので、ガスやハイドレートとポリマーとの相互作用が更に適度なものになるためであると思われる。

本発明に用いられるポリマーの重量平均分子量は、比較的小さく、500～10,000の範囲である。重量平均分子量が小さいほど水中でのポリマー分子の運動性が高くなることから、ガスハイドレートに対する生成制御能が高くなり、大きいほどポリマー中の生成制御能を示す部位の割合が高くなる。

ポリマーの重量平均分子量が大きい場合ポリマー末端の非イオン性の影響は少ないが、重量平均分子量が10,000以下のポリマーの場合にはその影響は無視できない。例えば、分子量が100のモノマーを単独重合して得られた分子量が10,000以下のポリマーを例にとると、そのポリマーは100量体以下であり、重合開始末端の割合は1%以上となり、その影響は大きなものである。

重量平均分子量が500～10,000の範囲のポリマーを得る方法としては、例えば、開始剤を多量に使用する方法、連鎖移動剤を多量に使用する方法、開始剤と連鎖移動剤を併用する方法、重合時のモノマー濃度を下げて重合する方法、高温で重合する方法、加圧状態で溶媒の沸点以上で重合する方法等が挙げられる。中でも、開始剤を多量に使用する方法、連鎖移動剤を多量に使用する方法、開始剤と連鎖移動剤を併用する方法が、設備および費用の面で好ましい。

それらの中でも過酸化水素を用いる製造方法が、設備および費用の面並びに得られるポリマーのガスハイドレートの生成制御剤としての性能が高いという点で特に優れている。過酸化水素は、重合開始剤および連鎖移動剤として働くと考えられる。この際、ポリマー末端には過酸化水素由来の水酸基や、溶媒への連鎖移動により溶媒由来の末端基が主に導入され、非イオン性の末端を持つポリマーが得られる。

過酸化水素を用いて重合する方法としては、例えば、両親媒性モ

ノマーあるいはそれと共重合可能な親水性モノマーや疎水性モノマーを、過酸化水素水とともに重合溶媒中に添加しながら重合する方法が挙げられる。この方法は、低分子量の重合体が収率良く得られるという点で好ましい。この方法における重合溶媒としては、アルコール類が好ましく、なかでも多官能アルコールが好ましく、特にエチレングリコールが好ましい。

また、過酸化水素の分解を促進するために、例えば、鉄、銅、コバルト、マンガン、亜硫酸塩、アミン類等の分解促進剤を加えてもよい。なかでも、鉄、銅、コバルト、マンガンが好ましい。連鎖移動等によりポリマー末端にイオン性基が生じる化合物の使用は好ましくない。しかし、ポリマー末端にイオン性基をもつポリマーであっても、末端のイオン性基を非イオン化することにより、本発明のガスハイドレートの生成制御剤として用いることができる。

過酸化水素を用いることによりガスハイドレートの生成制御剤としての性能が上がる原因は不明であるが、末端に水酸基が存在することが、ガスハイドレートの生成制御に良好に作用していると推測される。

本発明で用いられるポリマーの重量平均分子量は、例えば、「Mori et al, Anal. Chem., 55, 2414-2416 (1983)」等に記載の公知の手法で求めることができる。

本発明のガスハイドレートの生成制御方法は、前述した本発明のガスハイドレートの生成制御剤を、ガスハイドレートが生成可能な系に添加するものである。ガスハイドレートの生成制御剤としては、その他の生成制御剤を併用してもよい。併用できる生成制御剤としては、例えば、親水性ポリマー、エチレングリコール、トリエチレングリコール、メタノール、エタノール、アセトン等が挙げられるが、エチレングリコール、親水性ポリマーが好ましい。その他の

生成制御剤を併用する場合、本発明のガスハイドレートの生成制御剤、すなわち、ポリマーの重合開始末端および重合終了末端を含むポリマーの末端が非イオン性であり、かつ、重量平均分子量が500～10,000の範囲内である両親媒性ポリマーの割合は、生成制御剤中に通常1～80質量%であってよく、好ましくは20～60質量%、特に好ましくは30～60質量%である。

ここで、「ガスハイドレートが生成可能な系」とは、例えば、J. Long, A. Lederhos, A. Sum, R. Christiansen, E.D. Sloan; Pre p. 73rd Ann. GPA Conv., 1994, 1～9 ページに記載されているような、ガスハイドレートを形成する物質が水性溶媒に溶解した系等を意味する。このような系は、特定の圧力、温度の条件下で、ガスハイドレートが結晶物として析出する。

ガスハイドレートを形成する物質としては、二酸化炭素、窒素、酸素、硫化水素、アルゴン、キセノン、メタン、エタン、プロパン等の気体やテトラヒドロフラン等の液体が挙げられる。

また、ガスハイドレートが生成可能な系としては、例えば、天然ガス井や油井において、水や海水等の水性溶媒にエタンやプロパン等の気体が溶解した水相が、液化ガスや原油等の油相中に懸濁、分散した状態で存在する系や、該水相中に天然ガス等の気相が存在する系等が挙げられる。

ガスハイドレートが生成可能な系に本発明のガスハイドレート生成制御剤を添加する方法としては、特に限定されるものではないが、水および／または水と混和性の溶媒に溶解した後に添加する方法が好ましい。水と混和性の溶媒とは、水と任意の割合で混合する溶媒をいい、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、エチレングリコールが挙げられる。

ガスハイドレートの生成制御剤を添加する量は、ガスハイドレー

トが生成可能な系に含まれる自由水100質量部に対して0.01質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。一方、その上限値は100質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましい。ガスハイドレートの生成制御剤を添加する量が多いほどガスハイドレートの安定化効果が向上し、少ないほど系の粘度が低くなり、流動性が向上する。

本発明のガスハイドレートの生成制御剤を使用する際には、例えば、防錆剤、潤滑剤、分散剤、スケール付着防止剤、腐食防止剤等の種々の添加剤を併用してもよい。

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

#### ポリマー分子量測定装置

ポリマーの分子量を以下の装置および測定条件で測定した。

装置：東ソー社製 8010システム (RI検出器)

カラム：Shodex GPC KD-806M(8×300mm)

Ultrahydrogel 120 6 μ(8×300mm)

カラム温度：40℃ (恒温槽)

移動相：ジメチルホルムアミド 0.01M臭化リチウム

流速：0.8ml/分

分子量換算用標準ポリマー：標準ポリエチレングリコール

サンプル濃度：0.1質量% (DMF/LiBr溶液)

#### ハイドレート生成制御剤の評価装置

ガスハイドレートの生成制御剤のガスハイドレート生成阻害性能の指標となるガスハイドレートの生成温度、およびガスハイドレート安定化性能の指標となるガスハイドレートの分解終了温度を、図1に示した装置を使用して測定した。

この装置において、反応高圧セル4は内容量100mlで、20

MP a までの常用耐圧設計となっている。このセルには、ガス導入ライン1、液導入ライン2、パージライン3、セル内温度計5、セル内圧力計6および反応セル内攪拌機7が備えられている。セル全体は恒温槽8の内部に収められており、セル内温度は恒温槽8の温度により調節できる。反応高圧セル4には、直径3 cmの内部観測用窓（図示せず）を3カ所に設けてあり、セル内部の様子が観察できるようになっている。

#### 生成阻害性能の評価方法

ガスハイドレート生成阻害性能を、次のように評価した。すなわち、図1に示す装置の液導入ライン2より評価対象であるガスハイドレートの生成制御剤の0.5質量%水溶液を導入し、ガス導入ライン1よりメタンガスを導入してセル内部の圧力を10 MP aとし、セル内温度をその圧力におけるメタンハイドレートの生成平衡温度よりも明らかに高い温度である20℃に設定した。その後、セル内部を攪拌しつつ、-4℃/時で徐々にセル内温度を降下させると、ある温度においてセル内部にメタンハイドレートが生成する様子が観察される。メタンハイドレートの生成によりセル内圧力は低下し、同時にガスハイドレートの生成は発熱反応であるため、セル内温度はわずかに上昇する。この圧力が大きく低下し始める時のセル内温度、すなわち、メタンハイドレートの生成温度が低いほど、ガスハイドレート生成阻害性能が大きいと評価した。

#### 平衡論的安定化性能の評価方法

平衡論的安定化性能は、次のように評価した。すなわち、前述した性能の評価でメタンハイドレートの生成温度を測定した後、そのメタンハイドレートの生成開始温度よりも2℃だけ恒温槽温度を下げ、セル内圧力とセル内温度が一定となるまで放置する。その後、セル内温度を4℃/時で上昇させると、徐々にセル内のメタンハイ

ドレートが分解を始め、最終的に完全に水とメタンガスに分離する。この時のセル内温度、すなわち、メタンハイドレートの分解終了温度が高いほど、ガスハイドレートに対する平衡論的安定化性能が大きいと評価した。

#### 速度論的安定化性能の評価方法

速度論的にガスハイドレートの分解速度を減少させてガスハイドレートの分解を遅延させる速度論的安定化性能を次のように評価した。すなわち、前述の生成阻害性能の評価でメタンハイドレートの生成温度を測定したのと同様の手順でメタンハイドレートを生成させた後、恒温槽温度を2℃とし、セル内圧力とセル内温度が一定となるまで放置する。その後、セル内のメタンガスを排出してセル内圧力を2 MP aとする。この条件でセルを密閉し、セル内圧力が一定となるまでの時間を測定した。この時間（以下、「速度論的分解遅延時間」という）が長いほど、メタンハイドレートの分解における速度論的安定化性能が大きいと評価した。

#### 実施例 1

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、熱電対をセットした300 mlのセパラブルフラスコに、1, 4-ジオキササン120 g、両親媒性モノマーとしてN-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）60 gを入れ、モノマーを溶解した後、200 ml/分の流速で窒素バブリングを30分間行って溶存酸素を除去した。その後、フラスコ内の温度を80℃まで上げ、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業社製：V-60）3 gを20 gの1, 4-ジオキササンに溶解した液を添加し、重合を開始させた。100 ml/分の流速の窒素流通下に攪拌をしながら重合を行い、80℃で6時間反応を継続させた。放冷後、テトラヒドロフラン150 gを添加して重合液を希釈した後、3 Lのn-ヘキ

サンに攪拌しながら滴下した。得られたポリマーを濾別した後、60℃の減圧乾燥機を用いて一晩減圧乾燥し、40gの白色粉末状のN-イソプロピルメタクリルアミドポリマーを得た。このポリマーの重量平均分子量は、標準ポリエチレングリコール換算で4,800であった。

このようにして得られたN-イソプロピルメタクリルアミドポリマーからなるガスハイドレート生成制御剤を固形分として0.5質量%の濃度となるように蒸留水で希釈し、ガスハイドレート生成制御能を測定した結果、ガスハイドレート生成温度は4℃、ガスハイドレート分解終了温度は22℃、速度論的分解遅延時間は530分であった。

#### 実施例2～5

実施例1と同様の操作により重合およびガスハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、連鎖移動剤種、重量平均分子量、ガスハイドレート生成温度、ガスハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間をまとめて表1に示す。

表 1

	モノマー種 (組成比)	開始剤	連鎖 移動剤	重量平均 分子量	ハイドレート 生成温度 (°C)	ハイドレート 分解終了温度 (°C)	速度論的 分解遅延時間 (分)
実施例 1	IPMA(100)	V-60	—	4,800	4.0	22.0	530
実施例 2	IPMA(100)	V-59	nBM	2,400	4.0	23.0	540
実施例 3	IPMA(100)	V-59	MEt	2,300	3.5	24.9	600
実施例 4	DEAA(100)	V-60	MEt	4,000	4.0	20.0	500
実施例 5	VCap(100)	V-60	MEt	2,800	5.0	18.0	420

組成比はモル比である

略号の説明

I P M A : N-イソプロピルメタクリルアミド

D E A A : N, N-ジエチルアクリルアミド

V C a p : N-ビニルカプロラクタム

V-60 : 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

V-59 : 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)

n B M : n-ブチルメルカプタン

M E t : 2-メルカプトエタノール

## 実施例 6

攪拌装置、窒素導入管、熱電対をセットした、沸騰物の除去が可能な1000 mlのセパラブルフラスコに、エチレングリコール250 gを入れ、200 ml/分の流速で窒素バブリングを30分間行った後、120℃に加熱した。そこへ、両親媒性モノマーとしてN-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）120 gとメタノール200 gと30質量%過酸化水素水108.2 gの混合物を3時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、そのまま120℃で1時間重合を続け、ポリマー溶液410 gを得た。このとき、窒素流通下に攪拌し、メタノールを主成分とする沸騰物を除去しながら、重合を行った。放冷後、テトラヒドロフラン300 gを添加して重合液を希釈した後、6 Lのn-ヘキサンに攪拌しながら滴下した。得られたポリマーを濾別した後、60℃の減圧乾燥機を用いて一晩減圧乾燥し、90 gの白色粉末状のN-イソプロピルメタクリルアミドポリマーを得た。

ジメチルホルムアミド/臭化リチウム溶液を移動相としたGPCを用いて分子量を測定した結果、標準ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量が700であった。

このようにして得られたポリマーについて、実施例1と同様の操作によりガスハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、開始剤量、重量平均分子量、ガスハイドレート生成温度、ガスハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間を表2に示す。

## 実施例 7

過酸化水素の使用量を27.1 gに変更した以外は実施例6と同様にして重合を行い、N-イソプロピルメタクリルアミドポリマーを得た。得られたポリマーについて、実施例1と同様の操作により

ガスハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、開始剤量、重量平均分子量、ガスハイドレート生成温度、ガスハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間を表 2 に示す。

#### 実施例 8

N-イソプロピルメタクリルアミドとメタノールと過酸化水素水の混合物を 3 時間かけて滴下し、重合させたところを 1 時間に変更し、滴下後 1 時間重合を続けたところを 3 時間に変更した以外は実施例 6 と同様にして重合を行い、N-イソプロピルメタクリルアミドポリマーを得た。得られたポリマーについて、実施例 1 と同様の操作によりガスハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、開始剤量、重量平均分子量、ガスハイドレート生成温度、ガスハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間を表 2 に示す。

#### 実施例 9

エチレングリコール中に  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を Fe の量で 200 ppm 添加し、反応温度を 80℃ とし、メタノールを用いずに N-イソプロピルメタクリルアミドの粉末と過酸化水素を同時に 3 時間かけて添加するように変更した以外は実施例 6 と同様にして重合を行い、N-イソプロピルメタクリルアミドポリマーを得た。得られたポリマーについて、実施例 1 と同様の操作によりガスハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、開始剤量、分解促進剤種、重量平均分子量、ガスハイドレート生成温度、ガスハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間を表 2 に示す。

表 2

モノマー種 (組成比)	開始剤	開始剤量 (開始時量/ モノマー量)	分解 促進剤	重量平均 分子量	ハイドレート 生成温度 (°C)	ハイドレート 分解終了温度 (°C)	速度論的 分解遅延時間 (分)
実施例 6 IPMA(100)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.27	—	700	3.6	25.1	600
実施例 7 IPMA(100)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.068	—	1,500	3.7	25.5	620
実施例 8 IPMA(100)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.034	—	3,400	3.5	25.9	630
実施例 9 IPMA(100)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.10	FeSO <sub>4</sub>	2,200	3.6	25.8	600

組成比はモル比である

略号の説明

IPMA : N-イソプロピルメタクリルアミド

## 実施例 10

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、熱電対をセットした300mlのセパラブルフラスコに、1,4-ジオキサン120g、両親媒性モノマーとしてN-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）57g、アクリルアミド3gを入れ、モノマーを溶解した後、200ml/分の流速で窒素バブリングを30分間行って溶存酸素を除去した。その後、80℃までフラスコ内の温度を上げ、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業社製：V-60）3gを20gの1,4-ジオキサンに溶解した液を添加して重合を開始させた。100ml/分の流速の窒素流通下に攪拌をしながら重合を行い、80℃で5時間反応を継続させた。放冷後、テトラヒドロフラン150gを添加して重合液を希釈した後、3Lのn-ヘキサンに攪拌しながら滴下した。得られたポリマーを濾別した後、60℃の減圧乾燥機を用いて一晩減圧乾燥し、28gの白色粉末を得た。

ジメチルホルムアミド/臭化リチウム溶液を移動相としたGPCを用いて分子量を測定した結果、標準ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量が3,100であった。

このようにして得られたN-イソプロピルメタクリルアミド/アクリルアミド共重合体からなるハイドレート生成制御剤を固形分として0.5質量%濃度となるように蒸留水で希釈し、ガスハイドレート生成制御能を測定した結果、ガスハイドレート生成温度は5℃、ガスハイドレート分解終了温度は17.9℃、速度論的分解遅延時間は490分であった。

## 実施例 11～13

実施例10と同様の操作により重合およびガスハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、連鎖移動

剤種、重量平均分子量、ガスハイドレート生成温度、ガスハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間をまとめて表3に示す。

表 3

	モノマー種 (組成比)	開始剤	連鎖 移動剤	重量平均 分子量	ハイドレート 生成温度 (°C)	ハイドレート 分解終了温度 (°C)	速度論的 分解遅延時間 (分)
実施例10	IPMA/AAm(90/10)	V-60	—	3,100	5.0	17.9	490
実施例11	IPMA/THFMA(90/10)	V-59	nOM	7,800	5.0	18.5	405
実施例12	DEAA/AAm(70/30)	V-59	—	1,800	5.5	19.0	420
実施例13	VCap/HEMA(80/20)	V-60	nOM	5,600	5.1	17.5	400

組成比はモル比である

略号の説明

IPMA : N-イソプロピルメタクリルアミド

AAm : アクリルアミド

THFMA : テトラヒドロフルフリルメタクリレート

DEAA : N, N-ジエチルアクリルアミド

VCap : N-ビニルカプロラクタム

HEMA : ヒドロキシエチルメタクリレート

V-60 : 2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル

V-59 : 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)

nOM : n-オクチルメルカプタン

## 実施例 1 4

両親媒性モノマーをN-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）114 gおよびアクリルアミド6 gに変更した以外は、実施例8と同様にして重合およびガスハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、連鎖移動剤種、重量平均分子量、ガスハイドレート生成温度、ガスハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間を表4に示す。

表 4

	モノマー種 (組成比)	開始剤	開始剤量 (開始剤量/ モノマー量)	重量平均 分子量	ハイドレート 生成温度 (°C)	ハイドレート 分解終了温度 (°C)	速度論的 分解遅延時間 (分)
実施例14	IPMA/AAm(90/10)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.034	3,800	4.5	18.6	520

組成比はモル比である

略号の説明

I P M A : N-イソプロピルメタクリルアミド

A A m : アクリルアミド

## 実施例 15

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、熱電対をセットした1000 mlのセパラブルフラスコに、両親媒性モノマーとしてN-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）80 gを入れ、90℃まで加熱したのち、攪拌しながら、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（和光純薬工業社製：V-59）を0.24 g、2, 2'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）（和光純薬工業社製：V-40）0.12 g、2-メルカプトエタノール6 gを加え、90～100℃で4時間攪拌して重合を行った。放冷後、テトラヒドロフラン200 gを添加して重合液を希釈した後、6 Lのn-ヘキサンに攪拌しながら滴下した。得られたポリマーを濾別した後、60℃の減圧乾燥機を用いて一晩減圧乾燥し、60 gの白色粉末状のN-イソプロピルメタクリルアミドポリマーを得た。

ジメチルホルムアミド/臭化リチウム溶液を移動相としたGPCを用いて分子量を測定した結果、標準ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量が2,300であった。

このようにして得られたポリマーについて、実施例1と同様の操作によりガスハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、開始剤量、重量平均分子量、ガスハイドレート生成温度、ガスハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間を表5に示す。

表 5

	モノマー種 (組成比)	開始剤	連鎖 移動剤	重量平均 分子量	ハイドレート 生成温度 (°C)	ハイドレート 分解終了温度 (°C)	速度論的 分解遅延時間 (分)
実施例15	IPMA(100)	V-59/V-40	MEt	2,500	3.8	25.0	610

組成比はモル比である

略号の説明

IPMA : N-イソプロピルメタクリルアミド

V-59 : 2, 2' -アゾビス (2-メチルブチロニトリル)

V-40 : 2, 2' -アゾビス (シクロヘキサノー1-カルボニトリル)

MEt : 2-メルカプトエタノール

## 比較例 1

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、熱電対をセットした300mlのセパラブルフラスコに、蒸留水120g、両親媒性モノマーとしてN-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）60gを入れ、200ml/分の流速で窒素バブリングを30分間行って溶存酸素を除去した。その後、80℃までフラスコ内の温度を上げ、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミド）二塩酸塩（和光純薬工業社製：V-50）5gを20gの蒸留水に溶解した液を添加し、重合を開始させた。N-イソプロピルメタクリルアミドは水に対して80℃で10%程度しか溶解度しないが、重合が進行するにしたがってポリマーは水溶性であるため未溶解のモノマーは減る方向へ向う。一方、ポリN-イソプロピルメタクリルアミドは約42℃下限臨界共溶温度を持ち、80℃では水に不溶となる。このため、重合中の液は白濁する。100ml/分流速の窒素流通下に攪拌をしながら重合を行い、80℃で5時間反応を継続させた。放冷後、アセトン150gを添加して重合液を希釈した後、ロータリーエバポレーターで濃縮乾燥した。得られた粗ポリマーを再度300mlのアセトンに溶解した後、3Lのn-ヘキサンに攪拌しながら滴下した。得られたポリマーを濾別した後、60℃の減圧乾燥機を用いて一晩減圧乾燥し、32gの白色粉末状のN-イソプロピルメタクリルアミド/アクリルアミド共重合体を得た。この共重合体の重量平均分子量は、標準ポリエチレングリコール換算で4,000であった。

このようにして得られたN-イソプロピルメタクリルアミドポリマーからなるハイドレート生成制御剤を固形分として0.5質量%濃度となるように蒸留水で希釈し、ガスハイドレート生成制御能を測定した結果、ガスハイドレート生成温度は6℃、ガスハイドレー

ト分解終了温度は16.5℃、速度論的分解遅延時間は220分であった。

#### 比較例2～4

比較例2は実施例1と同様に、比較例3および4は比較例1と同様の操作により重合およびガスハイドレート生成制御能の評価を行った。使用したモノマー種、開始剤種、連鎖移動剤種、重量平均分子量、ガスハイドレート生成温度、ガスハイドレート分解終了温度、速度論的遅延時間をまとめて表6に示す。

表 6

モノマー種 (組成比)	開始剤	連鎖 移動剤	重量平均 分子量	ハイドレート 生成温度 (°C)	ハイドレート 分解終了温度 (°C)	速度論的 分解遅延時間 (分)
比較例 1 IPMA(100)	V-50	-	4,000	6.5	15.5	220
比較例 2 IPMA(100)	V-60	-	38,000	5.5	17.5	350
比較例 3 DEAA/AAm(70/30)	VA-044	MEt	5,800	5.5	17.0	300
比較例 4 VCap/HEMA(80/20)	VA-044	-	76,000	6.1	17.2	330

組成比はモル比である

略号の説明

IPMA : N-イソプロピルメタクリルアミド

IPAA : N-イソプロピルアクリルアミド

DEAA : N, N-ジエチルアクリルアミド

AAm : アクリルアミド

VCap : N-ビニルカプロラクタム

HEMA : ヒドロキシエチルメタクリレート

V-50 : 2, 2' -アゾビス(2-メチルプロピオンアミド) 二塩酸塩

V-60 : 2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル

VA-044 : 2, 2' -アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 二塩酸塩

MEt : 2-メルカプトエタノール

### 産業上の利用可能性

本発明のガスハイドレート生成制御剤は、ガスハイドレートが形成される条件下においては、その生成を抑制する阻害効果を持ち、逆にガスハイドレートが徐々に分解して行く条件下においては、ガスハイドレートを平衡論的および速度論的に安定化させる効果を持つものである。この2つの効果を併せ持つ本発明のガスハイドレート生成制御剤を用いることにより、効果的にガスハイドレートの生成を制御することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 両親媒性ポリマーからなり、該ポリマーの重合開始末端および重合終了末端が非イオン性であり、かつ、重量平均分子量が500～10,000の範囲内にあるガスハイドレートの生成制御剤。

2. 両親媒性ポリマーが両親媒性モノマーを（共）重合して得られたものである、請求項1に記載の制御剤。

3. 前記ポリマーの重合開始末端および重合終了末端の少なくとも一方が水酸基である、請求項1または2に記載の制御剤。

4. 前記ポリマーが重合開始剤として過酸化水素を用いて重合もしくは共重合されたものである、請求項3に記載の制御剤。

5. 前記ポリマーが水酸基を有するメルカプタン類の存在下で重合もしくは共重合されたものである、請求項1～4のいずれかに記載の制御剤。

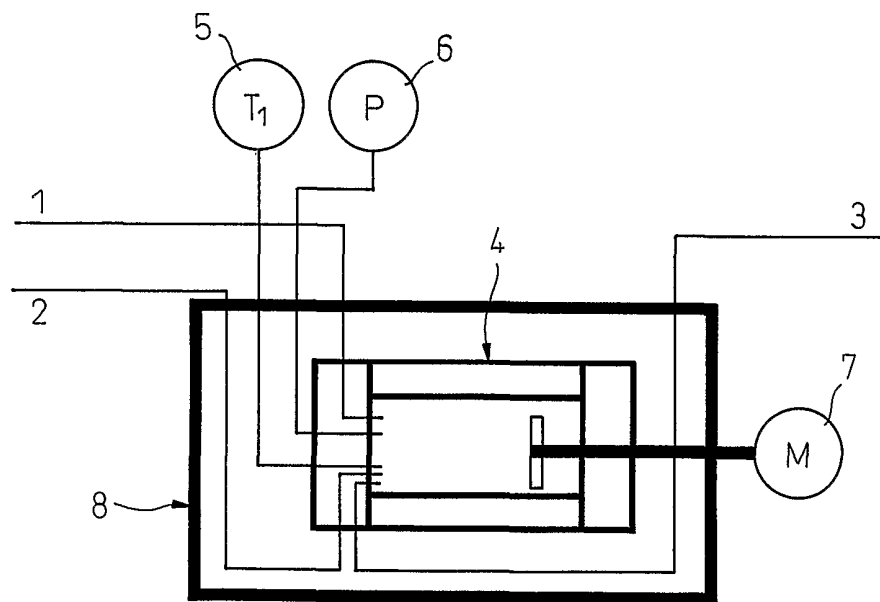
6. 前記ポリマーがN-イソプロピルメタクリルアミドを（共）重合して得られたものである、請求項2～5のいずれかに記載の制御剤。

7. 請求項1～6のいずれかに記載したガスハイドレートの生成制御剤を、ガスハイドレートが生成可能な系に添加することを含むガスハイドレートの生成制御方法。

8. ガスハイドレートの生成制御剤を水および／または水と混和性の溶媒に溶解した溶液をガスハイドレートが生成可能な系に添加する、請求項7に記載の方法。

9. ガスハイドレートの生成制御剤の添加量が、ガスハイドレートが生成可能な系に含まれる自由水100質量部に対して0.01～100質量部である、請求項7または8に記載の方法。

Fig.1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06458


A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. <sup>7</sup> C10L 3/00, C07C 7/20, C07C 9/04, C08F 20/56		
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) Int.Cl. <sup>7</sup> C10L 3/00, C07C 7/20, C07C 9/04, C08F 20/56		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X E, A	JP 2001-234182 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01), abstract; Claims; page 3, Par. No. [0014]; page 5, Par. No. [0025]; pages 6 to 8, Par. Nos. [0040] to [0054], (working examples 1 to 10) (Family: none)	1-2, 4, 6-9 3, 5
P, X P, A	JP 2001-139966 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), abstract; Claims; page 3, Par. No. [0016]; page 4, Par. No. [0021]; page 4, Par. No. [0021]; page 5, Par. Nos. [0034] to [0039], (working examples 1 to 2) (Family: none)	1-2, 6-9 3-5
P, X P, A	JP 2001-164274 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), abstract; Claims; pages 3 to 4, Par. No. [0011]; page 4, Par. No. [0013]; page 5, Par. Nos. [0027] to [0029], (working example 1) (Family: none)	1-2, 6-9 3-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date 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) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"
Date of the actual completion of the international search 30 October, 2001 (30.10.01)		Date of mailing of the international search report 06 November, 2001 (06.11.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	JP 2000-273475 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), abstract; Claims; pages 3 to 4, Par. No. [0014]; page 4, Par. No. [0016]; page 4, Par. No. [0019]; page 5, Par. Nos. [0029] to [0032], (working examples 1 to 2) (Family: none)	1-2,6-9 3-5
P,A	JP 2001-187890 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 10 July, 2001 (10.07.01), abstract; Claims (Family: none)	1-9
X A	WO 98/53007 A1 (RF-Procom), 26 November, 1998 (26.11.98), abstract; Claims; page 10, lines 26 to 27, (cited in the present application) & GB 2341188 A & NO 972355 A	1-3,5-9 4
X A	WO 97/7320 A1 (Exxon Production Research Company), 27 February, 1997 (27.02.97), abstract; Claims; page 24, lines 7 to 22; page 26, line 5 to last line (cited in the present application) & US 5900516 A	1-2,6-9 3-5
X A	WO 96/41834 A1 (Exxon Production Research Company), 27 December, 1996 (27.12.96), abstract; Claims; page 25, line 15 to page 26, line 17 & JP 11-509183 A & US 6028233 A & EP 812307 A1 & DE 19622934 A & GB 2301837 A	1-2,6-9 3-5
X A	WO 96/41786 A1 (Exxon Production Research Company), 27 December, 1996 (27.12.96), abstract; Claims; page 6, line 29 to page 7, last line; page 11, lines 1 to 23; page 12, line 11 to page 13, line 2, (cited in the present application) & JP 11-509185 A & US 6107531 A & EP 850209 A1	1-2,6-9 3-5
X A	JP 10-338715 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), abstract; Claims; page 4, Par. No. [0026]; page 3, Par. No. [0041]; page 6, Par. Nos. [0052] to [0057]; page 7, Par. No. [0067], (cited in the present application) (Family: none)	1-2,4,6-9 3,5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C10L 3/00, C07C 7/20, C07C 9/04, C08F 20/56		
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 <sup>7</sup> C10L 3/00, C07C 7/20, C07C 9/04, C08F 20/56		
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		
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)		
CAPLUS (STN)		
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 請求の範囲の番号
EX EA	JP 2001-234182 A (三菱レイヨン株式会社) 28.8月.2001(28.08.01), 要約, クレーム, 第3頁[0014], 第5頁[0025], 第6-8頁[0040]-[0054] (実施例1-10) (ファミリーなし)	1-2, 4, 6-9 3, 5
PX PA	JP 2001-139966 A (三菱レイヨン株式会社) 22.5月.2001(22.05.01), 要約, クレーム, 第3頁[0016], 第4頁[0021], 第4頁[0021], 第5頁[0034]-[0039] (実施例1-2) (ファミリーなし)	1-2, 6-9 3-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	30.10.01	国際調査報告の発送日
		06.11.01
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4V 9360
日本国特許庁 (ISA/JP)	井上 典之	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3483

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 請求の範囲の番号
PX PA	JP 2001-164274 A (三菱レイヨン株式会社) 19.6月.2001(19.06.01), 要約, クレーム, 第3-4頁[0011], 第4頁 [0013], 第5頁[0027]-[0029](実施例1) (ファミリーなし)	1-2, 6-9 3-5
PX PA	JP 2000-273475 A (三菱レイヨン株式会社) 3.10月.2000(03.10.00), 要約, クレーム, 第3-4頁[0014], 第4頁 [0016], 第4頁[0019], 第5頁[0029]-[0032](実施例1-2) (ファミリーなし)	1-2, 6-9 3-5
PA	JP 2001-187890 A (三菱レイヨン株式会社) 10.7月.2001(10.07.01), 要約, クレーム (ファミリーなし)	1-9
X A	WO 98/53007 A1 (RF-PROCOM) 26.11月.1998(26.11.98), 要約, クレーム, 第10頁第26-27行 (本願にて引用) & GB 2341188 A & NO 972355 A	1-3, 5-9 4
X A	WO 97/7320 A1 (EXXON PRODUCTION RESEARCH COMPANY) 27.2月.1997(27.02.97), 要約, クレーム, 第24頁第7-22行, 第26 頁第5-末行 (本願にて引用) & US 5900516 A	1-2, 6-9 3-5
X A	WO 96/41834 A1 (EXXON PRODUCTION RESEARCH COMPANY) 27.12月.1996(27.12.96), 要約, クレーム, 第25頁第15行-第26頁 第17行 & JP 11-509183 A & US 6028233 A & EP 812307 A1 & DE 19622934 A & GB 2301837 A	1-2, 6-9 3-5
X A	WO 96/41786 A1 (EXXON PRODUCTION RESEARCH COMPANY) 27.12月.1996(27.12.96), 要約, クレーム, 第6頁第29行-第7頁末 行, 第11頁第1-23行, 第12頁第11行-第13頁第2行 (本願にて引用) & JP 11-509185 A & US 6107531 A & EP 850209 A1	1-2, 6-9 3-5
X A	JP 10-338715 A (株式会社日本触媒) 22.12月.1998(22.12.98), 要約, クレーム, 第4頁[0026], 第3頁[0041], 第6頁[0052]-[005 7], 第7頁[0067] (本願にて引用) (ファミリーなし)	1-2, 4, 6-9 3, 5