

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局
(43) 国際公開日
2019年8月22日(22.08.2019)



(10) 国際公開番号
WO 2019/160131 A1

(51) 国際特許分類:
C23F 11/16 (2006.01) *C08L 101/08* (2006.01)
C08K 5/37 (2006.01) *C07C 321/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/005750

(22) 国際出願日: 2019年2月18日(18.02.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-026093 2018年2月16日(16.02.2018) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: ▲高 ▼山 猛(TAKAYAMA, Takeshi); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP), 殿谷 大輔(TONOYA, Masashi); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

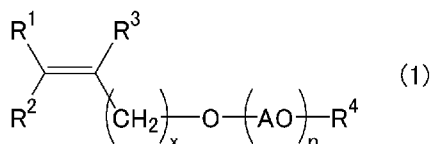
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METAL CORROSION INHIBITOR

(54) 発明の名称: 金属腐食抑制剤



(57) Abstract: The present invention provides a novel metal corrosion inhibitor including a compound having a specific structure. The present invention is a metal corrosion inhibitor characterized by including a compound (X) in which one molecule each of a mercaptocarboxylic acid (salt), acrylic acid (salt or ester), and a monomer (B) represented by formula (1) are bonded.

(57) 要約: 本発明は、特定の構造の化合物を含む新たな金属腐食抑制剤を提供する。本発明は、メルカプトカルボン酸(塩)、アクリル酸(塩又はエステル)及び下記式(1)で表される単量体(B)がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物(X)を含むことを特徴とする金属腐食抑制剤である。

WO 2019/160131 A1

明 細 書

発明の名称： 金属腐食抑制剤

技術分野

[0001] 本発明は、金属腐食抑制剤に関する。より詳しくは、ポリカルボン酸系重合体を含む組成物等に用いられる金属製容器、配管等に有用な金属腐食抑制剤に関する。

背景技術

[0002] 一般に、ポリカルボン酸を含む水溶液等は、金属製の容器や配管を腐食することが知られており、金属腐食を抑制する技術が開発されている。

例えば、特許文献1には、分子中に、硫黄原子を有する、ポリカルボン酸水溶液用の金属腐食抑制剤が開示されている。

特許文献2には、特定の構造で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構造単位 (I) 50重量%~99重量%と、一般式 (2) で表される不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) 由来の構造単位 (II) 1重量%~50重量%と、該単量体 (a) および/または該単量体 (b) と共重合可能な単量体 (c) 由来の構造単位 (III) 0重量%~49重量% (ただし、構造単位 (I)、構造単位 (II)、および構造単位 (III) の合計は100重量%である) を有する共重合体を含む共重合体組成物の保管方法であって、該共重合体組成物中の-S-S-結合を有する化合物の含有割合を0.0001重量%~0.02重量%の範囲内とする、共重合体組成物の保管方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-60932号公報

特許文献2：特開2017-165854号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のとおり、従来から種々の金属腐食抑制技術が開発されているが、特許文献1には、分子中に、硫黄原子を有する金属腐食抑制剤が開示されているものの、 $-SH$ 基、 $-S-S-$ 結合から選ばれる少なくとも1種を有するもの以外の化合物について具体的な記載は一切なく、特許文献2にも、 $-S-S-$ 結合を有する化合物以外に金属腐食抑制剤として用いられる化合物については一切記載されておらず、更なる金属腐食抑制剤を開発する余地があった。

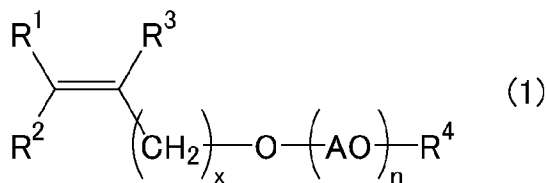
[0005] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、特定の構造の化合物を含む新たな金属腐食抑制剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、金属腐食抑制物質について種々検討したところ、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び特定の構造のポリアルキレングリコール含有単量体がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物が金属腐食抑制効果に優れることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

[0007] すなわち本発明は、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び下記式（1）；

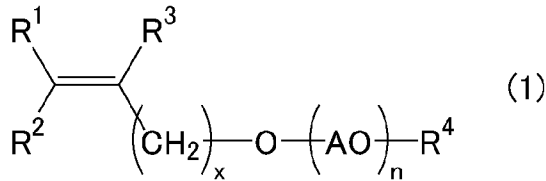
[0008] [化1]



[0009] （式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基を表す。 R^4 は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。（AO）は、同一又は異なって、オキシアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。 x は、0～4の数を表す。）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）を含む金属腐食抑制剤である。

[0010] 本発明はまた、カルボキシル基含有重合体と、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び下記式（1）；

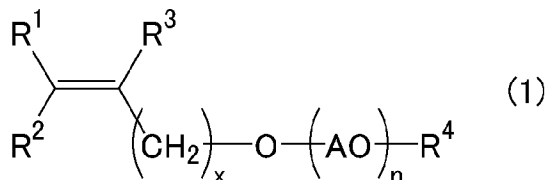
[0011] [化2]



[0012] （式中、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基を表す。R⁴は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。（AO）は、同一又は異なって、オキシアルキレン基を表す。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。xは、0～4の数を表す。）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）とを含み、上記化合物（X）の含有割合が、カルボキシル基含有重合体100質量%に対して、0.01～5質量%である組成物でもある。

[0013] 本発明は更に、カルボキシル基含有重合体を保管及び／又は輸送する方法であって、上記保管及び／又は輸送方法は、保管及び／又は輸送容器中に、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び下記式（1）；

[0014] [化3]

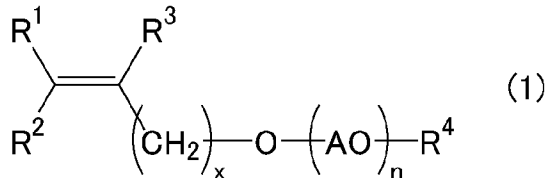


[0015] （式中、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基を表す。R⁴は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。（AO）は、同一又は異なって、オキシアルキレン基を表す。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。xは、0～4の数を表す。）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）が50～30000ppmの濃度で含まれるカルボキシル基含有重合

体の保管及び／又は輸送方法でもある。

[0016] 本発明は更に、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び下記式（1）；

[0017] [化4]



[0018] （式中、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基を表す。R⁴は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。（AO）は、同一又は異なって、オキシアルキレン基を表す。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。xは、0～4の数を表す。）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）を含む組成物を金属腐食抑制剤として使用方法でもある。

発明の効果

[0019] 本発明の金属腐食抑制剤は、上述の構成よりなり、化合物（X）が金属腐食抑制能に優れるため、金属製容器、配管等に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に本発明の好ましい形態について具体的に説明するが、本発明は以下の記載のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。なお、以下に記載される本発明の個々の好ましい形態を2又は3以上組み合わせた形態も、本発明の好ましい形態に該当する。

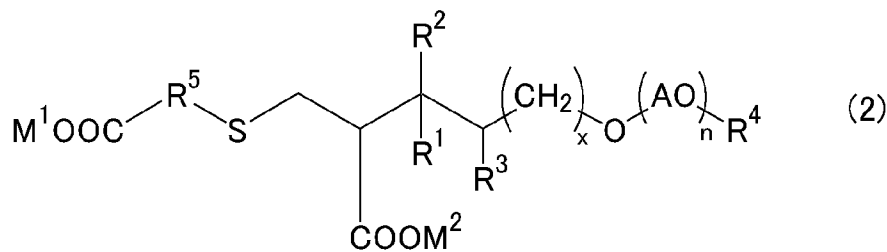
[0021] ≪金属腐食抑制剤≫

<化合物（X）>

本発明の金属腐食抑制剤は、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び上記式（1）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）を含むものである。

上記化合物（X）は、上記3成分がそれぞれ1分子ずつ結合している限り、結合形態、結合の順序は特に制限されないが、より好ましくは、アクリル酸（塩又はエステル）と単量体（B）との付加反応物に、メルカプトカルボン酸（塩）のチオール基が反応した化合物である。上記化合物（X）として更に好ましくは下記式（2）；

[0022] [化5]



[0023]（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基を表す。 R^4 は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。（AO）は、同一又は異なって、オキシアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。 x は、0～4の数を表す。 R^5 は、炭素数1～4の2価の炭化水素基を表す。 M^1 は、水素原子、金属原子、アンモニウム基、第4級アンモニウム基又は有機アミン基を表す。 M^2 は、水素原子、金属原子、アンモニウム基、第4級アンモニウム基、有機アミン基又は炭素数1～30の炭化水素基を表す。）で表される化合物である。

[0024] 上記 M^1 、 M^2 における金属原子としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属原子等が挙げられる。

上記有機アミン基としては、例えば、エタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルカノールアミン基や、トリエチルアミン基等が挙げられる。

M^2 における炭素数1～30の炭化水素基としては、例えば後述する R^4 における炭素数1～30の炭化水素基と同様の基が挙げられる。

M^1 、 M^2 は、水素原子であることが好ましい。

上記 R¹～R⁵、n、x の好ましい形態等は、メルカプトカルボン酸（塩）、単量体（B）において後述する。

[0025] 本発明の金属腐食抑制剤における上記化合物（X）の含有割合は、特に制限されないが、金属腐食抑制剤 100 質量%に対して、1～80 質量%であることが好ましい。これにより、金属腐食抑制効果がより向上する。より好ましくは 3～60 質量%であり、更に好ましくは 4～50 質量%であり、特に好ましくは 5～40 質量%である。

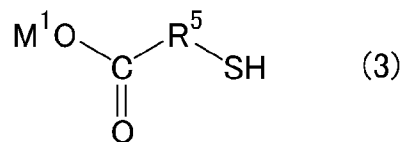
金属腐食抑制剤中の化合物（X）の濃度は、腐食抑制能の観点からは高い方が好ましいが、高濃度の化合物（X）を得るために、後述する化合物（X）製造工程以降に精製工程を設ける必要があり、工程数の観点から 80 質量%以下であることが好ましい。

[0026] 本発明の金属腐食抑制剤は、化合物（X）以外にその他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、特に限定されないが、例えば、化合物（X）の製造時の重合開始剤残渣、副生成物、未反応物；水分等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を含有することができる。

[0027] 上記メルカプトカルボン酸（塩）は、メルカプトカルボン酸又はその塩であり、メルカプト基（チオール基）とカルボキシル基とを有するものであれば特に制限されないが、下記式（3）；

[0028] [化6]



[0029] （式中、R⁵は、置換基を有していてもよい、炭素数 1～6 の 2 価の炭化水素基を表す。M¹は、水素原子、金属原子、アンモニウム基、有機アンモニウム基又は有機アミン基を表す。）で表される化合物であることが好ましい。

上記 M¹ の具体例は上述のとおりである。

上記 M¹ としては水素原子であることが好ましい。

上記R⁵における2価の炭化水素基としては、特に制限されないが、炭素数1～6のアルカンから水素原子を2つ引き抜いて得られるアルキレン基であることが好ましい。

炭素数1～6のアルカンとしては、例えば、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン等の炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルカンが挙げられる。

上記アルキレン基（アルカン）の炭素数としては、1～5であることが好ましく、より好ましくは1～4であり、更に好ましくは1～3であり、最も好ましくは2である。

上記アルキレン基としては、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*sec*-ブチレン基、*tert*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基等が挙げられる。これらの中でも好ましくはメチレン基、メチルメチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基であり、更に好ましくはエチレン基である。

[0030] 上記2価の炭化水素基が有していてもよい置換基としては特に制限されないが、例えば水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等が挙げられる。なお、2価の炭化水素基の炭素数には置換基の炭素の数は含まれないものとする。上記2価の炭化水素基としては、置換基を有しないアルキレン基が好ましい。

[0031] 上記メルカプトカルボン酸（塩）として具体的には、チオグリコール酸（メルカプト酢酸）、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸（チオ乳酸）、4-メルカプトブタン酸、チオリンゴ酸及びこれらの塩等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも臭気が少ないこと及び経済性の観点から、好ましくは3-メルカプトプロピオン酸（塩）であり、より好ましくは3-メルカプトプロピオン酸である。

[0032] 上記アクリル酸（塩又はエステル）は、アクリル酸若しくはその塩又はアク

リル酸エステルである。

上記塩としては特に制限されないが、金属塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩又は有機アミン塩等が挙げられる。

上記アクリル酸エステルは、アクリル酸とアルコールとのエステルであれば、特に制限されないが、上記アルコールとしては、炭素数1～30の炭化水素基を有するアルコールであることが好ましい。炭素数1～30の炭化水素基としては、後述するR⁴における炭素数1～30の炭化水素基と同様の基が挙げられる。

上記アクリル酸（塩又はエステル）として好ましくはアクリル酸（塩）であり、より好ましくはアクリル酸である。

[0033] 上記単量体（B）は、上記式（1）におけるR¹、R²及びR³が、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基である。上記R¹、R²は、水素原子であることが好ましい。上記R³は、メチル基であることが好ましい。

上記式（1）中、xは、0～4の数を表す。xは、好ましくは、0～3であり、より好ましくは1～2である。

[0034] 上記式（1）におけるR⁴は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基である。炭素数1～30の炭化水素基としては、炭素数1～30の脂肪族アルキル基、炭素数3～30の脂環式アルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～30のアルキニル基、炭素数6～30のアリール基等が挙げられる。

[0035] 上記脂肪族又は脂環式アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基（アミル基）、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコサニル基、i-プロピル基、sec-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、i-アミル基、ネオペンチル基

、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、t-アミル基、1, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、t-オクチル基、分岐したノニル基、デシル基、ドデシル基、ステアリル基、イコシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基 (C 7)、アダマンチル基 (C 10)、シクロペンチルエチル基等が挙げられる。

上記炭素数1~30のアルキル基の炭素数として、好ましくは1~22であり、より好ましくは1~18であり、更に好ましくは1~12であり、一層好ましくは1~8であり、特に好ましくは1~4である。

[0036] 上記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ドデセニル基、オクタデセニル基、イコセニル基等が挙げられる。

上記アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニニル基、デシニル基、ドデシニル基、オクタデシニル基、イコシニル基等が挙げられる。

上記炭素数2~30のアルケニル基及びアルキニル基の炭素数として、好ましくは2~22であり、より好ましくは2~18であり、更に好ましくは2~12であり、一層好ましくは2~8であり、特に好ましくは2~4である。

[0037] 炭素数6~30のアリール基としては、例えば、フェニル基；ナフチル基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、スチリル基 (Ph-CH=C-基)、

シンナミル基 (Ph-CH=CHCH₂-基)、1-ベンゾシクロブテニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

上記炭素数6~30のアリール基の炭素数としては、好ましくは6~20であり、より好ましくは6~10である。

[0038] 上記式(1)におけるR⁴として好ましくは水素原子、又は、炭素数1~30のアラルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0039] 上記式(1)中、AOは、「同一又は異なって、」オキシアルキレン基を表すが、これは、ポリアルキレングリコール中にn個存在するAOのオキシアルキレン基が全て同一であってもよく、異なってもよいことを意味する。

上記式(1)中、AOで表されるオキシアルキレン基は、アルキレンオキシド付加物であり、このようなアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、スチレンオキシド等の炭素数2~8のアルキレンオキシドが挙げられる。より好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の炭素数2~4のアルキレンオキシドであり、更に好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドである。

また、上記ポリアルキレングリコールが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物である場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。尚、親水性と疎水性とのバランス確保のため、ポリアルキレングリコール中のオキシアルキレン基として、オキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることが更に好ましい。

[0040] 上記式(1)中、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1~

300である。好ましくは2以上であり、より好ましくは5以上であり、更に好ましくは10以上であり、特に好ましくは15以上であり、最も好ましくは20以上であり、また、250以下であることが好ましい。また、好適範囲としては、2~300であり、より好ましくは5~300、更に好ましくは10~250、特に好ましくは15~250、一層好ましくは20~200である。

[0041] 上記単量体 (B) としては、例えば、ビニルアルコール、アリルアルコール、メタリルアルコール (2-メチル-アリルアルコール)、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-1-オール、2-メチル-2-ブテン-1-オール等の炭素数2~8の不飽和アルコールにアルキレンオキサイドを1~300モル付加させた化合物及びこれらの末端疎水変性物等が挙げられる。

具体的には、ポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (3-メチル-2-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2-メチル-3-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (1, 1-ジメチル-2-プロペニル) エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル; メトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-

3-ブテニル) エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル) エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル) エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテル、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテル等が挙げられる。

これらの中でも、メタリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オールにアルキレンオキサイドを付加させたものが好ましく、より好ましくはポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル) エーテルである。

[0042] <化合物(X)の製造方法>

上記化合物(X)の製造方法としては、メルカプトカルボン酸(塩)、アクリル酸(塩又はエステル)及び上記式(1)で表される単量体(B)をそれぞれ1分子ずつ結合させる限り特に制限されないが、メルカプトカルボン酸(塩)、アクリル酸(塩又はエステル)及び上記式(1)で表される単量体(B)を混合することによって合成可能である。また、必要に応じてラジカル重合開始剤の存在下において、反応させてもよい。

[0043] 上記メルカプトカルボン酸(塩)、アクリル酸(塩又はエステル)及び単量

体（B）を含む組成物における各成分の質量割合は、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び単量体（B）＝0.5～15／0.5～15／70～99であることが好ましい。より好ましくは1.0～10／1.0～10／80～98であり、更に好ましくは1.5～5／1.5～5／90～97である。

[0044] 上記組成物中のメルカプトカルボン酸（塩）の含有量は、アクリル酸（塩又はエステル）及び単量体（B）の総量100モルに対し、好ましくは5～50モルである。これにより、得られる反応生成物中の化合物（X）の含有量がより好適な範囲となる。より好ましくは10～45モルであり、更に好ましくは20～35モルである。

[0045] 上記ラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生させる限り特に制限されないが、水溶液中で反応させる場合には、水溶性の重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等のFe(II)塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸（塩）、エリソルビン酸（塩）等の促進剤を併用することもできる。中でも、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素が好ましい。また過硫酸塩、過酸化水素とL-アスコルビン酸（塩）等の促進剤とを組み合わせることも好ましい。これらのラジカル重合開始剤や促進剤はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、低級アルコール、芳香族若しくは脂肪族炭化水素、エステル化合物又はケトン化合物を溶媒として反応を行う場合、又は、溶媒を用いずに反応を

行う場合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を用いることが好ましい。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。更に、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重合開始剤又はラジカル重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

[0046] 上記ラジカル重合開始剤を使用する場合、その使用量は、アクリル酸（塩又はエステル）及び単量体（B）の総量100モルに対し、好ましくは20モル以下、更により好ましくは10モル以下、特に好ましくは5モル以下、最も好ましくは3モル以下である。

[0047] 上記反応において、反応温度としては、0℃以上であることが好ましく、また、150℃以下であることが好ましい。より好ましくは10℃以上であり、更に好ましくは15℃以上である。また、より好ましくは100℃以下であり、更に好ましくは90℃以下である。

[0048] メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び単量体（B）の反応容器への投入方法は特に限定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法；全量を反応容器に分割又は連続投入する方法；一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割又は連続投入する方法等が挙げられる。なお、ラジカル重合開始剤を使用する場合、反応容器に初めから仕込んでよく、反応容器へ滴下してもよく、また目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

[0049] 上記反応により得られた化合物（X）の同定は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）及び液体クロマトグラフィー質量分析計（LC-MS）によって行うことができる。

[0050] 本発明の金属腐食抑制剤は、金属製容器等を用いて反応、保管、輸送を行う組成物に添加して使用することが好ましい。

上記組成物としては特に制限されないが、後述するカルボキシル基含有重合

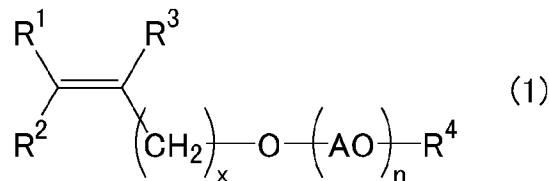
体やその原料を含む組成物であることが好ましい。

上記組成物中の本発明の金属腐食抑制剤の濃度は、100～100000 ppmであることが好ましい。より好ましくは500～50000 ppmであり、更に好ましくは1000～40000 ppmであり、特に好ましくは2000～30000 ppmである。

組成物中の金属腐食抑制剤の濃度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0051] 本発明は、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び下記式（1）；

[0052] [化7]



[0053] （式中、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基を表す。R⁴は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。（AO）は、同一又は異なって、オキシアルキレン基を表す。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。xは、0～4の数を表す。）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）を金属腐食抑制剤として使用する方法でもある。化合物（X）の好ましい形態は、上述のとおりである。

[0054] ≪組成物≫

本発明はまた、カルボキシル基含有重合体と、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び上記式（1）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）とを含み、上記化合物（X）の含有割合が、カルボキシル基含有重合体100質量%に対して、0.01～5質量%である組成物でもある。

カルボキシル基含有重合体を金属製容器、配管等を用いて製造、保管や輸送を行う場合、カルボキシル基の影響により、容器等に金属腐食が生じる恐れ

があるが、カルボキシル基含有重合体を含む組成物が化合物（X）を特定の割合で含むことにより、容器等の金属腐食を抑制することができる。このため、本発明の組成物は保存安定性に優れる。

上記化合物（X）の含有割合として好ましくは0.02～3質量%であり、より好ましくは0.03～2質量%であり、更に好ましくは0.05～1.5質量%である。

上記組成物は、カルボキシル基含有重合体と化合物（X）とを混合して調製することができる。

[0055] 上記組成物中の化合物（X）の濃度は、50～30000ppmであることが好ましい。これにより本発明の組成物は保存安定性により優れることとなる。より好ましくは100～20000ppmであり、更に好ましくは200～10000ppmであり、特に好ましくは250～8000ppmである。

[0056] 上記組成物のpHは特に制限されないが、酸性条件下において金属腐食が生じやすいため、pH7以下の組成物において上記化合物（X）が含まれることにより、本発明の技術的意義が特に効果的に発揮される。一方、組成物のpHが過度に低い場合はカルボキシル基含有重合体の保存安定性の観点から好ましくなく、上記組成物のpHは3～10であることが好ましい。より好ましくはpH4～9であり、更に好ましくはpH5～7である。pHの調整は、例えば、1価金属又は2価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；等のアルカリ性物質を用いて行うことができる。

[0057] 上記組成物は、カルボキシル基含有重合体と化合物（X）以外のその他の成分を含んでいてもよい。

上記その他の成分としては、特に限定されないが、例えば、重合開始剤残渣、残存モノマー、重合時の副生成物、水分等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を含有することができる。

上記組成物中のその他の成分の含有割合は、組成物100質量%に対して、30～90質量%であることが好ましい。より好ましくは40～80質量%

である。

組成物の濃度については、腐食抑制やセメント分散に関わる有効成分の含有量の観点から高濃度であることが望ましいが、溶液の粘性をはじめとした取扱いの観点からは、低濃度であることが望ましい。

[0058] <カルボキシル基含有重合体>

上記カルボキシル基含有重合体は、カルボキシル基を有する重合体であれば特に制限されないが、不飽和カルボン酸系単量体（A）由来の構造単位（a）を有するものであることが好ましい。

[0059] 上記不飽和カルボン酸系単量体（A）としては、不飽和モノカルボン酸系単量体や不飽和ジカルボン酸系単量体等が好適であり、不飽和モノカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基とカルボアニオンを形成しうる基とを1つずつ有する単量体であればよく、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、チグリン酸、3-メチルクロトン酸、2-メチル-2-ペンテン酸等；これらの1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩が好ましい。上記不飽和ジカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基を1つとカルボアニオンを形成しうる基を2つとを有する単量体であればよく、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、フマル酸等や、それらの1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩等、それらの無水物、又は、ハーフエステルが好ましい。

上記不飽和カルボン酸系単量体（A）としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸及び／又はこれらの塩が好ましい。より好ましくは（メタ）アクリル酸及び／又はこれらの塩であり、更に好ましくはアクリル酸及び／又はその塩である。

[0060] 上記カルボキシル基含有重合体は、更に、上記単量体（B）由来の構造単位（b）及び／又は単量体（B）以外の（ポリ）アルキレグリコール含有単量体（C）由来の構造単位（c）を有するものであることが好ましい。

上記カルボキシル基含有重合体が構造単位（a）及び（b）を有する形態、並びに、構造単位（a）及び（c）を有する形態は、本発明の好ましい実施

形態の1つである。

上記単量体（B）の具体例及び好ましい形態は、上述のとおりである。

[0061] 上記単量体（B）以外の（ポリ）アルキレングリコール含有単量体（C）としては、例えば、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテルにアルキレンオキサイドを1～300モル付加させた化合物及びこれらの末端疎水変性物；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）アクリレート等のアルキレングリコールの付加モル数1～300の（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレート；エチレングリコールメトキシ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールメトキシ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールの付加モル数1～300のアルコキシ（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレート；炭素原子数1～30のアルコールやアミンに炭素原子数2～18のアルキレンオキサイドを1～500モル付加させたアルキル（ポリ）アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸類とのジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数2～18のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとジエステル類；（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類等が挙げられる。

単量体（C）として好ましくは、アルキレングリコールの付加モル数1～300の（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレート；アルキレングリコールの付加モル数1～300のアルコキシ（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレートであり、より好ましくはメトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートである。

[0062] 上記カルボキシル基含有重合体は、更に、上記不飽和カルボン酸系単量体及び単量体（B）以外のその他の単量体（E）由来の構造単位（e）を有していてもよい。

その他の単量体（E）としては、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；メチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのエステル類；（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのジアミド類；ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸（塩）類；メチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソプレン等のジエン類；（メタ）アクリル（アルキル）アミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；（メタ）アクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル等の不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；（メタ）アリルアルコール、グリシジル（メタ）アリルエーテル等のアリル類等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0063] 上記カルボキシル基含有重合体は、構造単位（a）の割合が全構造単位100質量%に対して1～80質量%であることが好ましい。これにより、上記重合体のセメント等に対する分散性能がより向上するため、種々の用途に好適に用いることができる。

上記構造単位（a）の割合としてより好ましくは全構造単位100質量%に

対して1.5～70質量%であり、更に好ましくは2～60質量%であり、一層好ましくは2.5～55質量%であり、より一層好ましくは2.5～50質量%であり、特に好ましくは3～45質量%であり、最も好ましくは3～40質量%である。

なお、構造単位(a)のカルボキシル基が塩型である場合、その質量は、対応する酸型の構造単位として質量を計算するものとする。例えば(メタ)アクリル酸ナトリウム由来の構造であれば、(メタ)アクリル酸由来の構造として質量割合を計算する。後述するその他の単量体も同様に単量体が塩型である場合には、酸型の単量体として質量を計算する。

[0064] 上記カルボキシル基含有重合体は、構造単位(b)及び(c)の合計の割合が全構造単位100質量%に対して20～99質量%であることが好ましい。より好ましくは30～98.5質量%であり、更に好ましくは40～98質量%であり、一層好ましくは45～97.5質量%であり、より一層好ましくは50～97.5質量%であり、特に好ましくは55～97質量%であり、最も好ましくは60～97質量%である。

[0065] 上記カルボキシル基含有重合体は、構造単位(e)の割合が全構造単位100質量%に対して0～30質量%であることが好ましい。より好ましくは0～20質量%であり、更に好ましくは0～10質量%であり、特に好ましくは0～5質量%であり、最も好ましくは0質量%である。

[0066] 上記カルボキシル基含有重合体は、重量平均分子量が5000～200000であることが好ましい。より好ましくは6000～150000であり、更に好ましくは7000～100000であり、特に好ましくは8000～50000である。重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、後述する実施例に記載の条件で測定することができる。

[0067] <カルボキシル基含有重合体の製造方法>

上記カルボキシル基含有重合体の製造は特に制限されないが、単量体成分を重合することにより製造することができ、単量体成分の具体例及び好ましい

例は、上述のとおりである。また、単量体成分100質量%に対する単量体(A)、(B)、(C)及び(E)の含有割合は、上述の全構造単位100質量%に対する構造単位(a)、(b)、(c)及び(e)の割合と同様である。

[0068] 得られる重合体の分子量調整のために、連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、メルカプトカルボン酸類、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；イソプロピルアルコール等の2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸及びその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸及びその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等）の低級酸化物及びその塩等の親水性連鎖移動剤が挙げられる。これらの中でも好ましくはチオール系連鎖移動剤である。

[0069] 上記連鎖移動剤としてはまた、疎水性連鎖移動剤を使用することもできる。疎水性連鎖移動剤としては、例えば、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等の炭素数3以上の炭化水素基を有するチオール系連鎖移動剤が好適に使用される。

また、共重合体の分子量調整のためには、単量体(e)として、(メタ)アリルスルホン酸(塩)類等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

[0070] 上記連鎖移動剤の使用量は、適宜設定すればよいが、単量体成分の総量100モルに対し、好ましくは20モル以下、より好ましくは15モル以下、更に好ましくは10モル以下である。

[0071] 上記重合反応は、必要に応じてラジカル重合開始剤を使用し、溶液重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

ラジカル重合開始剤の具体例及び好ましい例は、上述のとおりである。

溶液重合は、回分式でも連続式でも又はそれらの組み合わせでも行うことができ、その際に使用される溶媒としては、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン等の芳香族又は脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等が挙げられる。中でも、水溶液重合法によって重合することが好適である。

- [0072] 上記ラジカル重合開始剤の使用量は、単量体成分の総量100モルに対し、好ましくは0.001モル以上、より好ましくは0.01モル以上、更に好ましくは0.1モル以上、特に好ましくは0.2モル以上であり、また、好ましくは20モル以下、より好ましくは10モル以下、更に好ましくは5モル以下、特に好ましくは3モル以下である。
- [0073] 上記重合反応において、重合温度等の重合条件としては、用いられる重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められるが、重合温度としては、0℃以上であることが好ましく、また、150℃以下であることが好ましい。より好ましくは30℃以上であり、更に好ましくは50℃以上である。また、より好ましくは120℃以下であり、更に好ましくは100℃以下である。
- [0074] 各単量体成分の反応容器への投入方法は特に限定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法；全量を反応容器に分割又は連続投入する方法；一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割又は連続投入する方法等が挙げられる。また、反応途中で各モノマーの反応容器への投入速度を連続的又は段階的に変えて、各単量体の単位時間あたりの投入重量比を連続的又は段階的に変化させることにより、モノマー比が異なる2種以上の共重合体を重合反応中に同時に合成するようにしてもよい。なお、ラジカル重合開始剤は反応容器に初めから仕込んでよく、反応容器へ滴下してもよく、また目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

上記のようにして得られた重合体は、そのままで分散剤等の種々の用途に用いることができるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いてもよい。アルカリ性物質としては、一価金属又は二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミンが好適である。また、反応終了後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。

[0075] 《カルボキシル基含有重合体の保管及び／又は輸送方法》

本発明はまた、カルボキシル基含有重合体を保管及び／又は輸送する方法であって、上記保管及び／又は輸送方法は、保管及び／又は輸送容器中に、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び上記式（1）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）が50～30000ppmの濃度で含まれるカルボキシル基含有重合体の保管及び／又は方法でもある。

カルボキシル基含有重合体を保管及び／又は輸送する際に、容器中に化合物（X）を上記濃度で含むことにより、金属製容器や配管等を用いた場合にも、金属腐食を十分に抑制し、カルボキシル基含有重合体を安定的に保管及び／又は輸送を行うことができる。

上記化合物（X）の濃度として好ましくは100～20000ppmであり、より好ましくは200～10000ppmであり、更に好ましくは250～8000ppmである。

なお、本明細書において、上記輸送には、輸送機械等を用いて運搬する方法に加えて、輸送機械等を用いずに運搬する方法も含まれるものとする。また、上記カルボキシル基含有重合体の輸送中には、カルボキシル基含有重合体が保管されている状態でもある。

[0076] 上記保管及び／又は輸送方法において、保管及び／又は輸送容器中の化合物（X）の含有量は、カルボキシル基含有重合体100質量%に対して、0.01～5質量%であることが好ましい。より好ましくは0.02～3質量%であり、更に好ましくは0.03～2質量%であり、特に好ましくは0.05～1.5質量%である。

[0077] 上記保管及び／又は輸送（運搬）方法における保管及び／又は輸送容器は、金属製であることが好ましい。化合物（X）は金属腐食抑制能に優れるため、金属製の保管及び／又は輸送容器を使用した場合に、本発明の技術的意義が特に効果的に発揮される。

上記金属としては、鉄、炭素鋼、ステンレス鋼などの鉄や鉄合金等の鉄系金属；銅や黄銅、白銅等の銅合金；亜鉛や亜鉛合金；マグネシウムやマグネシウム合金；アルミニウムやアルミニウム合金；ニッケルやニッケル合金；クロムやクロム合金；鉛、錫、マンガン、コバルト、モリブデン、タングステン、バナジウム、カドミウム等やそれらの合金等が挙げられる。上記金属の中でも好ましくは鉄系金属であり、より好ましくは鉄である。

[0078] 上記保管及び／又は輸送容器中のカルボキシル基含有重合体組成物のpHは特に制限されないが、好ましくはpH3～10である。より好ましくはpH4～9であり、更に好ましくはpH5～7である。pHの調整は、例えば、1価金属又は2価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；等のアルカリ性物質を用いて行うことができる。

[0079] 上記保管及び／又は輸送方法におけるカルボキシル基含有重合体の保管及び／又は輸送温度は特に制限されないが、0～50℃であることが好ましい。より好ましくは5～40℃であり、更に好ましくは5～30℃である。本カルボキシル基含有重合体の保管及び／又は輸送は水溶液形態が想定されるため、取り扱い性状・凍結の観点からは温度が高い状態での取り扱いが望ましい一方、重合体の保存安定性の観点からは低温での取り扱いが望ましい。

[0080] 上記保管方法における保管期間は、特に制限されないが、期間が10時間以上であれば、本発明の効果が顕著に発揮されるため好ましい。より好ましくは1日間以上、更に好ましくは3日間以上、特に好ましくは7日間以上、一層好ましくは14日間以上、最も好ましくは28日間以上である。また、上記保管期間は、通常360日間以下であることが好ましい。

[0081] 上記輸送方法における輸送期間は、特に制限されないが、期間が10時間以上であれば、本発明の効果が顕著に発揮されるため好ましい。より好ましく

は1日間以上、更に好ましくは3日間以上、特に好ましくは7日間以上、一層好ましくは14日間以上、最も好ましくは28日間以上である。また、上記輸送期間は、通常60日間以下であることが好ましい。

[0082] 上記カルボキシル基含有重合体の保管及び／又は輸送容器内の雰囲気は、空気雰囲気であってもよいが、成分の変質及び吸湿防止等のため不活性雰囲気としてもよい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。

[0083] また、上記保管及び／又は輸送容器内の圧力は、特に限定されない。常圧（大気圧）下、減圧下、加圧下の何れの圧力下であってもよい。好ましくは、常圧下又は加圧下で行うのがよい。また、常圧（大気圧）下で保管及び／又は輸送すると、加圧装置や減圧装置を併設する必要がなく、また耐圧製の保管及び／又は輸送容器や配管を用いる必要がない。このため、コストの観点からは、常圧（大気圧）が好ましい。

[0084] 上記保管及び／又は輸送方法におけるカルボキシル基含有重合体は、カルボキシル基を有する重合体であれば特に制限されないが、上記本発明の組成物におけるカルボキシル基含有重合体と同様の重合体が好ましい。

[0085] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

[0086] 実施例における各種測定は、以下のようにして行った。

<GPC分析条件>

使用カラム：東ソー社製、TSK guard column SWXL、TSK gel G4000SWXL、G3000SWXL及びG2000SWXLをすべて直列接続したもの

溶離液：水10999g、アセトニトリル6001gの混合溶媒に酢酸ナトリウム三水和物115.6gを溶かし、更に酢酸でpH6.0に調整した溶液

打込み量：0.5%溶離液溶液100 μ L

溶離液流速：1.0mL/min

カラム温度：40℃

標準物質：ポリエチレングリコール、ピークトップ分子量 (Mp) 255000、200000、107000、72750、44900、31440、21300、11840、6450、4020、1470

検量線次数：三次式

検出器：日本Waters社製 410 示差屈折検出器

解析ソフト：日本Waters社製 MILLENNIUM Ver. 3.21

[0087] <HPLC分析条件>

使用カラム：Waters社製、Atlantis dC18 5 μ m 4.6 \times 20mm Guard Column、及び、Waters社製 Atlantis dC18 5 μ m 4.6 \times 250mm Column 2本をすべて直列接続したもの

溶離液：水10800g、アセトニトリル7200gの混合溶媒に酢酸ナトリウム三水和物4.5g、酢酸を63gを混合した溶液

打込み量：1.0%溶離液溶液100 μ L

溶離液流速：1.0mL/min

カラム温度：40℃

検出器：日本Waters社製 410 示差屈折検出器

解析ソフト：日本Waters社製 MILLENNIUM Ver. 3.21

[0088] <LC-MS分析条件>

装置：サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、LTQ-XL (MS)、Ultimate 3000 (LC)

使用カラム：Waters社製 Atlantis dC18 5 μ m 4.6 \times 250mm Column 2本を直列接続したもの

溶離液：A；2mM酢酸アンモニウム水/アセトニトリル=4/6溶液、B；1%酢酸水溶液を、A/B=99/1で混合した溶液

イオン化法：ESI法、正・負イオン検出

検出範囲：M/z：50～2000

溶離液流速：1 mL/min (Split 1/5)

カラム温度：40℃

打込み：20 µL、オートサンプル

[0089] <鋼板腐食性試験>

試験片（穴の開いた圧延鋼板、縦50 mm×横25 mm×厚み1.6 mm、SS400）をテフロン（登録商標）製のひもで、ガラス容器中の試験溶液に全体が浸るように吊るし、40℃で静置する。所定日数経過後、鋼板の重量を測定し、初期からの重量変化を記録し、鋼板重量減少の割合を求める。

[0090] <固形分測定方法>

1. アルミ皿を精秤する。
2. 1. で精秤したアルミ皿に固形分測定物を精秤する。
3. 窒素雰囲気下130℃に調温した乾燥機に2. で精秤した固形分測定物を1時間入れる。
4. 1時間後、乾燥機から取り出し、室温のデシケーター内で15分間放冷する。
5. 15分後、デシケーターから取り出し、アルミ皿+測定物を精秤する。
6. 5. で得られた質量から1. で得られたアルミ皿の質量を差し引き、2. で得られた固形分測定物の質量で除することで固形分を測定する。

[0091] [実施例1]：腐食抑制オリゴマー（1）の製造

ガラス製反応容器にイオン交換水19.2部、メルカプトプロピオン酸1.08部、アクリル酸0.73部、3-メチル-3-ブテン-1-オール（イソプレノール）の水酸基にエチレンオキシドを付加（エチレンオキシドの平均付加モル数50）させたものの80%水溶液（以下、IPN-50と称す）29.0部を混合し、窒素雰囲気下、200 rpmで攪拌しながら室温で8時間反応させ、目的の腐食抑制オリゴマー（1）を、反応した原料に対して収率31%（未反応分を含めた全原料に対して13%、同定はLC-MS測

定から、収率はHPLCの示差屈折検出器の分析結果チャートの面積比から算出)で得た。

[0092] [製造例1] : カルボキシル基含有重合体の製造

ジムロート冷却管、テフロン(登録商標)製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器に、IPN-50の80%水溶液197.4部、イオン交換水49.4部を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素を200mL/分で導入しながら65℃まで加温した。次に、アクリル酸7.0部、イオン交換水7.0部からなる混合溶液を5時間かけ滴下し、それと同時にL-アスコルビン酸0.20部、イオン交換水21.9部からなる混合溶液、及び過硫酸アンモニウム0.68部、イオン交換水16.3部からなる水溶液を5時間30分かけて滴下した。滴下完了後1時間、65℃に保って重合反応を完結させた。その後、イオン交換水と水酸化ナトリウム水溶液で希釈・中和して、上記測定法による固形分を50%、pH5.5に調整し、重量平均分子量40000の共重合体(2)の水溶液を得た。

[0093] [実施例2~5及び比較例1~4] : 鋼板腐食性試験

上記共重合体(2)水溶液、及び、オリゴマー(1)水溶液若しくはIPN-50水溶液を下記表1の通り混合して試験溶液を調製し、上記手法で腐食性試験を実施した。結果を表1に示す。

上記試験溶液中のオリゴマーの濃度は、下記式(4)により求める。

$$\left\{ (\text{オリゴマー水溶液の添加量}) \times (\text{オリゴマー水溶液中のオリゴマーの濃度}) \right\} / \left\{ (\text{カルボキシル基含有共重合体水溶液の添加量}) + (\text{オリゴマー水溶液の添加量}) \right\} \quad (4)$$

上記式(4)におけるオリゴマー水溶液中のオリゴマーの濃度は、下記式(5)により求める。

$$(\text{オリゴマー合成に用いた水以外の全原料}) / (\text{オリゴマー合成に用いた水を含む全原料}) \times (\text{全原料に対するオリゴマーの収率}) \quad (5)$$

上記式(5)におけるオリゴマーの収率は、HPLCの示差屈折検出器の分

析結果チャートの全ピーク面積に対するオリゴマーピークの面積比から求める。

また、LC-MSとHPLCとにおいて同じカラムを使用して分析することにより、それぞれにおける成分の溶出する順序は同じになり、それぞれで得られる分析結果チャートにおける各成分のピークの順序は同じになるため、LC-MSで同定したオリゴマーのピークに基づき、HPLCの示差屈折検出器の分析結果チャートにおいてオリゴマーピークを特定することができる。

[0094]

[表1]

	試験溶液の組成(g)			試験溶液中の オリゴマー濃度 (ppm)	鋼板重量減少 (14日間)	鋼板重量減少 (28日間)
	共重合体(2) 水溶液	腐食抑制 オリゴマー(1) 水溶液	IPN-50			
実施例2	75	0.18	—	160	0.21%	0.39%
実施例3	75	2.5	—	2100	0.15%	0.26%
実施例4	75	12.5	—	9300	0.19%	0.33%
実施例5	75	45	—	24000	0.27%	0.49%
比較例1	75	—	—	—	0.52%	0.92%
比較例2	75	—	2.5	—	0.55%	0.93%
比較例3	75	—	12.5	—	0.61%	1.06%
比較例4	75	—	45	—	0.39%	0.69%

[0095] 上記表1の結果より、腐食抑制オリゴマー(1)を一定量以上添加することにより、鋼板重量減少を有意に低下させることを確認できた。試験期間を28日間とした場合にも14日間の場合と同程度にオリゴマー未添加に対する

腐食抑制率を維持することができることも確認できた。

[0096] 〔実施例6〕：腐食抑制オリゴマー（3）の製造

ガラス製反応容器にイオン交換水40.0部、メルカプトプロピオン酸0.91部、アクリル酸0.62部、2-メチル-アリルアルコールの水酸基にエチレンオキシドを付加（エチレンオキシドの平均付加モル数100）させたもの38.5部を混合し、窒素雰囲気下、200rpmで攪拌しながら室温で6時間反応させ、目的の腐食抑制オリゴマー（3）を収率55%（未反応分を含めた全原料に対して31%、同定はLC-MS測定から、収率はHPLCの示差屈折検出器の分析結果チャートから、未反応の2-メチル-アリルアルコールのエチレンオキシド付加体を除いた面積比から算出）で得た。

[0097] 〔製造例2〕：カルボキシル基含有重合体（4）の製造

ジムロート冷却管、テフロン（登録商標）製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器に、2-メチル-アリルアルコールの水酸基にエチレンオキシドを付加（エチレンオキシドの平均付加モル数100）させたもの268.6部、イオン交換水151.1部を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素を200mL/分で導入しながら65℃まで加温した。次に、アクリル酸6.4部、イオン交換水6.4部からなる混合溶液を6時間かけ滴下し、それと同時にL-アスコルビン酸0.17部、イオン交換水52.3部からなる混合溶液、及び過硫酸アンモニウム0.60部、イオン交換水14.5部からなる水溶液を6時間30分かけて滴下した。滴下完了後1時間、65℃に保って重合反応を完結させ、質量平均分子量60000の共重合体（4）の水溶液を得た。

[0098] 〔実施例7～9及び比較例5〕：鋼板腐食性試験

固形分を45質量%、pHを5.5に調整した共重合体（4）水溶液と腐食抑制オリゴマー（3）を、下記表2の通り混合して試験溶液を調製し、上記手法で腐食性試験を実施した。結果を表2に示した。

[0099]

[表2]

	試験溶液の組成(g)		試験溶液中の オリゴマー濃度 (ppm)	鋼板重量減少 (14日間)	鋼板重量減少 (28日間)
	共重合体(4) 水溶液	腐食抑制 オリゴマー(3) 水溶液			
実施例7	75	0.2	410	0.13%	0.22%
実施例8	75	1.0	2040	0.09%	0.17%
実施例9	75	2.5	5000	0.11%	0.21%
比較例5	75	—	—	0.67%	1.12%

[0100] 上記表2の結果より、腐食抑制オリゴマー(3)を一定量以上添加することにより、鋼板重量減少を有意に低下させることを確認できた。試験期間を28日間とした場合にも14日間の場合と同程度にオリゴマー未添加に対する腐食抑制率を維持することができることも確認できた。

[0101] [製造例3]：カルボキシル基含有重合体(5)の製造
 ジムロート冷却管、テフロン(登録商標)製の攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、窒素導入管、温度センサーを備えたガラス製反応容器にイオン交換水1

05. 0部を仕込み、250rpmで攪拌下、窒素を200mL/分で導入しながら80℃まで加温した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル（エチレンオキシドの平均付加モル数23個）99.9部、メタクリル酸19.9部、30%水酸化ナトリウム水溶液1.5部及びイオン交換水19.9部の混合溶液を4時間かけて滴下し、それと同時に過硫酸アンモニウム0.66部とイオン交換水53.2部の混合溶液を5時間かけて滴下した。滴下完了後1時間、80℃に保って重合反応を完結させた。そして、水酸化ナトリウム水溶液で中和して、重量平均分子量70000の共重合体（共重合体（5））の水溶液を得た。

[0102] 〔実施例10～13及び比較例6〕：鋼板腐食性試験

固形分を45質量%、pHを5.5に調整した共重合体（5）水溶液と腐食抑制オリゴマー（1）又は（3）を、下記表3の通り混合して試験溶液を調製し、上記手法で腐食性試験を実施した。結果を表3に示した。

[0103]

[表3]

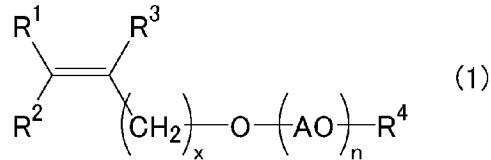
	試験溶液の組成(g)			試験溶液中の オリゴマー濃度 (ppm)	鋼板重量減少 (14日間)
	共重合体(5) 水溶液	腐食抑制 オリゴマー(1) 水溶液	腐食抑制 オリゴマー(3) 水溶液		
実施例10	75	2.5	—	2100	0.12%
実施例11	75	5.0	—	4060	0.13%
実施例12	75	—	1.0	2039	0.17%
実施例13	75	—	2.0	4030	0.19%
比較例6	75	—	—	—	0.63%

[0104] 上記表3の結果より、腐食抑制オリゴマー（1）又は（3）を一定量以上添加することにより、鋼板重量減少を有意に低下させることを確認できた。

請求の範囲

[請求項1] メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び下記式（1）；

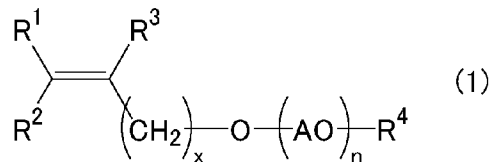
[化1]



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基を表す。 R^4 は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。（AO）は、同一又は異なって、オキシアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。 x は、0～4の数を表す。）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）を含むことを特徴とする金属腐食抑制剤。

[請求項2] カルボキシル基含有重合体と、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び下記式（1）；

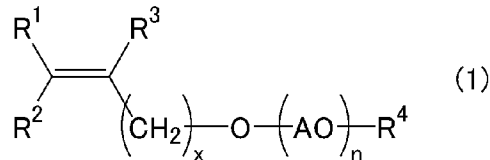
[化2]



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基を表す。 R^4 は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。（AO）は、同一又は異なって、オキシアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。 x は、0～4の数を表す。）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）とを含み、該化合物（X）の含有割合が、カルボキシル基含有重合体100質量％に対して、0.01～5質量％であることを特徴とする組成物。

[請求項3] カルボキシル基含有重合体を保管及び／又は輸送する方法であって、該保管及び／又は輸送方法は、保管及び／又は輸送容器中に、メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び下記式（1）；

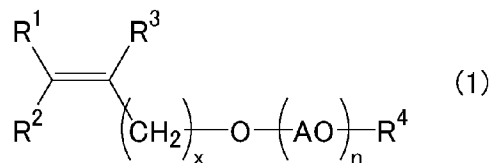
[化3]



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基を表す。 R^4 は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。（AO）は、同一又は異なって、オキシアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。 x は、0～4の数を表す。）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）が50～30000ppmの濃度で含まれることを特徴とするカルボキシル基含有重合体の保管及び／又は輸送方法。

[請求項4] メルカプトカルボン酸（塩）、アクリル酸（塩又はエステル）及び下記式（1）；

[化4]



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、水素原子、又は、メチル基を表す。 R^4 は、水素原子、又は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。（AO）は、同一又は異なって、オキシアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。 x は、0～4の数を表す。）で表される単量体（B）がそれぞれ1分子ずつ結合した化合物（X）を金属腐食抑制剤として

使用する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/005750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C23F11/16(2006.01)i, C08K5/37(2006.01)i, C08L101/08(2006.01)i,
 C07C321/04(2006.01)n
 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. C23F11/16, C08K5/37, C08L101/08, C07C321/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-316857 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 16 November 2001 (Family: none)	1-4
A	JP 2010-70805 A (SHIDAABURAITO KK) 02 April 2010 (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" 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 member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 April 2019 (17.04.2019)	Date of mailing of the international search report 07 May 2019 (07.05.2019)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23F11/16(2006.01)i, C08K5/37(2006.01)i, C08L101/08(2006.01)i, C07C321/04(2006.01)n

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. C23F11/16, C08K5/37, C08L101/08, C07C321/04

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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)

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 請求項の番号
A	JP 2001-316857 A (株式会社日本触媒) 2001.11.16, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2010-70805 A (株式会社シダーブライト) 2010.04.02, (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

の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

17.04.2019

国際調査報告の発送日

07.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

坂本 薫昭

4E

9265

電話番号 03-3581-1101 内線 3425