



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0040889  
(43) 공개일자 2020년04월20일

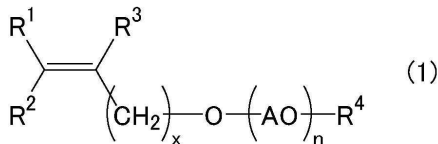
- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C23F 11/16 (2006.01) C07C 321/04 (2006.01)<br/>C07C 43/04 (2006.01) C07C 53/10 (2006.01)<br/>C08K 5/06 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)<br/>C08K 5/10 (2006.01) C08K 5/37 (2006.01)<br/>C08L 101/04 (2006.01) C23F 11/173 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C23F 11/16 (2013.01)<br/>C07C 321/04 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7009654<br/>(22) 출원일자(국제) 2019년02월18일<br/>심사청구일자 2020년04월02일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년04월02일<br/>(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/005750<br/>(87) 국제공개번호 WO 2019/160131<br/>국제공개일자 2019년08월22일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2018-026093 2018년02월16일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>가부시킴가이샤 닛폰 쇼쿠바이<br/>일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1</p> <p>(72) 발명자<br/>다카야마 다케시<br/>일본 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5방 8고 가부시킴가이샤 닛폰 쇼쿠바이 나이<br/>도노야 마사시<br/>일본 오사카후 스이타시 니시오타비쵸 5방 8고 가부시킴가이샤 닛폰 쇼쿠바이 나이</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 금속 부식 억제제

(57) 요약

본 발명은, 특정한 구조의 화합물을 포함하는 새로운 금속 부식 억제제를 제공한다. 본 발명은, 메르캅토카르복실산(염), 아크릴산(염 또는 에스테르) 및 하기 식 (1) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 부식 억제제이다.



(52) CPC특허분류

*C07C 43/04* (2013.01)

*C07C 53/10* (2013.01)

*C08K 5/06* (2013.01)

*C08K 5/09* (2013.01)

*C08K 5/10* (2013.01)

*C08K 5/37* (2013.01)

*C08L 101/08* (2013.01)

*C23F 11/173* (2013.01)

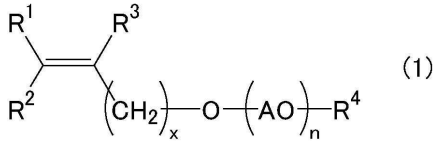
---

명세서

청구범위

청구항 1

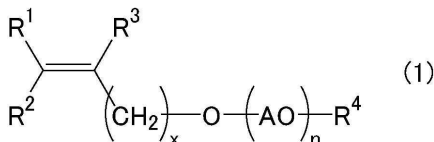
메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 하기 식 (1) ;



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다. (AO) 는, 동일하거나 또는 상이하고, 옥시알킬렌기를 나타낸다. n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 의 수이다. x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 부식 억제제.

청구항 2

카르복실기 함유 중합체와, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 하기 식 (1) ;



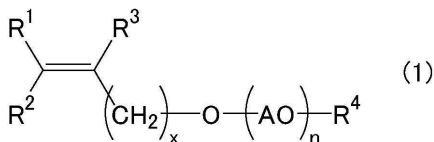
(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다. (AO) 는, 동일하거나 또는 상이하고, 옥시알킬렌기를 나타낸다. n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 의 수이다. x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 를 포함하고,

그 화합물 (X) 의 함유 비율이, 카르복실기 함유 중합체 100 질량% 에 대하여, 0.01 ~ 5 질량% 인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

카르복실기 함유 중합체를 보관 및/또는 수송하는 방법으로서,

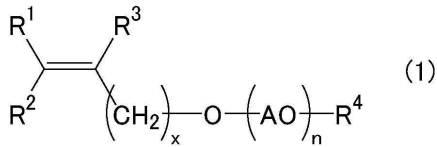
그 보관 및/또는 수송 방법은, 보관 및/또는 수송 용기 중에, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 하기 식 (1) ;



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다. (AO) 는, 동일하거나 또는 상이하고, 옥시알킬렌기를 나타낸다. n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 의 수이다. x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 가 50 ~ 30000 ppm 의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 카르복실기 함유 중합체의 보관 및/또는 수송 방법.

청구항 4

메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 하기 식 (1) ;



(식 중,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타낸다.  $R^4$  는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다. (AO) 는, 동일하거나 또는 상이하고, 옥시알킬렌기를 나타낸다. n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 의 수이다. x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 를 금속 부식 억제제로서 사용하는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속 부식 억제제에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 폴리카르복실산계 중합체를 포함하는 조성물 등에 사용되는 금속제 용기, 배관 등에 유용한 금속 부식 억제제에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 일반적으로, 폴리카르복실산을 포함하는 수용액 등은, 금속제의 용기나 배관을 부식시키는 것이 알려져 있어, 금속 부식을 억제하는 기술이 개발되고 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 분자 중에, 황 원자를 갖는, 폴리카르복실산 수용액용의 금속 부식 억제제가 개시되어 있다.

[0004] 특허문헌 2 에는, 특정한 구조로 나타내는 불포화 폴리알킬렌글리콜에테르계 단량체 (a) 유래의 구조 단위 (I) 50 중량% ~ 99 중량% 와, 일반식 (2) 로 나타내는 불포화 모노카르복실산계 단량체 (b) 유래의 구조 단위 (II) 1 중량% ~ 50 중량% 와, 그 단량체 (a) 및/또는 그 단량체 (b) 와 공중합 가능한 단량체 (c) 유래의 구조 단위 (III) 0 중량% ~ 49 중량% (단, 구조 단위 (I), 구조 단위 (II) 및 구조 단위 (III) 의 합계는 100 중량% 이다) 를 갖는 공중합체를 포함하는 공중합체 조성물의 보관 방법으로서, 그 공중합체 조성물 중의 -S-S- 결합을 갖는 화합물의 함유 비율을 0.0001 중량% ~ 0.02 중량% 의 범위 내로 하는, 공중합체 조성물의 보관 방법이 개시되어 있다.

#### 선행기술문헌

##### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2016-60932호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2017-165854호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 상기와 같이, 종래부터 여러 가지의 금속 부식 억제 기술이 개발되고 있는데, 특허문헌 1 에는, 분자 중에, 황 원자를 갖는 금속 부식 억제제가 개시되어 있지만, -SH 기, -S-S- 결합으로부터 선택되는 적어도 1 종을 갖는 것 이외의 화합물에 대해 구체적인 기재는 일절 없고, 특허문헌 2 에도, -S-S- 결합을 갖는 화합물 이외에 금속 부식 억제제로서 사용되는 화합물에 대해서는 일절 기재되어 있지 않아, 추가적인 금속 부식 억제제를 개발할 여지가 있었다.

[0007] 본 발명은, 상기 현 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 특정한 구조의 화합물을 포함하는 새로운 금속 부식 억

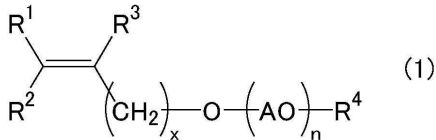
제제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명자는, 금속 부식 억제 물질에 대해 여러 가지 검토한 결과, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 특정한 구조의 폴리알킬렌글리콜 함유 단량체가 각각 1 분자씩 결합한 화합물이 금속 부식 억제 효과에 우수한 것을 알아내어, 상기 과제를 훌륭하게 해결할 수 있는 것에 상도하여, 본 발명에 도달한 것이다.

[0009] 즉 본 발명은, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 하기 식 (1) ;

[0010] [화학식 1]

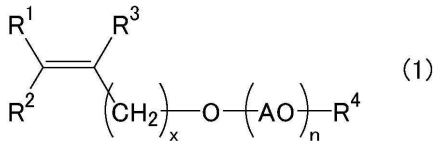


[0011]

[0012] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타낸다.  $R^4$  는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다. (AO) 는, 동일하거나 또는 상이하고, 옥시알킬렌기를 나타낸다. n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 의 수이다. x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 를 포함하는 금속 부식 억제제이다.

[0013] 본 발명은 또, 카르복실기 함유 중합체와, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 하기 식 (1) ;

[0014] [화학식 2]

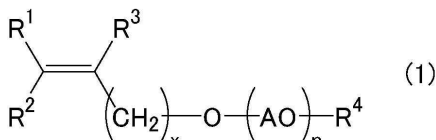


[0015]

[0016] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타낸다.  $R^4$  는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다. (AO) 는, 동일하거나 또는 상이하고, 옥시알킬렌기를 나타낸다. n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 의 수이다. x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 를 포함하고, 상기 화합물 (X) 의 함유 비율이, 카르복실기 함유 중합체 100 질량% 에 대하여, 0.01 ~ 5 질량% 인 조성물이기도 하다.

[0017] 본 발명은 또한, 카르복실기 함유 중합체를 보관 및/또는 수송하는 방법으로서, 상기 보관 및/또는 수송 방법은, 보관 및/또는 수송 용기 중에, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 하기 식 (1) ;

[0018] [화학식 3]

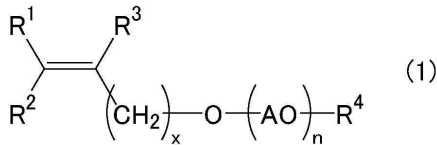


[0019]

[0020] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타낸다.  $R^4$  는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다. (AO) 는, 동일하거나 또는 상이하고, 옥시알킬렌기를 나타낸다. n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 의 수이다. x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 가 50 ~ 30000 ppm 의 농도로 포함 되는 카르복실기 함유 중합체의 보관 및/또는 수송 방법이기도 하다.

[0021] 본 발명은 또한, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 하기 식 (1) ;

[0022] [화학식 4]



[0023]

[0024] (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다. (AO) 는, 동일하거나 또는 상이하고, 옥시알킬렌기를 나타낸다. n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 의 수이다. x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 를 포함하는 조성물을 금속 부식 억제제로서 사용하는 방법이기도 하다.

**발명의 효과**

[0025] 본 발명의 금속 부식 억제제는, 상기 서술한 구성으로 이루어지고, 화합물 (X) 가 금속 부식 억제능이 우수하기 때문에, 금속제 용기, 배관 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 이하에 본 발명의 바람직한 형태에 대해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 기재에만 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 적절히 변경하여 적용할 수 있다. 또한, 이하에 기재되는 본 발명의 개개의 바람직한 형태를 2 또는 3 이상 조합한 형태도, 본 발명의 바람직한 형태에 해당한다.

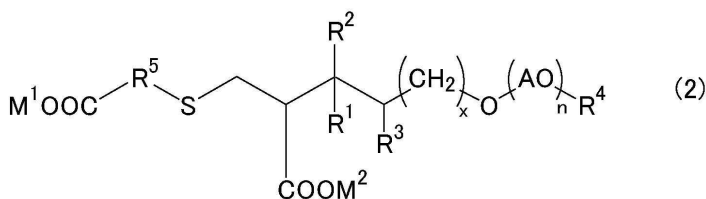
[0027] <<금속 부식 억제제>>

[0028] <화합물 (X)>

[0029] 본 발명의 금속 부식 억제제는, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 상기 식 (1) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 를 포함하는 것이다.

[0030] 상기 화합물 (X) 는, 상기 3 성분이 각각 1 분자씩 결합하고 있는 한, 결합 형태, 결합의 순서는 특별히 제한되지 않지만, 보다 바람직하게는, 아크릴산 (염 또는 에스테르) 과 단량체 (B) 의 부가 반응물에, 메르캅토카르복실산 (염) 의 티올기가 반응한 화합물이다. 상기 화합물 (X) 로서 더욱 바람직하게는 하기 식 (2) ;

[0031] [화학식 5]



[0032]

[0033] (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타낸다. R<sup>4</sup> 는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다. (AO) 는, 동일하거나 또는 상이하고, 옥시알킬렌기를 나타낸다. n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 의 수이다. x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다. R<sup>5</sup> 는, 탄소수 1 ~ 4 의 2 개의 탄화수소기를 나타낸다. M<sup>1</sup> 은, 수소 원자, 금속 원자, 암모늄기, 제 4 급 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타낸다. M<sup>2</sup> 는, 수소 원자, 금속 원자, 암모늄기, 제 4 급 암모늄기, 유기 아민기 또는 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다) 로 나타내는 화합물이다.

[0034] 상기 M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> 에 있어서의 금속 원자로는, 예를 들어, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속 원자 ; 마그네슘, 칼슘 등의 알칼리 토금속 원자 등을 들 수 있다.

[0035] 상기 유기 아민기로는, 예를 들어, 에탄올아민기, 디에탄올아민기, 트리에탄올아민기 등의 알칸올아민기나, 트리에틸아민기 등을 들 수 있다.

[0036]  $M^2$  에 있어서의 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기로는, 예를 들어 후술하는  $R^4$  에 있어서의 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기와 동일한 기를 들 수 있다.

[0037]  $M^1, M^2$  는, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0038] 상기  $R^1 \sim R^5, n, x$  의 바람직한 형태 등은, 메르캅토카르복실산 (염), 단량체 (B) 에 있어서 후술한다.

[0039] 본 발명의 금속 부식 억제제에 있어서의 상기 화합물 (X) 의 함유 비율은, 특별히 제한되지 않지만, 금속 부식 억제제 100 질량% 에 대하여, 1 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하다. 이로써, 금속 부식 억제 효과가 보다 향상된다. 보다 바람직하게는 3 ~ 60 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 4 ~ 50 질량% 이고, 특히 바람직하게는 5 ~ 40 질량% 이다.

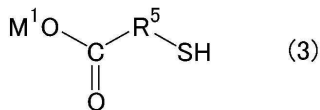
[0040] 금속 부식 억제제 중의 화합물 (X) 의 농도는, 부식 억제능의 관점에서는 높은 편이 바람직하지만, 고농도의 화합물 (X) 를 얻기 위해서, 후술하는 화합물 (X) 제조 공정 이후에 정제 공정을 마련할 필요가 있어, 공정 수의 관점에서 80 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0041] 본 발명의 금속 부식 억제제는, 화합물 (X) 이외에 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다.

[0042] 그 밖의 성분으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 화합물 (X) 의 제조시의 중합 개시제 잔류물, 부생성물, 미반응물 ; 수분 등을 들 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 함유할 수 있다.

[0043] 상기 메르캅토카르복실산 (염) 은, 메르캅토카르복실산 또는 그 염이고, 메르캅토기 (티올기) 와 카르복실기를 갖는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 하기 식 (3) ;

[0044] [화학식 6]



[0045]

[0046] (식 중,  $R^5$  는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소수 1 ~ 6 의 2 개의 탄화수소기를 나타낸다.  $M^1$  은, 수소 원자, 금속 원자, 암모늄기, 유기 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타낸다) 으로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0047] 상기  $M^1$  의 구체예는 상기 서술한 바와 같다.

[0048] 상기  $M^1$  로는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0049] 상기  $R^5$  에 있어서의 2 개의 탄화수소기로는, 특별히 제한되지 않지만, 탄소수 1 ~ 6 의 알칸으로부터 수소 원자를 2 개 인발 (引拔) 하여 얻어지는 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0050] 탄소수 1 ~ 6 의 알칸으로는, 예를 들어, 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산 등의 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬 또는 분기의 알칸을 들 수 있다.

[0051] 상기 알킬렌기 (알칸) 의 탄소수로는, 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 4 이고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 3 이고, 가장 바람직하게는 2 이다.

[0052] 상기 알킬렌기로는, 메틸렌기, 메틸메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, n-펜틸렌기, 이소펜틸렌기, 네오펜틸렌기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는 메틸렌기, 메틸메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기이고, 더욱 바람직하게는 에틸렌기이다.

[0053] 상기 2 개의 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 수산기, 카르복실기, 술폰산기 등을 들 수 있다. 또한, 2 개의 탄화수소기의 탄소수에는 치환기의 탄소의 수는 포함되지 않는 것으로 한다.

[0054] 상기 2 개의 탄화수소기로는, 치환기를 갖지 않는 알킬렌기가 바람직하다.

[0055] 상기 메르캅토카르복실산 (염) 으로서 구체적으로는, 티오글리콜산 (메르캅토아세트산), 3-메르캅토프로피온산, 2-메르캅토프로피온산 (티오락트산), 4-메르캅토프탄산, 티오말산 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 이들의 1

중 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 취기 (臭氣) 가 적은 것 및 경제성의 관점에서, 바람직하게는 3-메르캅토프로피온산 (염) 이고, 보다 바람직하게는 3-메르캅토프로피온산이다.

- [0056] 상기 아크릴산 (염 또는 에스테르) 은, 아크릴산 혹은 그 염 또는 아크릴산에스테르이다.
- [0057] 상기 염으로는 특별히 제한되지 않지만, 금속염, 암모늄염, 제 4 급 암모늄염 또는 유기 아민염 등을 들 수 있다.
- [0058] 상기 아크릴산에스테르는, 아크릴산과 알코올의 에스테르이면, 특별히 제한되지 않지만, 상기 알코올로는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 갖는 알코올인 것이 바람직하다. 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기로는, 후술하는 R<sup>4</sup> 에 있어서의 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기와 동일한 기를 들 수 있다.
- [0059] 상기 아크릴산 (염 또는 에스테르) 으로서 바람직하게는 아크릴산 (염) 이고, 보다 바람직하게는 아크릴산이다.
- [0060] 상기 단량체 (B) 는, 상기 식 (1) 에 있어서의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 이, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기이다. 상기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 는, 수소 원자인 것이 바람직하다. 상기 R<sup>3</sup> 은, 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0061] 상기 식 (1) 중, x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다. x 는, 바람직하게는, 0 ~ 3 이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 2 이다.
- [0062] 상기 식 (1) 에 있어서의 R<sup>4</sup> 는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기이다. 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기로는, 탄소수 1 ~ 30 의 지방족 알킬기, 탄소수 3 ~ 30 의 지환식 알킬기, 탄소수 2 ~ 30 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 30 의 알킬닐기, 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0063] 상기 지방족 또는 지환식 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기 (아밀기), n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-에이코사닐기, i-프로필기, sec-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 1-메틸부틸기, 1-에틸프로필기, 2-메틸부틸기, i-아밀기, 네오펜틸기, 1,2-디메틸프로필기, 1,1-디메틸프로필기, t-아밀기, 1,3-디메틸부틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 2-에틸-2-메틸프로필기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 1,5-디메틸헥실기, t-옥틸기, 분기한 노닐기, 데실기, 도데실기, 스테아릴기, 이코실기, 시클로프로필기, 시클로프로필메틸기, 시클로부틸기, 시클로부틸메틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로헥실프로필기, 시클로도데실기, 노르보르닐기 (C7), 아다만틸기 (C10), 시클로펜틸에틸기 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기의 탄소수로서, 바람직하게는 1 ~ 22 이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 18 이고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 12 이고, 한층 바람직하게는 1 ~ 8 이고, 특히 바람직하게는 1 ~ 4 이다.
- [0065] 상기 알케닐기로는, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 노네닐기, 데세닐기, 도데세닐기, 옥타데세닐기, 이코세닐기 등을 들 수 있다.
- [0066] 상기 알킬닐기로는, 예를 들어, 에틸닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 부티닐기, 펜티닐기, 헥시닐기, 헵티닐기, 옥티닐기, 노니닐기, 데시닐기, 도데시닐기, 옥타데시닐기, 이코시닐기 등을 들 수 있다.
- [0067] 상기 탄소수 2 ~ 30 의 알케닐기 및 알킬닐기의 탄소수로서, 바람직하게는 2 ~ 22 이고, 보다 바람직하게는 2 ~ 18 이고, 더욱 바람직하게는 2 ~ 12 이고, 한층 바람직하게는 2 ~ 8 이고, 특히 바람직하게는 2 ~ 4 이다.
- [0068] 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기로는, 예를 들어, 페닐기 ; 나프틸기 ; 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 3-페닐프로필기, 4-페닐부틸기, 스티릴기 (Ph-CH=C- 기), 신나밀기 (Ph-CH=CHCH<sub>2</sub>- 기), 1-벤조시클로부테닐기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.
- [0069] 상기 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기의 탄소수로는, 바람직하게는 6 ~ 20 이고, 보다 바람직하게는 6 ~ 10 이다.
- [0070] 상기 식 (1) 에 있어서의 R<sup>4</sup> 로서 바람직하게는 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자이다.
- [0071] 상기 식 (1) 중, A0 는, 「동일하거나 또는 상이하고,」 옥시알킬렌기를 나타내지만, 이것은, 폴리알킬렌글리콜 중에 n 개 존재하는 A0 의 옥시알킬렌기가 모두 동일해도 되고, 상이해도 되는 것을 의미한다.

- [0072] 상기 식 (1) 중, A0 로 나타내는 옥시알킬렌기는, 알킬렌옥사이드 부가물이고, 이와 같은 알킬렌옥사이드로는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 이소부틸렌옥사이드, 1-부텐옥사이드, 2-부텐옥사이드, 스티렌옥사이드 등의 탄소수 2 ~ 8 의 알킬렌옥사이드를 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드 등의 탄소수 2 ~ 4 의 알킬렌옥사이드이고, 더욱 바람직하게는, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드이다.
- [0073] 또, 상기 폴리알킬렌글리콜이, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 스티렌옥사이드 등의 중에서 선택되는 임의의 2 종류 이상의 알킬렌옥사이드 부가물인 경우, 랜덤 부가, 블록 부가, 교호 부가 등의 어느 형태여도 된다. 또한, 친수성과 소수성의 밸런스 확보를 위해, 폴리알킬렌글리콜 중의 옥시알킬렌기로서, 옥시에틸렌기를 필수 성분으로서 갖는 것이 바람직하고, 50 몰% 이상이 옥시에틸렌기인 것이 보다 바람직하고, 90 몰% 이상이 옥시에틸렌기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0074] 상기 식 (1) 중, n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 이다. 바람직하게는 2 이상이고, 보다 바람직하게는 5 이상이고, 더욱 바람직하게는 10 이상이고, 특히 바람직하게는 15 이상이고, 가장 바람직하게는 20 이상이고, 또, 250 이하인 것이 바람직하다. 또, 바람직한 범위로는, 2 ~ 300 이고, 보다 바람직하게는 5 ~ 300, 더욱 바람직하게는 10 ~ 250, 특히 바람직하게는 15 ~ 250, 한층 바람직하게는 20 ~ 200 이다.
- [0075] 상기 단량체 (B) 로는, 예를 들어, 비닐알코올, 알릴알코올, 메탈릴알코올(2-메틸-알릴알코올), 3-메틸-3-부텐-1-올, 3-메틸-2-부텐-1-올, 2-메틸-3-부텐-1-올, 2-메틸-2-부텐-1-올 등의 탄소수 2 ~ 8 의 불포화 알코올에 알킬렌옥사이드를 1 ~ 300 몰 부가시킨 화합물 및 이들의 말단 소수 변성물 등을 들 수 있다.
- [0076] 구체적으로는, 폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-2-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-3-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(1,1-디메틸-2-프로페닐)에테르, 폴리에틸렌폴리프로필렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 폴리에틸렌폴리프로필렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르 ; 메톡시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 에톡시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 1-프로폭시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 시클로헥실옥시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 1-옥틸옥시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 노닐알콕시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 라우릴알콕시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 스테아릴알콕시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 페녹시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 나프톡시폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 에톡시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 1-프로폭시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 시클로헥실옥시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 1-옥틸옥시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 노닐알콕시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 라우릴알콕시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 스테아릴알콕시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 페녹시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르, 나프톡시폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르 등을 들 수 있다.
- [0077] 이들 중에서도, 메탈릴알코올, 3-메틸-3-부텐-1-올에 알킬렌옥사이드를 부가시킨 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜모노(3-메틸-3-부테닐)에테르, 폴리에틸렌글리콜모노(2-메틸-2-프로페닐)에테르이다.
- [0078] <화합물 (X) 의 제조 방법>
- [0079] 상기 화합물 (X) 의 제조 방법으로는, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 상기 식 (1) 로 나타내는 단량체 (B) 를 각각 1 분자씩 결합시키는 한 특별히 제한되지 않지만, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 상기 식 (1) 로 나타내는 단량체 (B) 를 혼합함으로써 합성 가능하다. 또, 필요에 따라 라디칼 중합 개시제의 존재하에 있어서, 반응시켜도 된다.
- [0080] 상기 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 단량체 (B) 를 포함하는 조성물에 있어서의 각 성분의 질량 비율은, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 단량체 (B) = 0.5 ~ 15/0.5 ~ 15/70 ~ 99 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1.0 ~ 10/1.0 ~ 10/80 ~ 98 이고, 더욱 바람직하게는 1.5 ~ 5/1.5 ~ 5/90 ~ 97 이다.
- [0081] 상기 조성물 중의 메르캅토카르복실산 (염) 의 함유량은, 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 단량체 (B) 의 총량 100 몰에 대하여, 바람직하게는 5 ~ 50 몰이다. 이로써, 얻어지는 반응 생성물 중의 화합물 (X) 의 함유량

이 보다 바람직한 범위가 된다. 보다 바람직하게는 10 ~ 45 몰이고, 더욱 바람직하게는 20 ~ 35 몰이다.

[0082] 상기 라디칼 중합 개시제로는, 라디칼을 발생시키는 한 특별히 제한되지 않지만, 수용액 중에서 반응시키는 경우에는, 수용성의 중합 개시제, 예를 들어, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염 ; 과산화수소 ; 2,2'-아조비스-2-메틸프로피온아미딘염산염 등의 아조아미딘 화합물, 2,2'-아조비스-2-(2-이미다졸린-2-일)프로판염산염 등의 고리형 아조아미딘 화합물, 2-카르바모일아조이소부티로니트릴 등의 아조니트릴 화합물 등의 수용성 아조계 개시제 등이 사용되고, 이 때, 아황산수소나트륨 등의 알칼리 금속 아황산염, 메타이아황산염, 차아인산나트륨, 몰염 등의 Fe (II) 염, 하이드록시메탄술폰산나트륨 2 수화물, 하이드록실아민염산염, 티오우레아, L-아스코르브산 (염), 에리소르브산 (염) 등의 촉진제를 병용할 수도 있다. 그 중에서도, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산염, 과산화수소가 바람직하다. 또 과황산염, 과산화수소와 L-아스코르브산 (염) 등의 촉진제를 조합하는 것도 바람직하다. 이들 라디칼 중합 개시제나 촉진제는 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0083] 또, 저급 알코올, 방향족 혹은 지방족 탄화수소, 에스테르 화합물 또는 케톤 화합물을 용매로 하여 반응을 실시하는 경우, 또는, 용매를 사용하지 않고 반응을 실시하는 경우에는, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 나트륨퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드 ; t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드 ; 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이 때 아민 화합물 등의 촉진제를 병용할 수도 있다. 또한, 물-저급 알코올 혼합 용매를 사용하는 경우에는, 상기의 여러 가지의 라디칼 중합 개시제 또는 라디칼 중합 개시제와 촉진제의 조합 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0084] 상기 라디칼 중합 개시제를 사용하는 경우, 그 사용량은, 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 단량체 (B) 의 총량 100 몰에 대하여, 바람직하게는 20 몰 이하, 더욱 보다 바람직하게는 10 몰 이하, 특히 바람직하게는 5 몰 이하, 가장 바람직하게는 3 몰 이하이다.

[0085] 상기 반응에 있어서, 반응 온도로는, 0 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 또, 150 ℃ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 10 ℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 15 ℃ 이상이다. 또, 보다 바람직하게는 100 ℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 90 ℃ 이하이다.

[0086] 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 단량체 (B) 의 반응 용기에 대한 투입 방법은 특별히 한정되지 않고, 전체량을 반응 용기에 초기에 일괄 투입하는 방법 ; 전체량을 반응 용기에 분할 또는 연속 투입하는 방법 ; 일부를 반응 용기에 초기에 투입하고, 나머지를 반응 용기에 분할 또는 연속 투입하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 라디칼 중합 개시제를 사용하는 경우, 반응 용기에 처음부터 주입해도 되고, 반응 용기에 적하해도 되고, 또 목적에 따라 이들을 조합해도 된다.

[0087] 상기 반응에 의해 얻어진 화합물 (X) 의 동정은, 고속 액체 크로마토그래피 (HPLC) 및 액체 크로마토그래피 질량 분석계 (LC-MS) 에 의해 실시할 수 있다.

[0088] 본 발명의 금속 부식 억제제는, 금속제 용기 등을 사용하여 반응, 보관, 수송을 실시하는 조성물에 첨가하여 사용하는 것이 바람직하다.

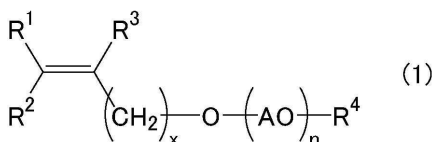
[0089] 상기 조성물로는 특별히 제한되지 않지만, 후술하는 카르복실기 함유 중합체나 그 원료를 포함하는 조성물인 것이 바람직하다.

[0090] 상기 조성물 중의 본 발명의 금속 부식 억제제의 농도는, 100 ~ 100000 ppm 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 500 ~ 50000 ppm 이고, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 40000 ppm 이고, 특히 바람직하게는 2000 ~ 30000 ppm 이다.

[0091] 조성물 중의 금속 부식 억제제의 농도는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0092] 본 발명은, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 하기 식 (1) ;

[0093] [화학식 7]



[0094]

- [0095] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소 원자, 또는, 메틸기를 나타낸다.  $R^4$  는, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기를 나타낸다. (AO) 는, 동일하거나 또는 상이하고, 옥시알킬렌기를 나타낸다. n 은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 ~ 300 의 수이다. x 는, 0 ~ 4 의 수를 나타낸다) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 를 금속 부식 억제제로서 사용하는 방법이기도 하다. 화합물 (X) 의 바람직한 형태는, 상기 서술한 바와 같다.
- [0096] <<조성물>>
- [0097] 본 발명은 또, 카르복실기 함유 중합체와, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 상기 식 (1) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 를 포함하고, 상기 화합물 (X) 의 함유 비율이, 카르복실기 함유 중합체 100 질량% 에 대하여, 0.01 ~ 5 질량% 인 조성물이기도 하다.
- [0098] 카르복실기 함유 중합체를 금속제 용기, 배관 등을 사용하여 제조, 보관이나 수송을 실시하는 경우, 카르복실기의 영향에 의해, 용기 등에 금속 부식이 발생할 우려가 있지만, 카르복실기 함유 중합체를 포함하는 조성물이 화합물 (X) 를 특정한 비율로 포함함으로써, 용기 등의 금속 부식을 억제할 수 있다. 이 때문에, 본 발명의 조성물은 보존 안정성이 우수하다.
- [0099] 상기 화합물 (X) 의 함유 비율로서 바람직하게는 0.02 ~ 3 질량% 이고, 보다 바람직하게는 0.03 ~ 2 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 1.5 질량% 이다.
- [0100] 상기 조성물은, 카르복실기 함유 중합체와 화합물 (X) 를 혼합하여 조제할 수 있다.
- [0101] 상기 조성물 중의 화합물 (X) 의 농도는, 50 ~ 30000 ppm 인 것이 바람직하다. 이로써 본 발명의 조성물은 보존 안정성이 보다 우수한 것이 된다. 보다 바람직하게는 100 ~ 20000 ppm 이고, 더욱 바람직하게는 200 ~ 10000 ppm 이고, 특히 바람직하게는 250 ~ 8000 ppm 이다.
- [0102] 상기 조성물의 pH 는 특별히 제한되지 않지만, 산성 조건하에 있어서 금속 부식이 생기기 쉽기 때문에, pH 7 이하의 조성물에 있어서 상기 화합물 (X) 가 포함됨으로써, 본 발명의 기술적 의의가 특히 효과적으로 발휘된다. 한편, 조성물의 pH 가 과도하게 낮은 경우에는 카르복실기 함유 중합체의 보존 안정성의 관점에서 바람직하지 않고, 상기 조성물의 pH 는 3 ~ 10 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 pH 4 ~ 9 이고, 더욱 바람직하게는 pH 5 ~ 7 이다. pH 의 조정은, 예를 들어, 1 가 금속 또는 2 가 금속의 수산화물이나 탄산염 등의 무기염 ; 암모니아 ; 유기 아민 ; 등의 알칼리성 물질을 사용하여 실시할 수 있다.
- [0103] 상기 조성물은, 카르복실기 함유 중합체와 화합물 (X) 이외의 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0104] 상기 그 밖의 성분으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 중합 개시제 잔류물, 잔존 모노머, 중합시의 부생성물, 수분 등을 들 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 함유할 수 있다.
- [0105] 상기 조성물 중의 그 밖의 성분의 함유 비율은, 조성물 100 질량% 에 대하여, 30 ~ 90 질량% 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 40 ~ 80 질량% 이다.
- [0106] 조성물의 농도에 대해서는, 부식 억제나 시멘트 분산에 관한 유효 성분의 함유량의 관점에서 고농도인 것이 바람직하지만, 용액의 점성을 비롯한 취급의 관점에서는, 저농도인 것이 바람직하다.
- [0107] <카르복실기 함유 중합체>
- [0108] 상기 카르복실기 함유 중합체는, 카르복실기를 갖는 중합체이면 특별히 제한되지 않지만, 불포화 카르복실산계 단량체 (A) 유래의 구조 단위 (a) 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0109] 상기 불포화 카르복실산계 단량체 (A) 로는, 불포화 모노카르복실산계 단량체나 불포화 디카르복실산계 단량체 등이 바람직하고, 불포화 모노카르복실산계 단량체로는, 분자 내에 불포화기와 카르보 아니온을 형성할 수 있는 기를 1 개씩 갖는 단량체이면 되고, 예를 들어, (메타)아크릴산, 크로톤산, 티글린산, 3-메틸크로톤산, 2-메틸-2-펜텐산 등 ; 이들 1 가 금속염, 2 가 금속염, 암모늄염, 유기 아민염이 바람직하다. 상기 불포화 디카르복실산계 단량체로는, 분자 내에 불포화기를 1 개와 카르보 아니온을 형성할 수 있는 기를 2 개를 갖는 단량체이면 되고, 말레산, 이타콘산, 메사콘산, 시트라콘산, 푸마르산 등이나, 그것들의 1 가 금속염, 2 가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염 등, 그것들의 무수물, 또는, 하프 에스테르가 바람직하다.
- [0110] 상기 불포화 카르복실산계 단량체 (A) 로는, (메타)아크릴산, 말레산 및/또는 이들의 염이 바람직하다. 보다 바람직하게는 (메타)아크릴산 및/또는 이들의 염이고, 더욱 바람직하게는 아크릴산 및/또는 그 염이다.

- [0111] 상기 카르복실기 함유 중합체는, 또한, 상기 단량체 (B) 유래의 구조 단위 (b) 및/또는 단량체 (B) 이외의 (폴리)알킬렌글리콜 함유 단량체 (C) 유래의 구조 단위 (c) 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0112] 상기 카르복실기 함유 중합체가 구조 단위 (a) 및 (b) 를 갖는 형태, 그리고, 구조 단위 (a) 및 (c) 를 갖는 형태는, 본 발명의 바람직한 실시형태 중 하나이다.
- [0113] 상기 단량체 (B) 의 구체예 및 바람직한 형태는, 상기 서술한 바와 같다.
- [0114] 상기 단량체 (B) 이외의 (폴리)알킬렌글리콜 함유 단량체 (C) 로는, 예를 들어, 하이드록시부틸비닐에테르 등의 하이드록시알킬비닐에테르에 알킬렌옥사이드를 1 ~ 300 몰 부가시킨 화합물 및 이들의 말단 소수 변성물 ; 에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 등의 알킬렌글리콜의 부가 몰수 1 ~ 300 의 (폴리)알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트 ; 에틸렌글리콜메톡시(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜메톡시(메타)아크릴레이트 등의 알킬렌글리콜의 부가 몰수 1 ~ 300 의 알콕시(폴리)알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트 ; 탄소 원자수 1 ~ 30 의 알코올이나 아민에 탄소 원자수 2 ~ 18 의 알킬렌옥사이드를 1 ~ 500 몰 부가시킨 알킬(폴리)알킬렌글리콜과 상기 불포화 디카르복실산류와의 디에스테르류 ; 상기 불포화 디카르복실산류와 탄소 원자수 2 ~ 18 의 글리콜 또는 이들의 글리콜의 부가 몰수 2 ~ 500 의 폴리알킬렌글리콜과 디에스테르류 ; (폴리)에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트류 ; 폴리에틸렌글리콜디말레이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜디말레이트류 등을 들 수 있다.
- [0115] 단량체 (C) 로서 바람직하게는, 알킬렌글리콜의 부가 몰수 1 ~ 300 의 (폴리)알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트 ; 알킬렌글리콜의 부가 몰수 1 ~ 300 의 알콕시(폴리)알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트이고, 보다 바람직하게는 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트이다.
- [0116] 상기 카르복실기 함유 중합체는, 또한, 상기 불포화 카르복실산계 단량체 및 단량체 (B) 이외의 그 밖의 단량체 (E) 유래의 구조 단위 (e) 를 갖고 있어도 된다.
- [0117] 그 밖의 단량체 (E) 로는, 예를 들어, 하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 하이드록시알킬(메타)아크릴레이트류 ; 메틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 불포화 모노카르복실산류와 탄소 원자수 1 ~ 30 의 알코올과의 에스테르류 ; (무수)말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 불포화 디카르복실산류와 탄소 원자수 1 ~ 30 의 알코올과의 디에스테르류 ; 상기 불포화 디카르복실산류와 탄소 원자수 1 ~ 30 의 아민과의 디아미드류 ; 헥사디올디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트 등의 다관능 (메타)아크릴레이트류 ; 비닐술포네이트, (메타)알릴술포네이트, 2-메틸프로판술포산(메타)아크릴아미드, 스티렌술포산 등의 불포화 술포산 (염) 류 ; 메틸(메타)아크릴아미드 등의 불포화 모노카르복실산류와 탄소 원자수 1 ~ 30 의 아민과의 아미드류 ; 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔 등의 비닐 방향족류 ; 1,4-부탄디올모노(메타)아크릴레이트 등의 알칸디올모노(메타)아크릴레이트류 ; 부타디엔, 이소프렌 등의 디엔류 ; (메타)아크릴(알킬)아미드, N-메틸올(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드 등의 불포화 아미드류 ; (메타)아크릴로니트릴 등의 불포화 시안류 ; 아세트산비닐 등의 불포화 에스테르류 ; (메타)아크릴산 아미노에틸, (메타)아크릴산디메틸아미노에틸, 비닐피리딘 등의 불포화 아민류 ; 디비닐벤젠 등의 디비닐 방향족류 ; (메타)알릴알코올, 글리시딜(메타)알릴에테르 등의 알릴류 등을 들 수 있다. 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0118] 상기 카르복실기 함유 중합체는, 구조 단위 (a) 의 비율이 전체 구조 단위 100 질량% 에 대해 1 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하다. 이로써, 상기 중합체의 시멘트 등에 대한 분산 성능이 보다 향상되기 때문에 여러 가지의 용도에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0119] 상기 구조 단위 (a) 의 비율로서 보다 바람직하게는 전체 구조 단위 100 질량% 에 대해 1.5 ~ 70 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 2 ~ 60 질량% 이고, 한층 바람직하게는 2.5 ~ 55 질량% 이고, 보다 한층 바람직하게는 2.5 ~ 50 질량% 이고, 특히 바람직하게는 3 ~ 45 질량% 이고, 가장 바람직하게는 3 ~ 40 질량% 이다.
- [0120] 또한, 구조 단위 (a) 의 카르복실기가 염형인 경우, 그 질량은, 대응하는 산형의 구조 단위로서 질량을 계산하는 것으로 한다. 예를 들어 (메타)아크릴산나트륨 유래의 구조이면, (메타)아크릴산 유래의 구조로서 질량 비율을 계산한다. 후술하는 그 밖의 단량체도 동일하게 단량체가 염형인 경우에는, 산형의 단량체로서 질량을 계산한다.
- [0121] 상기 카르복실기 함유 중합체는, 구조 단위 (b) 및 (c) 의 합계의 비율이 전체 구조 단위 100 질량% 에 대해

20 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30 ~ 98.5 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 40 ~ 98 질량% 이고, 한층 바람직하게는 45 ~ 97.5 질량% 이고, 보다 한층 바람직하게는 50 ~ 97.5 질량% 이고, 특히 바람직하게는 55 ~ 97 질량% 이고, 가장 바람직하게는 60 ~ 97 질량% 이다.

[0122] 상기 카르복실기 함유 중합체는, 구조 단위 (e) 의 비율이 전체 구조 단위 100 질량% 에 대해 0 ~ 30 질량% 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0 ~ 20 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이고, 특히 바람직하게는 0 ~ 5 질량% 이고, 가장 바람직하게는 0 질량% 이다.

[0123] 상기 카르복실기 함유 중합체는, 중량 평균 분자량이 5000 ~ 200000 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 6000 ~ 150000 이고, 더욱 바람직하게는 7000 ~ 100000 이고, 특히 바람직하게는 8000 ~ 50000 이다. 중합체의 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해, 후술하는 실시예에 기재된 조건으로 측정할 수 있다.

[0124] <카르복실기 함유 중합체의 제조 방법>

[0125] 상기 카르복실기 함유 중합체의 제조는 특별히 제한되지 않지만, 단량체 성분을 중합함으로써 제조할 수 있고, 단량체 성분의 구체예 및 바람직한 예는, 상기 서술한 바와 같다. 또, 단량체 성분 100 질량% 에 대한 단량체 (A), (B), (C) 및 (E) 의 함유 비율은, 상기 서술한 전체 구조 단위 100 질량% 에 대한 구조 단위 (a), (b), (c) 및 (e) 의 비율과 동일하다.

[0126] 얻어지는 중합체의 분자량 조절을 위해서, 연쇄 이동제를 사용할 수 있다. 연쇄 이동제로는, 예를 들어, 메르캅토에탄올, 티오글리세롤, 메르캅토카르복실산류, 2-메르캅토에탄술폰산 등의 티올계 연쇄 이동제 ; 이소프로필알코올 등의 2 급 알코올 ; 아인산, 차아인산 및 그 염 (차아인산나트륨, 차아인산칼륨 등), 아황산, 아황산수소, 아이티온산, 메타중아황산 및 그 염 (아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 아이티온산나트륨, 메타중아황산나트륨 등) 의 저급 산화물 및 그 염 등의 친수성 연쇄 이동제를 들 수 있다. 이들 중에서도 바람직하게는 티올계 연쇄 이동제이다.

[0127] 상기 연쇄 이동제로는 또, 소수성 연쇄 이동제를 사용할 수도 있다. 소수성 연쇄 이동제로는, 예를 들어, 부탄티올, 옥탄티올, 데칸티올, 도데칸티올, 헥사데칸티올, 옥타데칸티올, 시클로헥실메르캅탄, 티오펜올, 티오글리콜산옥틸, 3-메르캅토프로피온산옥틸 등의 탄소수 3 이상의 탄화수소기를 갖는 티올계 연쇄 이동제가 바람직하게 사용된다.

[0128] 또, 공중합체의 분자량 조절을 위해서는, 단량체 (e) 로서, (메타)알릴술폰산 (염) 류 등의 연쇄 이동성이 높은 단량체를 사용하는 것도 유효하다.

[0129] 상기 연쇄 이동제의 사용량은, 적절히 설정하면 되는데, 단량체 성분의 총량 100 몰에 대하여, 바람직하게는 20 몰 이하, 보다 바람직하게는 15 몰 이하, 더욱 바람직하게는 10 몰 이하이다.

[0130] 상기 중합 반응은, 필요에 따라 라디칼 중합 개시제를 사용하고, 용액 중합이나 괴상 중합 등의 방법에 의해 실시할 수 있다.

[0131] 라디칼 중합 개시제의 구체예 및 바람직한 예는, 상기 서술한 바와 같다.

[0132] 용액 중합은, 회분식으로도 연속식으로도 또는 그것들의 조합으로도 실시할 수 있고, 그 때에 사용되는 용매로는, 예를 들어, 물 ; 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥산, n-헥산 등의 방향족 또는 지방족 탄화수소 ; 아세트산에틸 등의 에스테르 화합물 ; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 화합물 ; 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 고리형 에테르 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 수용액 중합법에 의해 중합하는 것이 바람직하다.

[0133] 상기 라디칼 중합 개시제의 사용량은, 단량체 성분의 총량 100 몰에 대하여, 바람직하게는 0.001 몰 이상, 보다 바람직하게는 0.01 몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 몰 이상, 특히 바람직하게는 0.2 몰 이상이고, 또, 바람직하게는 20 몰 이하, 보다 바람직하게는 10 몰 이하, 더욱 바람직하게는 5 몰 이하, 특히 바람직하게는 3 몰 이하이다.

[0134] 상기 중합 반응에 있어서, 중합 온도 등의 중합 조건으로는, 사용되는 중합 방법, 용매, 중합 개시제, 연쇄 이동제에 따라 적절히 정해지지만, 중합 온도로는, 0 °C 이상인 것이 바람직하고, 또, 150 °C 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30 °C 이상이고, 더욱 바람직하게는 50 °C 이상이다. 또, 보다 바람직하게는 120 °C 이하이고, 더욱 바람직하게는 100 °C 이하이다.

- [0135] 각 단량체 성분의 반응 용기에 대한 투입 방법은 특별히 한정되지 않고, 전체량을 반응 용기에 초기에 일괄 투입하는 방법 ; 전체량을 반응 용기에 분할 또는 연속 투입하는 방법 ; 일부를 반응 용기에 초기에 투입하고, 나머지를 반응 용기에 분할 또는 연속 투입하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 반응 도중에 각 모노머의 반응 용기에 대한 투입 속도를 연속적 또는 단계적으로 바꾸고, 각 단량체의 단위 시간당의 투입 중량비를 연속적 또는 단계적으로 변화시킴으로써, 모노머비가 상이한 2 종 이상의 공중합체를 중합 반응 중에 동시에 합성하도록 해도 된다. 또한, 라디칼 중합 개시제는 반응 용기에 처음부터 주입해도 되고, 반응 용기에 적하해도 되고, 또 목적에 따라 이들을 조합해도 된다.
- [0136] 상기와 같이 하여 얻어진 중합체는, 그대로도 분산제 등의 여러 가지 용도에 사용할 수 있지만, 필요에 따라, 추가로 알칼리성 물질로 중화하여 사용해도 된다. 알칼리성 물질로는, 1 가 금속 또는 2 가 금속의 수산화물이나 탄산염 등의 무기염 ; 암모니아 ; 유기 아민이 바람직하다. 또, 반응 종료 후, 필요하다면 농도 조정을 실시할 수도 있다.
- [0137] <<카르복실기 함유 중합체의 보관 및/또는 수송 방법>>
- [0138] 본 발명은 또, 카르복실기 함유 중합체를 보관 및/또는 수송하는 방법으로서, 상기 보관 및/또는 수송 방법은, 보관 및/또는 수송 용기 중에, 메르캅토카르복실산 (염), 아크릴산 (염 또는 에스테르) 및 상기 식 (1) 로 나타내는 단량체 (B) 가 각각 1 분자씩 결합한 화합물 (X) 가 50 ~ 30000 ppm 의 농도로 포함되는 카르복실기 함유 중합체의 보관 및/또는 방법이기도 하다.
- [0139] 카르복실기 함유 중합체를 보관 및/또는 수송할 때에, 용기 중에 화합물 (X) 를 상기 농도로 포함함으로써, 금속제 용기나 배관 등을 사용한 경우에도, 금속 부식을 충분히 억제하여, 카르복실기 함유 중합체를 안정적으로 보관 및/또는 수송을 실시할 수 있다.
- [0140] 상기 화합물 (X) 의 농도로서 바람직하게는 100 ~ 20000 ppm 이고, 보다 바람직하게는 200 ~ 10000 ppm 이고, 더욱 바람직하게는 250 ~ 8000 ppm 이다.
- [0141] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 수송에는, 수송 기계 등을 사용하여 운반하는 방법에 더하여, 수송 기계 등을 사용하지 않고 운반하는 방법도 포함되는 것으로 한다. 또, 상기 카르복실기 함유 중합체의 수송 중에는, 카르복실기 함유 중합체가 보관되어 있는 상태이기도 하다.
- [0142] 상기 보관 및/또는 수송 방법에 있어서, 보관 및/또는 수송 용기 중의 화합물 (X) 의 함유량은, 카르복실기 함유 중합체 100 질량% 에 대하여, 0.01 ~ 5 질량% 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.02 ~ 3 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 0.03 ~ 2 질량% 이고, 특히 바람직하게는 0.05 ~ 1.5 질량% 이다.
- [0143] 상기 보관 및/또는 수송 (운반) 방법에 있어서의 보관 및/또는 수송 용기는, 금속제인 것이 바람직하다. 화합물 (X) 는 금속 부식 억제능이 우수하기 때문에, 금속제의 보관 및/또는 수송 용기를 사용한 경우에, 본 발명의 기술적 의의가 특히 효과적으로 발휘된다.
- [0144] 상기 금속으로는, 철, 탄소강, 스테인리스강 등의 철이나 철합금 등의 철계 금속 ; 구리나 황동, 백동 등의 구리 합금 ; 아연이나 아연 합금 ; 마그네슘이나 마그네슘 합금 ; 알루미늄이나 알루미늄 합금 ; 니켈이나 니켈 합금 ; 크롬이나 크롬 합금 ; 납, 주석, 망간, 코발트, 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 카드뮴 등이나 그것들의 합금 등을 들 수 있다. 상기 금속 중에서도 바람직하게는 철계 금속이고, 보다 바람직하게는 철이다.
- [0145] 상기 보관 및/또는 수송 용기 중의 카르복실기 함유 중합체 조성물의 pH 는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 pH 3 ~ 10 이다. 보다 바람직하게는 pH 4 ~ 9 이고, 더욱 바람직하게는 pH 5 ~ 7 이다. pH 의 조정은, 예를 들어, 1 가 금속 또는 2 가 금속의 수산화물이나 탄산염 등의 무기염 ; 암모니아 ; 유기 아민 ; 등의 알칼리성 물질을 사용하여 실시할 수 있다.
- [0146] 상기 보관 및/또는 수송 방법에 있어서의 카르복실기 함유 중합체의 보관 및/또는 수송 온도는 특별히 제한되지 않지만, 0 ~ 50 °C 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5 ~ 40 °C 이고, 더욱 바람직하게는 5 ~ 30 °C 이다. 본 카르복실기 함유 중합체의 보관 및/또는 수송은 수용액 형태가 상정되기 때문에, 취급 성상·동결의 관점에서는 온도가 높은 상태에서의 취급이 바람직한 한편, 중합체의 보존 안정성의 관점에서는 저온에서의 취급이 바람직하다.
- [0147] 상기 보관 방법에 있어서의 보관 기간은, 특별히 제한되지 않지만, 기간이 10 시간 이상이면, 본 발명의 효과가 현저하게 발휘되기 때문에 바람직하다. 보다 바람직하게는 1 일간 이상, 더욱 바람직하게는 3 일간 이상, 특히 바람직하게는 7 일간 이상, 한층 바람직하게는 14 일간 이상, 가장 바람직하게는 28 일간 이상이다.

또, 상기 보관 기간은, 통상 360 일간 이하인 것이 바람직하다.

- [0148] 상기 수송 방법에 있어서의 수송 기간은, 특별히 제한되지 않지만, 기간이 10 시간 이상이면, 본 발명의 효과가 현저하게 발휘되기 때문에 바람직하다. 보다 바람직하게는 1 일간 이상, 더욱 바람직하게는 3 일간 이상, 특히 바람직하게는 7 일간 이상, 한층 바람직하게는 14 일간 이상, 가장 바람직하게는 28 일간 이상이다. 또, 상기 수송 기간은, 통상 60 일간 이하인 것이 바람직하다.
- [0149] 상기 카르복실기 함유 중합체의 보관 및/또는 수송 용기 내의 분위기는, 공기 분위기여도 되는데, 성분의 변질 및 흡습 방지 등을 위해 불활성 분위기로 해도 된다. 불활성 가스로는, 질소, 아르곤 등을 들 수 있다.
- [0150] 또, 상기 보관 및/또는 수송 용기 내의 압력은, 특별히 한정되지 않는다. 상압 (대기압) 하, 감압하, 가압하 중 어느 압력하여도 된다. 바람직하게는, 상압하 또는 가압하에서 실시하는 것이 좋다. 또, 상압 (대기압) 하에서 보관 및/또는 수송하면, 가압 장치나 감압 장치를 병설할 필요가 없고, 또 내압제의 보관 및/또는 수송 용기나 배관을 사용할 필요가 없다. 이 때문에, 비용의 관점에서는, 상압 (대기압) 이 바람직하다.
- [0151] 상기 보관 및/또는 수송 방법에 있어서의 카르복실기 함유 중합체는, 카르복실기를 갖는 중합체이면 특별히 제한되지 않지만, 상기 본 발명의 조성물에 있어서의 카르복실기 함유 중합체와 동일한 중합체가 바람직하다.
- [0152] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 「부」는 「질량부」를, 「%」는 「질량%」를 의미하는 것으로 한다.
- [0153] 실시예에 있어서의 각종 측정은, 이하와 같이 하여 실시하였다.
- [0154] <GPC 분석 조건>
- [0155] 사용 칼럼 : 토소사 제조, TSK guard column SWXL, TSKgel G4000SWXL, G3000SWXL 및 G2000SWXL 을 모두 직렬 접속한 것
- [0156] 용리액 : 물 10999 g, 아세트니트릴 6001 g 의 혼합 용매에 아세트산나트륨 3 수화물 115.6 g 을 용해하고, 또한 아세트산으로 pH 6.0 으로 조정된 용액
- [0157] 투입량 : 0.5 % 용리액 용액 100  $\mu$ l
- [0158] 용리액 유속 : 1.0 ml/min
- [0159] 칼럼 온도 : 40  $^{\circ}$ C
- [0160] 표준 물질 : 폴리에틸렌글리콜, 피크톱 분자량 (Mp) 255000, 200000, 107000, 72750, 44900, 31440, 21300, 11840, 6450, 4020, 1470
- [0161] 검량선 차수 : 삼차식
- [0162] 검출기 : 니혼 Waters 사 제조 410 시차 굴절 검출기
- [0163] 해석 소프트웨어 : 니혼 Waters 사 제조 MILLENNIUM Ver. 3.21
- [0164] <HPLC 분석 조건>
- [0165] 사용 칼럼 : Waters 사 제조, Atlantis dC18 5  $\mu$ m 4.6  $\times$  20 mm Guard Column 및 Waters 사 제조 Atlantis dC18 5  $\mu$ m 4.6  $\times$  250 mm Column 2 개를 모두 직렬 접속한 것
- [0166] 용리액 : 물 10800 g, 아세트니트릴 7200 g 의 혼합 용매에 아세트산나트륨 3 수화물 4.5 g, 아세트산을 63 g 을 혼합한 용액
- [0167] 투입량 : 1.0 % 용리액 용액 100  $\mu$ l
- [0168] 용리액 유속 : 1.0 ml/min
- [0169] 칼럼 온도 : 40  $^{\circ}$ C
- [0170] 검출기 : 니혼 Waters 사 제조 410 시차 굴절 검출기
- [0171] 해석 소프트웨어 : 니혼 Waters 사 제조 MILLENNIUM Ver. 3.21

- [0172] <LC-MS 분석 조건>
- [0173] 장치 : 사모 피셔 사이언티픽사 제조, LTQ-XL (MS), Ultimate3000 (LC)
- [0174] 사용 칼럼 : Waters 사 제조 Atlantis dC18 5  $\mu$ m 4.6  $\times$  250 mm Column 2 개를 직렬 접속한 것
- [0175] 용리액 : A ; 2 mM 아세트산암모늄수/아세토니트릴 = 4/6 용액, B ; 1 % 아세트산 수용액을, A/B = 99/1 로 혼합한 용액
- [0176] 이온화법 : ESI 법, 정·부이온 검출
- [0177] 검출 범위 : M/z : 50 ~ 2000
- [0178] 용리액 유속 : 1 ml/min (Split 1/5)
- [0179] 칼럼 온도 : 40  $^{\circ}$ C
- [0180] 투입 : 20  $\mu$ L, 오토 샘플
- [0181] <강판 부식성 시험>
- [0182] 시험편 (구멍이 뚫린 압연 강판, 세로 50 mm  $\times$  가로 25 mm  $\times$  두께 1.6 mm, SS400) 을 테플론 (등록 상표) 제의 끈으로, 유리 용기 중의 시험 용액에 전체가 잠기도록 매달고, 40  $^{\circ}$ C 에서 정지 (靜置) 한다. 소정 일수 경과 후, 강판의 중량을 측정하여, 초기부터의 중량 변화를 기록하여, 강판 중량 감소의 비율을 구한다.
- [0183] <고형분 측정 방법>
- [0184] 1. 알루미늄 접시를 정밀 칭량한다.
- [0185] 2. 1. 에서 정밀 칭량한 알루미늄 접시에 고형분 측정물을 정밀 칭량한다.
- [0186] 3. 질소 분위기하 130  $^{\circ}$ C 로 조온한 건조기에 2. 에서 정밀 칭량한 고형분 측정물을 1 시간 넣는다.
- [0187] 4. 1 시간 후, 건조기로부터 취출하고, 실온의 데시케이터 내에서 15 분간 방랭한다.
- [0188] 5. 15 분 후, 데시케이터로부터 취출하고, 알루미늄 접시 + 측정물을 정밀 칭량한다.
- [0189] 6. 5. 에서 얻어진 질량으로부터 1. 에서 얻어진 알루미늄 접시의 질량을 빼고, 2. 에서 얻어진 고형분 측정물의 질량으로 나눔으로써 고형분을 측정한다.
- [0190] [실시에 1] : 부식 억제 올리고머 (1) 의 제조
- [0191] 유리제 반응 용기에 이온 교환수 19.2 부, 메르캅토프로피온산 1.08 부, 아크릴산 0.73 부, 3-메틸-3-부텐-1-올 (이소프레놀) 의 수산기에 에틸렌옥사이드를 부가 (에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수 50) 시킨 것의 80 % 수용액 (이하, IPN-50 으로 칭한다) 29.0 부를 혼합하고, 질소 분위기하, 200 rpm 으로 교반하면서 실온에서 8 시간 반응시켜, 목적으로 하는 부식 억제 올리고머 (1) 을, 반응한 원료에 대해 수율 31 % (미반응분을 포함한 전체 원료에 대해 13 %, 동정은 LC-MS 측정으로부터, 수율은 HPLC 의 시차 굴절 검출기의 분석 결과 차트의 면적비로부터 산출) 로 얻었다.
- [0192] [제조예 1] : 카르복실기 함유 중합체의 제조
- [0193] 덤로드 냉각관, 테플론 (등록 상표) 제의 교반 날개와 교반 시일이 부착된 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리제 반응 용기에, IPN-50 의 80 % 수용액 197.4 부, 이온 교환수 49.4 부를 주입하고, 250 rpm 으로 교반하, 질소를 200 ml/분으로 도입하면서 65  $^{\circ}$ C 까지 가온하였다. 다음으로, 아크릴산 7.0 부, 이온 교환수 7.0 부로 이루어지는 혼합 용액을 5 시간에 걸쳐 적하하고, 그것과 함께 L-아스코르브산 0.20 부, 이온 교환수 21.9 부로 이루어지는 혼합 용액 및 과황산암모늄 0.68 부, 이온 교환수 16.3 부로 이루어지는 수용액을 5 시간 30 분에 걸쳐 적하하였다. 적하 완료 후 1 시간, 65  $^{\circ}$ C 로 유지하여 중합 반응을 완결시켰다. 그 후, 이온 교환수와 수산화나트륨 수용액으로 희석·중화하고, 상기 측정법에 의한 고형분을 50 %, pH 5.5 로 조정하여, 중량 평균 분자량 40000 의 공중합체 (2) 의 수용액을 얻었다.
- [0194] [실시에 2 ~ 5 및 비교예 1 ~ 4] : 강판 부식성 시험
- [0195] 상기 공중합체 (2) 수용액 및 올리고머 (1) 수용액 혹은 IPN-50 수용액을 하기 표 1 과 같이 혼합하여 시험 용액을 조제하고, 상기 수법으로 부식성 시험을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

- [0196] 상기 시험 용액 중의 올리고머의 농도는, 하기 식 (4) 에 의해 구한다.
- [0197]  $\{(\text{올리고머 수용액의 첨가량}) \times (\text{올리고머 수용액 중의 올리고머의 농도})\} / \{(\text{카르복실기 함유 공중합체 수용액의 첨가량}) + (\text{올리고머 수용액의 첨가량})\}$  (4)
- [0198] 상기 식 (4) 에 있어서의 올리고머 수용액 중의 올리고머의 농도는, 하기 식 (5) 에 의해 구한다.
- [0199]  $(\text{올리고머 합성에 사용한 물 이외의 전체 원료}) / (\text{올리고머 합성에 사용한 물을 포함하는 전체 원료}) \times (\text{전체 원료에 대한 올리고머의 수율})$  (5)
- [0200] 상기 식 (5) 에 있어서의 올리고머의 수율은, HPLC 의 시차 굴절 검출기의 분석 결과 차트의 전체 피크 면적에 대한 올리고머 피크의 면적비로부터 구한다.
- [0201] 또, LC-MS 와 HPLC 에 있어서 동일한 칼럼을 사용하여 분석함으로써, 각각에 있어서의 성분의 용출하는 순서는 동일해지고, 각각에서 얻어지는 분석 결과 차트에 있어서의 각 성분의 피크의 순서는 동일해지기 때문에, LC-MS 에서 동정한 올리고머의 피크에 기초하여, HPLC 의 시차 굴절 검출기의 분석 결과 차트에 있어서 올리고머 피크를 특정할 수 있다.

표 1

	시험 용액의 조성 (g)		시험용액 중의 올리고머 농도 (ppm)	강판 중량 감소 (14 일간)	강판 중량 감소 (28 일간)
	공중합체 (2) 수용액	부식 억제 올리고머 (1) 수용액			
실시예 2	75	0.18	160	0.21%	0.39%
실시예 3	75	2.5	2100	0.15%	0.26%
실시예 4	75	12.5	9300	0.19%	0.33%
실시예 5	75	45	24000	0.27%	0.49%
비교예 1	75	—	—	0.52%	0.92%
비교예 2	75	—	—	0.55%	0.93%
비교예 3	75	—	—	0.61%	1.06%
비교예 4	75	—	—	0.39%	0.69%

[0202]

- [0203] 상기 표 1 의 결과로부터, 부식 억제 올리고머 (1) 을 일정량 이상 첨가함으로써, 강판 중량 감소를 유의하게 저하시키는 것을 확인할 수 있었다. 시험 기간을 28 일간으로 한 경우에도 14 일간의 경우와 동일한 정도로 올리고머 미첨가에 대한 부식 억제율을 유지할 수 있는 것도 확인할 수 있었다.
- [0204] [실시예 6] : 부식 억제 올리고머 (3) 의 제조
- [0205] 유리제 반응 용기에 이온 교환수 40.0 부, 메르캅토프로피온산 0.91 부, 아크릴산 0.62 부, 2-메틸-알릴알코올의 수산기에 에틸렌옥사이드를 부가 (에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수 100) 시킨 것 38.5 부를 혼합하고, 질소 분위기하, 200 rpm 으로 교반하면서 실온에서 6 시간 반응시켜, 목적으로 하는 부식 억제 올리고머 (3) 을 수율 55 % (미반응분을 포함한 전체 원료에 대해 31 %, 동정은 LC-MS 측정으로부터, 수율은 HPLC 의 시차 굴절 검출기의 분석 결과 차트로부터, 미반응의 2-메틸-알릴알코올의 에틸렌옥사이드 부가체를 제외한 면적비로부터 산출) 로 얻었다.
- [0206] [제조예 2] : 카르복실기 함유 중합체 (4) 의 제조
- [0207] 덤로드 냉각관, 테플론 (등록 상표) 제의 교반 날개와 교반 시일이 부착된 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리제 반응 용기에, 2-메틸-알릴알코올의 수산기에 에틸렌옥사이드를 부가 (에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수 100) 시킨 것 268.6 부, 이온 교환수 151.1 부를 주입하고, 250 rpm 으로 교반하, 질소를 200 ml/분으로 도입하면서 65 ℃ 까지 가온하였다. 다음으로, 아크릴산 6.4 부, 이온 교환수 6.4 부로 이루어지는 혼합 용액을 6 시간에 걸쳐 적하하고, 그것과 동시에 L-아스코르브산 0.17 부, 이온 교환수 52.3 부로 이루어지는 혼합 용액 및 과황산암모늄 0.60 부, 이온 교환수 14.5 부로 이루어지는 수용액을 6 시간 30 분에 걸쳐 적하하였다. 적하 완료 후 1 시간, 65 ℃ 로 유지하여 중합 반응을 완결시키고, 질량 평균 분자량 60000 의 공중합체 (4) 의 수용액을 얻었다.
- [0208] [실시예 7 ~ 9 및 비교예 5] : 강판 부식성 시험
- [0209] 고형분을 45 질량%, pH 를 5.5 로 조정한 공중합체 (4) 수용액과 부식 억제 올리고머 (3) 을, 하기 표 2 와 같이 혼합하여 시험 용액을 조제하고, 상기 수법으로 부식성 시험을 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타냈다.

표 2

	시험 용액의 조성 (g)		시험용액 중의 올리고머 농도 (ppm)	강판 중량 감소 (14 일간)	강판 중량 감소 (28 일간)
	공중합체 (4) 수용액	부식 억제 올리고머 (3) 수용액			
실시예7	75	0.2	410	0.13%	0.22%
실시예8	75	1.0	2040	0.09%	0.17%
실시예9	75	2.5	5000	0.11%	0.21%
비교예5	75	—	—	0.67%	1.12%

[0210]

[0211] 상기 표 2 의 결과로부터, 부식 억제 올리고머 (3) 을 일정량 이상 첨가함으로써, 강판 중량 감소를 유의하게 저하시키는 것을 확인할 수 있었다. 시험 기간을 28 일간으로 한 경우에도 14 일간의 경우와 동일한 정도로 올리고머 미첨가에 대한 부식 억제율을 유지할 수 있는 것도 확인할 수 있었다.

[0212] [제조예 3] : 카르복실기 함유 중합체 (5) 의 제조

[0213] 덩로드 냉각관, 테플론 (등록 상표) 제의 교반 날개와 교반 시일이 형성된 교반기, 질소 도입관, 온도 센서를 구비한 유리제 반응 용기에 이온 교환수 105.0 부를 주입하고, 250 rpm 으로 교반하, 질소를 200 ml/분으로 도입하면서 80 ℃ 까지 가온하였다. 다음으로, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴산에스테르 (에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수 23 개) 99.9 부, 메타크릴산 19.9 부, 30 % 수산화나트륨 수용액 1.5 부 및 이온 교환수 19.9 부의 혼합 용액을 4 시간에 걸쳐 적하하고, 그것과 동시에 과황산암모늄 0.66 부와 이온 교환수 53.2 부의 혼합 용액을 5 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 완료 후 1 시간, 80 ℃ 로 유지하여 중합 반응을 완결시켰다. 그리고, 수산화나트륨 수용액으로 중화하여, 중량 평균 분자량 70000 의 공중합체 (공중합체 (5)) 의 수용액을 얻었다.

[0214] [실시예 10 ~ 13 및 비교예 6] : 강판 부식성 시험

[0215] 고형분을 45 질량%, pH 를 5.5 로 조정한 공중합체 (5) 수용액과 부식 억제 올리고머 (1) 또는 (3) 을, 하기 표 3 과 같이 혼합하여 시험 용액을 조제하고, 상기 수법으로 부식성 시험을 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타냈다.

표 3

	시험 용액의 조성 (g)			시험 용액 중의 올리고머 용도 (ppm)	강판 중량 감소 (14일간)
	공중합체 (5) 수용액	부식 억제 올리고머 (1) 수용액	부식 억제 올리고머 (3) 수용액		
실시예10	75	2.5	—	2100	0.12%
실시예11	75	5.0	—	4060	0.13%
실시예12	75	—	1.0	2039	0.17%
실시예13	75	—	2.0	4030	0.19%
비교예6	75	—	—	—	0.63%

[0216]

[0217] 상기 표 3 의 결과로부터, 부식 억제 올리고머 (1) 또는 (3) 을 일정량 이상 첨가함으로써, 강판 중량 감소를 유의하게 저하시키는 것을 확인할 수 있었다.