

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6953429号
(P6953429)

(45) 発行日 令和3年10月27日 (2021. 10. 27)

(24) 登録日 令和3年10月1日 (2021. 10. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 F 11/10 (2006. 01)

C 2 3 F 11/10

C 2 3 F 11/167 (2006. 01)

C 2 3 F 11/167

C 2 3 F 11/173 (2006. 01)

C 2 3 F 11/173

C O 2 F 5/00 (2006. 01)

C O 2 F 5/00 6 1 O F

C O 2 F 5/10 (2006. 01)

C O 2 F 5/00 6 2 O B

請求項の数 24 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-553873 (P2018-553873)
 (86) (22) 出願日 平成29年3月30日 (2017. 3. 30)
 (65) 公表番号 特表2019-513899 (P2019-513899A)
 (43) 公表日 令和1年5月30日 (2019. 5. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/024885
 (87) 国際公開番号 W02017/180328
 (87) 国際公開日 平成29年10月19日 (2017. 10. 19)
 審査請求日 令和2年3月25日 (2020. 3. 25)
 (31) 優先権主張番号 62/363, 574
 (32) 優先日 平成28年7月18日 (2016. 7. 18)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/322, 616
 (32) 優先日 平成28年4月14日 (2016. 4. 14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 506041682
 エヌシーエイチ コーポレイション
 NCH CORPORATION
 アメリカ合衆国 75062 テキサス,
 アービング, ケムサーチ ブルバード 2
 727
 (74) 代理人 110001438
 特許業務法人 丸山国際特許事務所
 (72) 発明者 ドリュエニアク, マルタ
 アメリカ合衆国 75007 テキサス,
 キャロルトン, アイランド コート 38
 09

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 腐食を抑制するための組成物及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水システムにおける金属部品の白さを抑制するための組成物であって、(1) アミノ酸ベースのポリマー又はその水溶性塩と、(2) 第1のホスホン酸又はその水溶性塩とを含んでおり、

第1のホスホン酸は、(a) ヒドロキシホスホノ酢酸又はその水溶性塩、或いは、(b) 1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸又はその水溶性塩を含む、組成物。

【請求項 2】

第1のホスホン酸は、ヒドロキシホスホノ酢酸であり、

第2のホスホン酸又はその水溶性塩を更に含んでおり、第2のホスホン酸は、(1) ホスホノカルボン酸、又は(2) 1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

アミノ酸ベースのポリマーは、ポリアスパラギン酸又はその水溶性塩である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

アミノ酸ベースのポリマーは、ポリアスパラギン酸ナトリウムである、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記組成物はモリブデン酸塩を含んでいない、請求項 1 又は請求項 2 に記載の組成物。

10

20

【請求項 6】

ヒドロキシホスホノ酢酸又はその水溶性塩に対するアミノ酸ベースのポリマー又はその水溶性塩の重量比は、90 : 10 ~ 10 : 90 の範囲であり、組み合わされたアミノ酸ベースのポリマー又はその水溶性塩及びヒドロキシホスホノ酢酸又はその水溶性塩の第2のホスホン酸又はその水溶性塩に対する重量比は、90 : 10 ~ 60 : 40 の範囲である、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 7】

2 重量 % ~ 15 重量 % のアミノ酸ベースのポリマー又はその水溶性塩と、2 重量 % ~ 10 重量 % のヒドロキシホスホノ酢酸又はその水溶性塩と、2 重量 % ~ 10 重量 % の第2のホスホン酸又はその水溶性塩とを含む、請求項 2 に記載の組成物。

10

【請求項 8】

中和アミン、塩素安定化剤、スケール抑制剤、分散剤、別の腐食抑制剤、キレート化剤、アゾール腐食抑制剤、及び蛍光色素トレーサの1又は複数を更に含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 9】

1 又は複数のモノエタノールアミン、ポリカルボキシレートポリマー、カルボキシレート/スルホネート機能性コポリマー、ベンゾトリアゾール、アルキルベンゾトリアゾール(トリルトリアゾール)、及び1, 3, 6, 8 - ピレンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩を更に含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記組成物は、亜鉛を含まない、請求項 1 又は請求項 5 に記載の組成物。

20

【請求項 11】

前記組成物は、スズを含まない、請求項 1 又は請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記組成物は、クロム酸塩を含まない、請求項 1、請求項 10、又は請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

水システムを処理して、前記水システム中での金属部品の腐食又は亜鉛メッキ鋼部品の白さびの発生を抑制する方法であって、アミノ酸ベースのポリマー又はその水溶性塩と、ヒドロキシホスホノ酢酸又はその水溶性塩と、第2のホスホン酸又はその水溶性塩とを、前記水システム中の水に加える工程を含んでおり、

30

第2のホスホン酸は、(1) ホスホノカルボン酸、又は、(2) 1 - ヒドロキシエタン - 1, 1 - ジホスホン酸であり、

加える工程は、前記水システム中の水の量で少なくとも 3 ppm の活性濃度のアミノ酸ベースのポリマー又はその水溶性塩と、少なくとも 3 ppm のヒドロキシホスホノ酢酸又はその水溶性塩と、少なくとも 2 ppm の第2のホスホン酸又はその水溶性塩とを与える、方法。

【請求項 14】

加える工程は、3 ppm ~ 50 ppm の活性濃度のアミノ酸ベースのポリマー又はその水溶性塩と、3 ppm ~ 50 ppm の活性濃度のヒドロキシホスホノ酢酸又はその水溶性塩と、2 ppm ~ 20 ppm の活性濃度の第2のホスホン酸又はその水溶性塩とを与える、請求項 13 に記載の方法。

40

【請求項 15】

加える工程は、5 ppm ~ 30 ppm の活性濃度のアミノ酸ベースのポリマー又はその水溶性塩と、3 ppm ~ 20 ppm の活性濃度のヒドロキシホスホノ酢酸又はその水溶性塩と、2 ppm ~ 10 ppm の活性濃度の第2のホスホン酸又はその水溶性塩とを与える量である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

アミノ酸ベースのポリマーは、ポリアスパラギン酸又はその水溶性塩である、請求項 13 に記載の方法。

50

【請求項 17】

アミノ酸ベースのポリマー又はその水溶性塩、ヒドロキシホスホノ酢酸又はその水溶性塩、第2のホスホン酸又はその水溶性塩、及びトレーサが、前記水システムに加えられる前に、処理用組成物に組み合わせられ、

前記水システム中での処理用組成物の量を、前記トレーサの測定に基づいて、周期的に測定する工程を更に含む、請求項13に記載の方法。

【請求項 18】

追加の処理用組成物を必要に応じて加えて、少なくとも3ppmのアミノ酸ベースのポリマーはその水溶性塩の濃度と、少なくとも3ppmのヒドロキシホスホノ酢酸はその水溶性塩の濃度とを維持する工程を更に含み、これらの濃度は、前記水システム中の水の量に加えた場合のものである、請求項17に記載の方法。

10

【請求項 19】

ホスホノカルボン酸は、2 - ホスホノブテン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸又はその水溶性塩である、請求項13に記載の方法。

【請求項 20】

前記水システム中の水は、殺生物剤を含有する、請求項13に記載の方法。

【請求項 21】

前記水システム中の水は、pHが7よりも大きい、請求項13に記載の方法。

【請求項 22】

スズを前記水システムの水に添加しない、請求項13に記載の方法。

20

【請求項 23】

モリブデン酸塩を前記水システムの水に添加しない、請求項13又は請求項22に記載の方法。

【請求項 24】

亜鉛を前記水システムの水に添加しない、請求項13、請求項22又は請求項23に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

< 関連出願の相互参照 >

30

本出願は、2016年4月14日出願の米国仮特許出願第62/322,616号及び2016年7月18日出願の米国仮特許出願第62/363,574号の利益を主張する。

【0002】

< 本発明の分野 >

本発明は、水システムにおける金属部品の腐食又は白さび (white rust) を抑制するための処理用組成物及び処理方法に関する。本発明は、低いLSI (ランゲリア飽和指数) の水システム、例えば開放型再循環システム、閉ループ冷却又は加熱システム、及びボイラーに見られる腐食性環境で特に有用である。

【背景技術】

40

【0003】

水システム、例えば開放型再循環システム、閉ループ冷却システム又は閉ループ加熱システム、冷却塔、及びボイラー中の水溶液と接触がある金属部品での腐食、ミネラルスケール (mineral scale) 及び白さびの発生を引き下げて、これらのシステムの金属部分の保護を補助するために、様々な水処理用組成物が用いられている。これらの水システムで典型的に用いられる金属としては、鉄を含む金属 (亜鉛メッキ鋼が挙げられる)、アルミニウム及びその合金、銅及びその合金、鉛、並びにはんだが挙げられる。多くの既知の腐食抑制剤が、規制されている毒性金属、例えば亜鉛、クロム酸塩、及びモリブデン酸塩を含有する。これらは環境に有害であり、且つコストを増大させる。亜鉛は、一般的に、高腐食性 (低LSI) の水を含む水システムにおいて、腐食抑制剤として用いられている。

50

しかしながら、その使用は、毒性問題が原因で所望されず、一部の場所では規制を受けてしまう。亜鉛の無毒性代替物としてスズも用いられているが、より高価である。

【0004】

また、多くの既知の腐食抑制剤の性能は、殺生物剤の使用により悪影響を受けてしまう。殺生物剤は、水システムにおいて、微生物の増殖を制御するのに頻繁に用いられている。米国特許第5,523,023号では、ポリアスパラギン酸及び単一のアミノ酸の使用が、アミノ酸が2-アミノノブタン-1,2,4-トリカルボン酸(PBTC)である場合において、殺生物剤の存在下でさえも、腐食を抑制するのに有効であると開示されている。米国特許第5,523,023号においては、好ましいアミノ酸はPBTCであるが、他のアミノ酸(1-ヒドロキシエタン1,1-ジアミノ酸及びヒドロキシアミノ酸(HPA)が挙げられる)もまた適していると言及されている。ポリアスパラギン酸及びPBTCの使用に基づいた、米国特許第5,523,023号に示されている腐食度の結果は、他の腐食抑制剤よりも良好であるが、特に殺生物剤の存在下での、より一層優れた腐食抑制が依然として必要とされている。

10

【0005】

白さび防止に現在利用されている解決策として、炭酸亜鉛による金属表面の不動態化と、白さび発生の可能性を引き下げるような水化学の制御とが挙げられる。既知の処理として、無機リン酸塩、チオカルバメート、有機リン化合物、及びタンニンの使用が挙げられる。例えば、米国特許第5,407,597号及び米国特許第6,468,470号は、有機リン化合物(PBTCが挙げられる)、モリブデン、チタン、タングステン、又はバナジウムのアルカリ金属塩、及びカルバメート化合物又はタンニン化合物を含む組成物を開示している。米国特許第6,183,649号は、循環水システムを処理するための、PBTC、ポリアクリル酸ナトリウム、トリルトリアゾールナトリウム、モリブデン酸アルカリ金属、及び臭化アルカリ金属を含む白さび処理用組成物を開示している。米国特許第6,183,649号はまた、デシルチオエチルエーテルアミン(decyl thioethyletheramine)(DTEA)の1.5%水溶液を、251b/1,000ガロンの水/週の割合にて循環水システムに加えてから、DTEAの付加後の10サイクルの再循環について、1サイクルあたり600ppmの割合にて白さび処理用組成物を加えることを開示している。

20

【0006】

より環境に優しくて、殺生物剤と併せて十分に機能できる効果的な腐食抑制剤及び効果的な白さび抑制剤組成物、並びに方法が必要とされている。また、腐食及び白さびの両方に、別々の処理(マイナスに相互作用する場合もある)を必要とすることなく対処することとなる単一の処理用組成物及び方法も必要とされている。

30

【発明の概要】

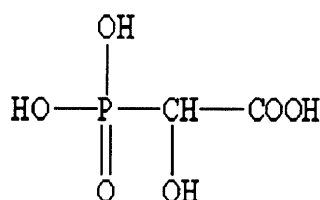
【0007】

本発明の好ましい一実施形態によれば、向上した腐食抑制剤及び白さび抑制剤組成物は、アミノ酸ベースのポリマー(AAP)、ヒドロキシアミノ酸(HPA)又はその水溶性塩、及び別のアミノ酸又はその水溶性塩を含む。ヒドロキシアミノ酸は、以下の一般構造を有する：

40

【0008】

【化1】



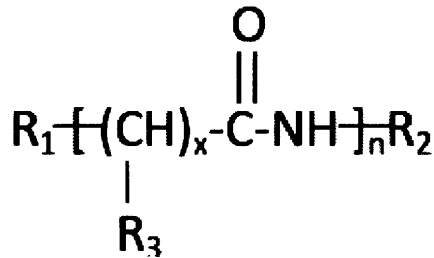
50

【 0 0 0 9 】

最も好ましくは、アミノ酸ベースのポリマーは、ポリアスパラギン酸又はその水溶性塩であるが、他の化合物、例えばポリグリシン酸、ポリグルタミン酸、及びそれらの塩が用いられてもよい。最も好ましくは、アミノ酸ベースのポリマーは、以下の式を有する：

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 1 】

式中、ポリアスパラギン酸については、 $\text{R}_1 = \text{H}$ 、 $\text{R}_2 = \text{OH}$ 、 $\text{R}_3 = \text{COOH}$ であり、そして $x = 1$ である。最も好ましくは、他のホスホン酸は、ホスホノカルボン酸であり、又は任意の有機ホスホン酸塩が用いられてもよい。最も好ましくは、ホスホノカルボン酸は、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸（HEDP）、2-ホスホノブテン-1,2,4-トリカルボン酸（PBTC）、又はホスホノコハク酸である。好ましくは、抑制剤組成物中のAAPの、HPAに対する重量比は、90：10から10：90であり、組み合わせたAAP及びHPAの、他のホスホン酸に対する比率は、90：10から60：40の範囲である。より好ましくは、抑制剤組成物中のAAPの、HPAに対する重量比の範囲は、80：20から80：20であり、組み合わせたAAP及びHPAの、他のホスホン酸に対する比率は、80：20から70：30である。

20

【 0 0 1 2 】

最も好ましくは、本発明の好ましい実施形態に従う組成物は全て、有機質であり、規制されている金属、例えば亜鉛、クロム酸塩、及びモリブデン酸塩を含有せず、その性能は、殺生物剤を加えても影響されない。最も好ましくは、本発明の好ましい実施形態に従う組成物は、スズを含有しない。

30

【 0 0 1 3 】

HPA及びAAP（例えばポリアスパラギン酸）の両方を、別々に腐食抑制剤として用いることは、以前に知られていた。また、米国特許第5,523,023号において、AAPがホスホノカルボン酸と一緒に用いられて、腐食を抑制することができると開示されているが、AAP及びHPAと一緒に、別のホスホン酸、好ましくはホスホノカルボン酸又は有機ホスホン酸塩と共に用いて、腐食を抑制することは以前に知られてはいなかった。

【 0 0 1 4 】

処理されることとなる水システム中の水に加えられた場合、本発明に従う好ましい組成物は、少なくとも3 ppmの活性AAPと、少なくとも3 ppmの活性HPAと、少なくとも2 ppmの他のホスホン酸とをもたらす。より好ましくは、処理されることとなる水システム中の水に加えられた場合、好ましい組成物は、3 ppm～50 ppmのAAPと、3 ppm～50 ppmのHPAと、2 ppm～20 ppmの他のホスホン酸とを、最も好ましくは5 ppm～30 ppmのAAPと、3 ppm～20 ppmのHPAと、2 ppm～10 ppmの他のホスホン酸とをもたらす。加えて、好ましい組成物の3つの成分の組合せ全体は、処理されることとなる水に加えられた場合、少なくとも8 ppmの活性腐食抑制剤をもたらす。これらの成分は、毒性金属の使用を必要としない、そして殺生物剤によって悪影響を受けることのない腐食抑制の向上という予想外の相乗効果を有する。

40

【 0 0 1 5 】

50

低 L S I 水での鉄金属腐食抑制に及ぼす抑制剤組成物の予想外の相乗効果に加えて、同組成物はまた、亜鉛メッキ鋼での白さびの発生を妨げるプラスの効果をも有する。亜鉛メッキ鋼は、鋼基板に融合した亜鉛の薄いコーティングからなる。白さびは、通常、膨大な白色の沈着として現れる、亜鉛への急速で局所的な腐食侵食である。この急速な腐食は、局所的な領域において亜鉛を完全に除去する虞があり、結果として装置寿命が短縮する。ヒドロキシホスホノ酢酸もアミノ酸ベースのポリマー（例えばポリアスパラギン酸）も、単独でも組み合わせても、市販の製品について白さび防止のために以前に利用されていない。理論によって拘束されるものではないが、本発明に従う組成物は、亜鉛メッキ鋼の表面に保護層を形成して、白さびの発生を引き下げているかもしれないと考えられる。本発明に従って白さびを処理するために、ヒドロキシホスホノ酢酸、アミノ酸ベースのポリマー、及び別のホスホン酸を、先で示した量で用いて腐食を抑制するのが好ましい（重量比及び濃度は両方とも、処理されることとなる水システム中の水に加えた場合のものである）。また、ヒドロキシホスホノ酢酸も他のホスホン酸も伴わないアミノ酸ベースのポリマーの使用が、白さびを抑制するのに有益であることも見出された。別の好ましい実施形態によれば、白さびを処理するための組成物は、アミノ酸ベースのポリマー及びヒドロキシホスホノ酢酸を、別のホスホン酸を伴わずに含む。更に別の好ましい実施形態によれば、白さびを処理するための組成物は、アミノ酸ベースのポリマーを、ヒドロキシホスホノ酢酸を少しも伴わずに含む。

10

【 0 0 1 6 】

他の好ましい実施形態によれば、腐食又は白さびを抑制するための組成物はまた、以下の成分の 1 又は複数を含む：中和アミン、塩素安定化剤、例えばモノエタノールアミン（MEA）；スケール抑制剤及び分散剤、例えば、ポリカルボキシレートポリマー及び／又はカルボキシレート／スルホネート機能性コポリマー（代表例：ポリアクリル酸（PAA）、ポリメタクリル酸（PMAA）、ポリマレイン酸（PMA）、及びアクリル酸スルホン化モノマーのコポリマー、例えば AA / AMP S）；他のスケール抑制剤及び腐食抑制剤、キレート化剤；アゾール腐食抑制剤、例えば、ベンゾトリアゾール、アルキルベンゾトリアゾール（トリルトリアゾール）；並びに／又は蛍光色素トレーサ、例えば 1, 3, 6, 8 - ピレンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩（PTSA）。組成物全体は、約 2 重量% ~ 15 重量% のアミノ酸ベースのポリマー（例えばポリアスパラギン酸）、約 2 重量% から 10 重量% のヒドロキシホスホノ酢酸、及び約 2 重量% から 10 重量% の別のホスホン酸を含むのが好ましい。

20

30

【 0 0 1 7 】

水システム中での金属部品の腐食及び／又は亜鉛メッキ鋼部品上の白さびを妨げる好ましい一方法に従えば、先に記載される本発明の好ましい実施形態に従う処理用組成物が、水システムに加えられる。先に記載される AAP、HPA、及び別のホスホン酸の 1 又は複数を組み合わせた組成物について、好ましい方法は、当該組成物を水中に、処理用組成物の 20 ppm ~ 600 ppm、より好ましくは 100 ~ 300 ppm の有効供給レートにて供給することを含む。これは、処理される水の化学、及び処理用組成物中の任意選択の成分の量によって異なってくる。好ましくは、少なくとも 3 ppm の AAP、少なくとも 3 ppm の HPA、及び少なくとも 2 ppm の別のホスホン酸の 3 つの処理成分の 1 又は複数の有効活性量（腐食又は白さびが処理されることとなるか、両方が処理されることとなるかによって異なってくる）を与えるのに十分な量の処理用組成物が、水システムに加えられる（濃度はそれぞれ、処理されることとなる水システム中の水の量に加えた場合のものである）。より好ましくは、処理用組成物は、水システム中の水に加えられた場合に、3 ppm ~ 50 ppm の AAP、3 ppm ~ 50 ppm の HPA、及び 2 ppm ~ 20 ppm の別のホスホン酸の 1 又は複数の成分の有効活性量を与えるのに十分な量で加えられる。最も好ましくは、これらの有効活性量は、水システム中の水に加えられた場合に、5 ppm ~ 30 ppm の AAP、3 ppm ~ 20 ppm の HPA、及び 2 ppm ~ 10 ppm の他のホスホン酸である。

40

【 図面の簡単な説明 】

50

【 0 0 1 8 】

本発明の組成物及び方法は、以下の図に関連して更に記載且つ説明される。

【図 1】図 1 は、3 フィート / 秒、そして 5 フィート / 秒の流量でのスピナー試験後における、鋼切取試片の腐食レベルを示す写真である。

【図 2】図 2 は、3 フィート / 秒、そして 5 フィート / 秒の流量にて、殺生物剤の存在下で行われたスピナー試験後における、鋼切取試片の腐食レベルを示す写真である。

【図 3】図 3 は、3 フィート / 秒の流量でのスピナー試験後における、鋼切取試片の腐食レベルを示す写真である。

【図 4】図 4 は、スピナー試験後における、亜鉛メッキ切取試片の白さびレベルを示す写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

幾つかのラボ試験を行って、本発明に従う種々の組成物の有効性を試験した。本発明に従う組成物を、水システム中の金属部品上を流れる水をシミュレートするスピナー試験を用いて評価した。各スピナー試験の設定では、水のステンレス鋼コンテナにおいて、4 枚の金属切取試片（軟鋼切取試片（C 1 0 1 0）及び銅切取試片（C D A 1 1）を用いた）を、各コンテナ内の水中に、回転シャフトからぶら下がっているホルダーから吊るした。シャフトが、ステンレス鋼コンテナ内の水中で、1 4 7 回転 / 分にて切取試片を回転させると、回転シャフトの中心からの切取試片距離に応じて、3 ~ 5 フィート / 秒の流量の代わりになる。各スピナー試験で用いた初期量の水は、水システムにおいて典型的に見られる腐食性の低硬度水の特徴を有した。用いた水は、以下の表 1 に示す特性を有した。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

表 1. スピナー試験実験で用いた低硬度の腐食性水

特徴	値	単位
pH	8~8.5	
伝導率	220	cP
Ca 硬度	30	ppm, (CaCO ₃ として)
Mg 硬度	10	ppm, (CaCO ₃ として)
塩化物, 合計	25	ppm Cl
M アルカリ度	30	ppm, (CaCO ₃ として)
硫酸塩, 合計	28	ppm, SO ₄ として

【 0 0 2 1 】

各スピナー試験の間、水に空気を通して、且つ、1 2 0 F の一定温度と一定量とに水を維持する（水位がセンサーレベル未満に下がると、脱イオン水の自動追加で蒸発を補償する）。標準的な試験期間は、4 8 時間である。

【 0 0 2 2 】

スピナー試験設定を用いて、本発明の好ましい実施形態に従う、亜鉛又はスズを少しも加えていない組成物（A A P、H P A、及び別のホスホン酸（H E D P）を含む実施例 1 ~ 3）（表 2 に示す）を、亜鉛のみ（比較例 4）、スズのみ（比較例 5）、A A P のみ（比較例 6）、H P A のみ（比較例 7）、スズと組み合わせた H P A（比較例 8）、及びスズと組み合わせた A A P（比較例 9）を主たる抑制剤として用いた組成物（全て表 3 に示す）と比較した。種々の処理の p p m 濃度は、スピナー試験コンテナ内の水の量に加えた場合の濃度である。亜鉛又はスズ入り組成物は、それらの入っていない組成物との比較用であった。亜鉛は、典型的に、高度に腐食性（低 L S I）の水を含む水システムにおいて、腐食抑制剤として用いられている。しかしながら、その使用は、毒性問題に起因して、所望されず、その使用は、一部の場所では規制を受ける。スズは、亜鉛の無毒性代替物として推進されており、且つ特許化されているが、より高価である。表 2 及び表 3 に一覧に

10

20

30

40

50

した主たる腐食抑制剤成分に加えて、全ての試験を、4 ppmの活性AA / AMP S コポリマー及び4 ppmの活性TTAの存在下で実行した。これらの成分を、スピナー試験の各設定内の水に加えて、それらの濃度レベルを実現した。種々の抑制剤の存在下でのスピナー試験後の軟鋼切取試片についての腐食レベル及びピッチングレベルを、図1に示す。

【0023】

【表2】

表2.本発明に従う腐食抑制剤組成物

抑制剤	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3
AAP (アミノ酸ベースのポリマー--具体的には Baypure DS 100/40(ポリアスパラギン酸のナトリウム塩である);約 40%の塩を含有する水溶液)	ppm 活性 *	7.5	5.2	5.2
HPA (ヒドロキシホスホノ酢酸)	ppm 活性	2.5	5.0	5.0
HEDP	ppm 活性	3	3	3
MEA	ppm	0.25	1.0	
Zn (亜鉛)	ppm 活性	該当せず	該当せず	該当せず
Sn (スズ)	ppm 活性	該当せず	該当せず	該当せず

*ppm 活性は、原材料の重量を mg/L で指す ppm と対照的に、活性原材料の量を指す。例えば、HPA は、50%の水溶液として市販されているので、10ppm の原材料を加えることで、5ppm の活性 HPA が付与されることとなる。

【0024】

【表3】

表3.腐食抑制剤組成物—比較例

抑制剤	単位	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
AAP	ppm 活性			15			7.5
HPA	ppm 活性				5	5	
HEDP	ppm 活性	3	3	3	3	3	3
MEA	ppm						
Zn	ppm 活性	1					
Sn	ppm 活性		1			1	0.5

【0025】

約3フィート/秒に等しい流量にて、また、約5フィート/秒に等しい流量にて、各組成物を用いてスピナー試験を行った。如何なる処理もしない対照試験もまた、比較のために実行した。図1は、対照による、そして実施例組成物1～9による各スピナー試験後の代表的な軟鋼切取試片の写真を示す。切取試片の腐食の量及びピッチングが、写真に示されている。見られるように、対照切取試片は、広範囲にわたる腐食（写真上の暗い領域）を示す。本発明の好ましい実施形態に従う組成物（実施例2～3）に用いた切取試片は、もしあったとしてもほとんど、腐食もピッチングも示さない（写真上の暗い領域は極めて少ない）。腐食抑制のための、本発明の好ましい実施形態に従う3つ全ての成分を含有するが、2.5 ppm（少なくとも3 ppmのより好ましい量を下回る）のHPAしか含有していない実施例1に用いた切取試片は、対照及び比較例（比較例4～9）に勝る結果の向上を示すが、5 ppmのHPAを用いた実施例2～3よりも僅かに多くの腐食を示す。比較組成物（比較例4～9）に用いた切取試片は、対照よりも顕著に良好であるが、実施例1～3によるよりも大きな腐食及びピッチングの証拠を示す。結果に基づくと、AAP、HPA、及び別のホスホン酸（当該実施例において、HEDP）の組合せは、相乗的に相互作用して、亜鉛、スズ、又は他の規制されている金属の使用を必要とせずとも腐食制御の向上を実現するのは明らかである。

【 0 0 2 6 】

一部の先行技術の水処理腐食抑制組成物は、酸化殺生物剤を同系に用いて生物学的増殖を妨げる場合に、効果的な保護を実現しない。最も広く用いられている酸化殺生物剤は、塩素及び安定化臭素である。追加のスピナー腐食試験を、実施例組成物 2 及び 3 を用いて実行して、比較例組成物 4 (亜鉛のみ) 及び 7 (H P A のみ) と、安定化臭素殺生物剤組成物 (C h e m - A q u a 4 2 1 7 1 として市販されている) の存在下で比較した。実施例組成物 4 及び 7 を選択した理由は、比較例のスピナー試験で最良の結果を示したためである。比較例 4 及び 7 は両方とも、低 L S I 水中でかなり適切に実施されるが、以下で考察するように、殺生物剤を加えると顕著に悪くなる。また、実施例 4 は、亜鉛を用いており、毒性が懸念されるため、使用が所望されない。先の試験と同様に、これらの試験は、4 p p m の活性 A A / A M P S コポリマー及び 4 p p m の活性 T T A の存在下で実行した。4 0 p p m のスラグ量 (slug dose) の殺生物剤を、各スピナー試験の始めに (腐食抑制組成物を加えて、試験を始めた後に) 加えて、約 1 p p m の F H R (遊離ハロゲン残基) をもたらした。

10

【 0 0 2 7 】

図 2 は、殺生物剤の存在下での実施例組成物による各スピナー試験の後の代表的な軟鋼切取試片の写真を示す。見られるように、本発明の好ましい実施形態に従う組成物 (実施例 2 ~ 3) に用いた切取試片は、もしあったとしてもほとんど、腐食もピッチングも示さない。このことは、本発明に従う好ましい組成物の機能性が、殺生物剤によって悪影響を受けないことを示している。比較組成物 (比較例 4 及び 7) に用いた切取試片は、実施例 2 ~ 3 よりも実質的に多くの腐食を示す。なお、比較例 7 は、H P A 及び H E D P を用いており、A A P を全く用いておらず、殺生物剤なしで良好な結果を示したが、殺生物剤を加えると、顕著に多くの腐食が生じた。A A P 及び H E D P を有し、H P A を全く用いていない比較組成物 (比較例 6) は、殺生物剤なしでは不十分であった (上述の図 1) ので、殺生物剤ありで試験しなかった。なぜなら、結果が、図 1 におけるよりも更に悪くなると予想されたからである。結果に基づくと、A A P、H P A、及び別のホスホン酸の組合せは、一緒に相乗的に相互作用して、腐食制御の向上を、殺生物剤の存在下でさえ実現して、H P A 単独での使用に勝る結果の向上を示すのは明らかである。

20

【 0 0 2 8 】

また、軟鋼切取試片についての腐食度を、切取試片の重量損失から測定且つ算出した。殺生物剤を加えていない、そして殺生物剤を加えたスピナー試験の両方の結果を、表 4 に纏める。また、腐食様式、特にピッチングの存在に関する情報 (これは多くの用途において重要であり、一部の腐食抑制剤 (単独で用いられる H P A が挙げられる) は、ピッチングに対して不十分な保護物質であることが知られている) を、表 4 に含めている。最も好ましくは、本発明の実施形態に従う腐食抑制剤組成物は、殺生物剤の存在下でさえ、腐食について 3 M P Y 以下の腐食度を達成する。

30

【 0 0 2 9 】

【表 4】

表4.スピナー試験実験での腐食度

軟鋼切取試片の腐食度, MPY [ミル/年]						
	低硬度水			低硬度水+殺生物剤		
試験	3 フィート/ 秒	5 フィート/ 秒	ピッチング スケール	3 フィート/ 秒	5 フィート/ 秒	ピッチング
対照	370	243	該当せず			
実施例 1	2.7	2.5	なし			
実施例 2	2.9	2.4	なし	2.2	2.0	なし
実施例 3	2.5	2.5	なし	2.7	2.4	なし
比較例 4	2.7	2.7	限定的	8.0	11	重度のピ ッチング
比較例 5	4.0	4.6	ピッチング			
比較例 6	13.6	8.2	重度のピ ッチング			
比較例 7	2.6	3.2	限定的	6.4	5.7	重度のピ ッチング
比較例 8	3.9	5.2	ピッチング			
比較例 9	3.8	3.2	重度のピ ッチング			

ピッチングスケールの説明:

なし=ピッチングが観察されない

限定的=切取試片あたりごく少数(1~5)のピット、通常、非常に浅い

ピッチング=切取試片上にかなりの数(5~50)のピット

重度のピッチング=多数(> 50)のピット、通常、より深く、かつより大きい

【 0 0 3 0 】

本発明の好ましい実施形態に従う組成物は、H P A 由来の、そしてこれらの実施例に用いた他のホスホン酸 (H E D P) 由来の有機リン酸塩を含有する。殺生物剤の存在下で、有機リン酸塩は、多くの場合、オルトリン酸塩に逆戻りし、これは、腐食を妨げるのに良好なものではなく、そのうえリン酸カルシウムによるスケールを形成する問題を発生させる虞がある。A A P、H P A、及びH E D P (又は別のホスホン酸)の組合せを、本発明の好ましい実施形態に従う腐食抑制剤として用いる場合、有機リン酸塩の、オルトリン酸塩への逆戻りは、実質的に検出されなかった。実施例 2 及び 3 及び比較例 7 の組成物に由来するサンプルを、オルトリン酸塩の存在について、当該組成物の混合直後に、そして再度 4 8 時間後に試験した。結果を、以下の表 5 に一覧にする。A A P、H P A、及びH E

D Pを用いる（そして、上述のように、A A / A M P S 及び T T A を含有する）実施例 2 及び 3 は、4 8 時間にわたって、オルトリン酸塩の増大をほとんど示さなかったが、H P A 及び H E D P を含有する（そして、上述のように、A A / A M P S 及び T T A を含有する）が、A A P を含有しない比較例 7 は、実質的な増大を示した。

【 0 0 3 1 】

【表 5】

表5.スピナー腐食試験中の、殺生物剤の存在下での低硬度試験水中のオルトホスフェートレベル

試験	オルトリン酸塩(ppm PO4)	
	初期	48 時間（試験の最後）
実施例 2	0.4	0.5
実施例 3	0.2	0.4
比較例 7	0.3	1.6

10

【 0 0 3 2 】

別の好ましい実施形態によれば、表 6 に一覧にした水処理用組成物（先で試験した実施例 2 と同じである）が、水システムにおいて、広範囲の L S I 値にわたって、そして殺生物剤の存在下で、腐食を抑制するのに有効である。

【 0 0 3 3 】

【表 6】

20

表6.

成分	以下として入手	重量%	組成物中活性%*
ポリアスパラギン酸ナトリウム(AAP)	Baypure DS100	13.0	AAP として 5.2%
ヒドロキシホスホノ酢酸(HPA)	Belcor 575	10.0	HPA として 5.0%
1-ヒドロキエチリデン 1,1-ジホスホン酸(HEDP)	Dequest 2010	5.25	PO4 として 3.0%
モノエタノールアミン(MEA)	モノエタノールアミン	1.0	0.99%
アクリル酸及びスルホン化モノマーのコポリマー(AA/AMPS)	NC-233	8.78	AA/AMPS として 3.9%
トリルトリアゾール(TTA)	Wintrol T50NA	9.40	TTA として 4.0%
1,3,6,8-ピレンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩(PTSA)	Spectra Trace SH-L 10%	1.00	PTSA として 1%
	NaOH または KOH	15.00	該当せず
脱イオン水	脱イオン水	36.57	該当せず

*活性%は、活性重量パーセントを指す。重量%は、原材料重量パーセントである。ほとんどの原材料は水溶液であり、実際の化学成分である特定の量の固体しか含有していない。活性量（活性%）は、供給者によって提供された情報による溶液中の原材料重量パーセント及び化学物質の量に基づいて算出している。例えば、Baypure DS100 は、AAP の 40%水溶液であるので、13%の Baypure を用いるならば：配合中、 $0.13 \times 0.40 \times 100\% = 5.2\%$ の AAP （実際の化学物質）となる

30

40

【 0 0 3 4 】

好ましくは、N a O H 及び / 又は K O H もまた、本発明の実施形態に従う組成物に加えられる。これらの成分は、典型的には、水処理製剤に加えられて、酸を中和して、最終組成物の p H を所望のレベルに至らせるものである。ほとんどの組成物は、p H が > 8 であり、p H が > 1 2 のものもある。（本発明に従う組成物の好ましい実施形態と同様に）T T A を用いる組成物において、T T A の溶解性を確実にするために、組成物の p H がより高い（> 1 1 ）ことが所望される（p H が低いと、溶解性が非常に悪い）。

【 0 0 3 5 】

低 L S I 水中での追加のスピナー試験を実行して、本発明の好ましい実施形態に従う、腐食を抑制するための処理用組成物の種々の濃度の有効性を試験した。先で記載したのと

50

同じスピナー試験パラメーター及び低 L S I 水（表 1）を、当該試験に用いた。スピナー試験水に加えた場合の成分の濃度、及び当該試験の結果を、以下の表 7 に示す。図 3 は、試験が終わった後の、各組成物についての試験切取試片（3 フィート/秒の流量にて試験した）の写真を示す。

【 0 0 3 6 】

【表 7】

表 7 - 追加のスピナー試験の組成物及び結果

抑制剤	単位	比較例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 13	実施例 14	比較例 15	実施例 16	比較例 17
AAP	ppm 活性	2.6	5.2	7.8	5.0	10	10	5.0	5.0
HPA	ppm 活性	2.5	5.0	7.5	2.5	5	2.5	5.0	5.0
AAP:HPA 比		51:49	51:49	51:49	67:33	67:33	80:20	51:49	51:49
HEDP	ppm 活性	1.6 (1.5 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)	4.7 (4.4 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)		
PBTC	ppm 活性							2.6 (0.95 ppm PO ₄)	
MEA	ppm				0.5	1	0.5		
TTA	ppm TTA	4	4	4	4	4	4	4	4
AA/AMPS コ ポリマー	ppm 活性	4	4	4	4	4	4	4	4
スピナー試験(低 LSI 水)、軟鋼(C1010)クーポンの、3 フィート/秒の流量での腐食結果									
腐食度*	MPY (ミル /年)	5.2	2.3	1.5	3.1	2.2	3.5	2.1	3.3
ピッチング		ピッチ ング	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

* 同じスピナー試験ポット由来の 2 枚の切取試片についての、3 フィート/秒での平均

【 0 0 3 7 】

比較例 10、13、及び 15 は、AAP、HPA、及び HEDP を用いているが、好ましい濃度未満の量である。これらの例は、抑制剤の低いレベルにて、腐食の増大を示す（そして、比較例 10 は、中程度のピッチングを示した）。本発明の好ましい実施形態に従う実施例 11 ~ 12、14、及び 16（腐食度は低く、且つピッチングはない）は、様々な任意選択の成分、並びに AAP の、HPA に対する変動する濃度及び比率について、良好な性能を示す。当該実施例はまた、HEDP から PBTC への変更（実施例 16）と、二次的キレートの減少とが、本発明の好ましい実施形態に従う組成物の腐食抑制性能に影響を与えないことを示す。実施例 17 は、AAP 及び HPA を用い、第 2 のホスホン酸を用いなかった（米国特許第 5,523,023 号に記載される組成物と類似する）。これは、低 L S I 水における腐食の制御が向上した結果を示すが、当該結果は、本発明の好ましい実施形態に従う実施例における結果ほどは良好でない。

【 0 0 3 8 】

追加のスピナー試験を実行して、米国特許第 5,523,023 号に開示された AAP 及び PBTC を用いる組成物を、本発明の好ましい実施形態に従う組成物と比較した。試験設定は、低 L S I 水、軟鋼（C1010）切取試片、及び 3 フィート/秒の流量を用いる、先に記載のものと同じであった。結果を、以下の表 8 に示す。

【 0 0 3 9 】

【表 8】

表8 - 1つのホスホン酸を用いる組成物と、2つのホスホン酸を用いる組成物との比較

抑制剤	単位	比較例 18 80:20 PBTC/AAP	比較例 19 40:60 PBTC/AAP	実施例 20	実施例 21	実施例 12 (表 7 における ものと同じ)
PBTC	ppm 活性	16	8	4.8	8	
HEDP	ppm 活性					4.7
AAP	ppm 活性	4	12	7.8	4	7.8
HPA	ppm 活性			7.5	8	7.5
TTA	ppm TTA	4	4	4	4	4
AA/AMPS コポリマー	ppm 活性	4	4	4	4	4
腐食度*	MPY (ミル/ 年)	3.1	3.1	1.9	1.7	1.5
ピッチング		なし	なし	なし	なし	なし

*同じポット由来の 2 枚の切取試片についての、3 フィート/秒での平均

【0040】

見られるように、AAP、HPA、及び第 2 のホスホン酸（HEDP 又は PBTC）を有する本発明の好ましい実施形態に従う実施例（実施例 20、21、及び 12）は、AAP 及び PBTC のみ（少しの HPA もなし）を用いる比較例よりも、非常に良好な腐食抑制結果を示す。また、比較例 18 ~ 19 は、トータルで 20 ppm の抑制剤（AAP 及び PBTC）を用いた場合でさえも、腐食度が 3 MPY よりも大きくなった。これは、トータルで実質的により少ない抑制剤を用いた本発明に従う好ましい組成物によって達成可能な腐食度よりも高い。例えば、実施例 11 は、トータルで 13.5 ppm の抑制剤（AAP、HPA、HEDP）しか用いないで、腐食度が 2.3 MPY であり、実施例 16 は、トータルで 12.6 ppm の抑制剤（AAP、HPA、PBTC）しか用いないで、腐食度が 2.1 MPY であった。加えて、比較例 18 ~ 19 の腐食度は、AAP、HPA、及び第 2 のホスホン酸を用いる比較例 13 及び 15 の腐食度に匹敵するが、比較例 18 ~ 19 における結果を達成するのに必要な抑制剤の総量（合計 20 ppm）は、比較例 13 及び 15 において必要な総量（それぞれ合計 10.76 及び 15.76 ppm）よりもかなり高い。これらの実験の結果は、第 2 のホスホン酸の付加は、AAP 及び HPA と組み合わせ、トータルでより少ない抑制剤を用いる場合でさえ、そして殺生物剤の存在下でさえ、腐食抑制を向上させるという予想外の相乗効果をもたらすことを示している。

【0041】

当業者であれば、他の適切な、又は同等の化合物、及び他の処理化合物（他の腐食抑制剤が挙げられる）が、本発明の範囲内で、先の成分のいずれかの代用とされてよく、又は先の成分のいずれかに加えられてよいことを理解するであろう。本発明の実施形態に従う組成物は、LSI 値が広範囲にわたる（LSI < 0 を含む）水システムにおいて、そして規制されている毒性金属の使用を必要とすることなく、金属部品上の腐食の抑制に有効である。当該組成物はまた、より高い pH 値（7 ~ 9）（典型的には水システム、例えば冷却塔及びボイラーにおいて見られる）でも有効である。一方、一部の先行技術抑制剤は、そのような pH レベルにて無効であり、又はその有効性が引き下げられる（例えば、ポリアスパラギン酸 / 第一スズ塩処理は、pH 5 ~ 7 にてのみ有効である）。本発明に従う当該組成物はまた、有機リン酸塩の、オルトリン酸塩への逆戻りを妨げて、殺生物剤の存在下で有効性を維持する。

【 0 0 4 2 】

電気化学的方法を用いる他の実験を実行して、白さびを妨げるための、本発明に従う組成物を試験した。以下の表 9 の結果は、白さびの発生を引き下げる際の、HPA 及び AAP (別のホスホン酸なし) の組合せの相乗効果を示しており、個々の成分 (HPA 単独、及び AAP 単独) の使用と比較している。サイクリックボルタンメトリー試験を、0.1 M 炭酸ナトリウム溶液中で、亜鉛電極を用いて実行した。酸化の尺度は、観察される酸化曲線ピーク下面積である；面積が狭いほど、酸化が生じておらず、腐食度が低いことを意味する。結果は、6 ~ 10 回の実験の平均と標準偏差である。

【 0 0 4 3 】

【表 9】

10

表9

抑制剤	濃度[ppm 活性]	酸化の尺度 [クーロン*10 ⁻³]
AAP	50	1.2 ± 0.2
HPA	50	1.0 ± 0.1
AAP/HPA (1:1 の比率)	25 : 25	0.8 ± 0.1

【 0 0 4 4 】

追加のスピナー腐食試験を、ステンレス鋼コンテナ内で、亜鉛メッキ表面上で白さびが発生することが知られている高アルカリ度の水中で実行して、白さびの発生を妨げるための、本発明の好ましい実施形態に従う組成物の有効性を試験した。当該試験における水化学 (高アルカリ度の合成水の特徴を有する) を、以下の表 10 に詳述する。4 枚の溶融亜鉛メッキ鋼切取試片 (HDG G 7 0) (寸法 1.0 × 4.0 × 0.02 インチ) を、各コンテナ内で、回転シャフトからぶら下がっているホルダー上に設置した。回転シャフトを、147 回転/分にて回転させて、回転シャフトの中心からの切取試片距離に応じて、3 ~ 5 フィート/秒の流量の代わりとした。試験の間、水に空気を通して、水を 120 F の一定温度且つ一定量に維持した (水位がセンサーレベル未満に下がると、DI 水の自動追加により、蒸発を補償した)。標準的な試験期間は、48 時間であった。2 つの比較例に用いた活性成分、及び本発明に従う好ましい組成物の 3 つの実施例を、腐食度と共に、表 11 に一覧にする。

20

30

【 0 0 4 5 】

【表 10】

表10 - 白さび防止のスピナー試験実験に用いた高アルカリ度/硬度ゼロの水

特徴	値	単位
pH	8.7-8.9	
伝導率	2300	cP
Ca 硬度	0	ppm, (CaCO ₃ として)
Mg 硬度	0	ppm, (CaCO ₃ として)
塩化物, 合計	250	ppm Cl
M アルカリ度	200	ppm, (CaCO ₃ として)
硫酸塩, 合計	500	ppm, SO ₄ として

40

【 0 0 4 6 】

【表 1 1】

表11-活性成分の組成及び亜鉛メッキ切取試片の腐食度

抑制剤	単位	比較例 22 - 抑制剤なし	比較例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
AAP	ppm 活性	-	-	15	7.5	15
HPA	ppm 活性	-	7.5	7.5	2.5	-
HEDP	ppm 活性	-	3.26 (3 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)
TTA	ppm TTA	-	4	4	4	4
AA/AMPS コポリマー	ppm 活性	-	4	4	4	4
腐食結果-亜鉛メッキ切取試片(HDG G70)						
腐食度*	MPY (ミル/年)	53.7	24.3	9.9	14.0	10.7

*同じポット由来の 4 枚の切取試片についての(2 枚は 3 フィート/秒の流量での、そして 2 枚は 5 フィート/秒の流量での)平均

【 0 0 4 7 】

重量損失法を用いて腐食度を算出するために、これらの試験由来の亜鉛メッキ切取試片を、標準的な手順に従って、濃縮酢酸アンモニウム中に浸漬してリンスすることによってクリーニングした。図 4 は、表 1 2 に記載する組成物によるスピナー試験後の、クリーニング前後の亜鉛メッキ切取試片の写真を示す。クリーニング前の切取試片上に見える白色の沈着が、白さびである。腐食(暗い点として示される)に起因する亜鉛メッキ層の損傷が、クリーニング後の切取試片上に見える。ブランク(比較例 22 - 非処理)切取試片は、完全に、白色の沈着でカバーされ、そしてクリーニング後、亜鉛メッキ層のほとんどが除去されて、軟鋼の腐食が見られた。HPA 及び HEDP(アミノ酸ベースのポリマーなし)(比較例 23)で処理した切取試片は、白さびの実質的な発生を示したが、対照(比較例 22)よりもずっと優れた向上を示した。より顕著に良好な結果が、実施例 24 ~ 26 の組成物で得られた。最良の結果は、AAP、HPA を 3 ppm 超にて、そして第 2 のホスホン酸(HEDP)を用いる実施例 24 で達成された。HPA の使用は、軟鋼の腐食を抑制するのに重要であるが、その使用は、白さび処理について、任意選択である。実施例 26 から分かるように、AAP 及び HEDP を HPA なしで用いた結果は、3 つを組み合わせたとほぼ同じくらい良好であった。従って、本発明に従う、白さびを処理するための好ましい組成物は、2 ~ 15 % のアミノ酸ベースのポリマー、0 ~ 10 % の HPA、及び 0 ~ 10 % の第 2 のホスホン酸を含む。好ましくは、本発明に従う処理用組成物中の活性アミノ酸ベースのポリマーの量は、少なくとも 3 ppm、より好ましくは 3 ppm ~ 50 ppm、最も好ましくは 5 ppm ~ 30 ppm である(濃度は全て、処理されることとなる水システム中の水の量に加えた場合のものである)。より好ましくは、AAP を、HPA と併せて、少なくとも 3 ppm、より好ましくは 3 ppm ~ 50 ppm、最も好ましくは約 3 ppm ~ 20 ppm の量で、そして/又は別のホスホン酸と併せて、少なくとも 2 ppm、より好ましくは 2 ppm ~ 20 ppm、最も好ましくは約 2 ppm ~ 10 ppm の量で用いる。

【 0 0 4 8 】

本発明に従って白さびを処理するために、ヒドロキシホスホノ酢酸及びアミノ酸ベースのポリマーの両方を、より好ましくは第 2 のホスホン酸と併せて、先で示した重量範囲の量で用いることが好ましい。しかし、アミノ酸ベースのポリマー又はヒドロキシホスホノ酢酸の、他を伴わない使用が、白さびを抑制するのに有益であることも見出された。

【 0 0 4 9 】

水システム中での金属部品の腐食及び／又は亜鉛メッキ鋼部品上の白さを妨げる好ましい一方法に従えば、先に記載した本発明に従う処理用組成物が、処理用組成物の20 ppm～600 ppmの好ましい有効供給レートにて、より好ましくは100～300 ppmにて、水システムに加えられる。これは、処理される水の化学、及び処理用組成物中の任意選択の成分の量によって異なってくる。好ましくは、少なくとも3 ppmのAAPの有効活性量、及び少なくとも3 ppmのHPAの有効活性量を与えるのに十分な量の処理用組成物が、水システムに加えられる（濃度は両方とも、処理されることとなる水システム中の水の量に加えた場合のものである）。より好ましくは、HPAの量は、少なくとも3 ppmである。より好ましくは、処理用組成物は、水システム中の水に加えられた場合に、3 ppm～50 ppmのAAP、3 ppm～50 ppmのHPA、及び2 ppm～20 ppmの第2のホスホン酸の有効活性量を与えるのに十分な量で加えられる。最も好ましくは、これらの有効活性量は、水システム中の水に加えられた場合に、5 ppm～30 ppmのAAP、3 ppm～20 ppmのHPA、及び2 ppm～10 ppmの第2のホスホン酸である。白さを処理するためのHPAの使用は、任意選択であるので、本発明に従う好ましい方法に用いられる処理用組成物は、AAPを、少しのHPAも伴わずに含んでもよく、そして、処理されることとなる水システムの水中でのこれらの同じ濃度範囲のAAPを与えるのに十分な量で加えられてよい。別の好ましい実施形態によれば、水システムに加えられる組成物は、水システム中の組成物のレベルが測定且つ監視され得るように、蛍光トレーサを含む。トレーサ測定に基づいて、水システム内での処理の有効量を維持するために、必要に応じて、追加の処理用組成物が水システムに加えられる。

10

20

【0050】

本明細書中に記載される実施例の試験における種々の処理のppm濃度は全て、スピナー試験において水に加えられた場合の濃度であり、処理されることとなる水システム中の水に加えられた場合の濃度に関連することとなる。具体的に除外されない限り、本明細書中の、そして請求項中の酸への言及は全て、酸の水溶性塩を含み、このことは当業者によって理解されるであろう。また、当業者であれば、本明細書中に含まれる実施例を含めて本明細書を読めば直ぐに、水を処理するための組成物及び当該組成物を用いる方法の好ましい実施形態に対する修正及び変更が、本発明の範囲内でなされ得ることを理解するであろう。本明細書で開示される本発明の範囲は、本発明者らが法的に権利付与される添付の特許請求の範囲の最も広い解釈によってのみ制限されることが意図されている。

30

【図 1】







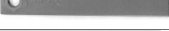
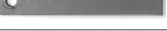

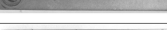

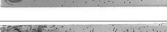

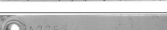






試験	炭素鋼切取試片	
	流速＝3 フィート／秒	流速＝5 フィート／秒
対照（処理なし）		
実施例 1		
実施例 2		
実施例 3		
比較例 4		
比較例 5		
比較例 6		
比較例 7		
比較例 8		
比較例 9		

FIG. 1

【図 2】






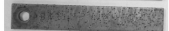
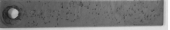

試験	炭素鋼切取試片	
	流速＝3 フィート／秒	流速＝5 フィート／秒
実施例 2		
実施例 3		
比較例 4		
比較例 7		

FIG. 2

【図 3】









比較例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 13	実施例 14	比較例 15	実施例 16	比較例 17
							

FIG. 3

【図 4】






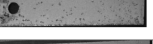

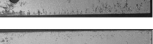


試験	亜鉛メッキ切取試片	
	クリーニング前	クリーニング後
比較例 2 2 抑制剤なし		
比較例 2 3		
実施例 2 4		
実施例 2 5		
実施例 2 6		

FIG. 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 2 F 5/10 6 2 0 A
C 0 2 F 5/10 6 2 0 B
C 0 2 F 5/10 6 2 0 E
C 0 2 F 5/10 6 2 0 F

(31)優先権主張番号 15/273,158

(32)優先日 平成28年9月22日(2016.9.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(72)発明者 スタイムル, ライル, エイチ.

アメリカ合衆国 7 5 0 2 2 テキサス, フラワー マウンド, ノース ショア 1 6 0 1

審査官 来 田 優来

(56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 1 5 / 0 1 1 8 1 0 3 (U S , A 1)

特開昭6 2 - 2 7 0 7 8 6 (J P , A)

特開平0 7 - 2 7 5 8 9 2 (J P , A)

特開2 0 0 3 - 1 7 6 3 1 9 (J P , A)

米国特許第6 4 6 8 4 7 0 (U S , B 1)

米国特許第5 4 0 7 5 9 7 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 F 1 1 / 0 0 - 1 1 / 1 8

C 0 2 F 5 / 0 0 , 5 / 1 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)