

(43) 国際公開日
2006年3月30日 (30.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/033450 A1

(51) 国際特許分類:

C02F 5/10 (2006.01) C08F 220/58 (2006.01)
C02F 5/00 (2006.01) C08F 228/02 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) F28F 19/01 (2006.01)
C08F 220/04 (2006.01)

目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 西田 育子
(NISHIDA, Ikuko) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西
新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017904

(22) 国際出願日: 2005年9月20日 (20.09.2005)

(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2004-276646 2004年9月24日 (24.09.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田
工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.)
[JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番
7 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 知夫 (KATO,
Tomoo) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁

(74) 代理人: 内山 充 (UCHIYAMA, Mitsuru); 〒1010041
東京都千代田区神田須田町一丁目 4 番 1 号 T S I
須田町ビル 8 階 Tokyo (JP).

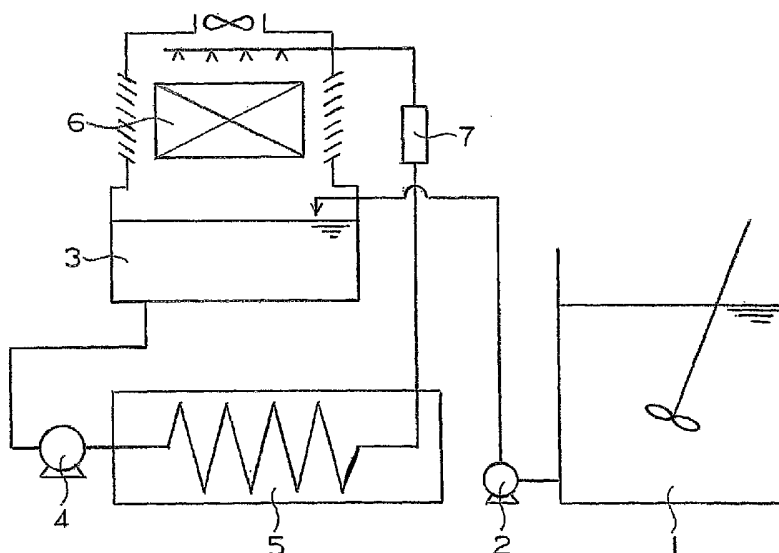
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) Title: SILICA FOULING INHIBITOR AND METHOD OF FOULING PREVENTION

(54) 発明の名称: シリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法



(57) Abstract: A silica fouling inhibitor which comprises either a copolymer having (meth)acrylic acid units and monomer units having a sulfo group, the proportion of the monomer units having a sulfo group exceeding 10 mol%, or a copolymer having carboxy and sulfo groups, the sulfo group/carboxy group molar ratio being 0.15-2.0; and a method of preventing silica fouling, characterized by adding either of the copolymers to circulating water. Use of the silica fouling inhibitor is effective in preventing silica fouling in a cooling water system, etc.

[続葉有]

WO 2006/033450 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

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

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: (メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有し、スルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超える共重合体、又はカルボキシル基とスルホン酸基とを有し、スルホン酸基／カルボキシル基のモル比が0.15～2.0である共重合体、を含有するシリカ系汚れの付着防止剤；循環水に、前記共重合体のいずれかを添加することを特徴とするシリカ系汚れの付着防止方法。前記シリカ系汚れの付着防止剤の使用により、冷却水系などで発生するシリカ系汚れの付着を効果的に防止することができる。

明細書

シリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法

5 技術分野

本発明は、シリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、冷却水系、ボイラ水系、膜処理装置などで発生するシリカ系汚れの付着を効果的に防止することができるシリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法に関する。

10 背景技術

従来より、シリカ系スケールの防止剤として、アクリル酸、マレイン酸などのカルボキシル基を有する低分子量ポリマー、低分子量のポリアクリルアミド、ホスホン酸、ポリリン酸塩などが知られている。例えば、高シリカ含有水用シリカ系スケール防止剤として、分子量200～10,000のポリ(メタ)アクリルアミドを含むシリカ系スケール防止剤が提案されている(特許文献1)。また、シリカ系スケール及びカルシウム系スケールの付着防止に対して優れた効果を発揮するスケール防止剤として、N-ビニルホルムアミド単位又はN-ビニルアセトアミド単位を50モル%以上有する重合体及びリン化合物を含有するスケール防止剤が提案されている(特許文献2)。さらに、シリカ系スケールの防止効果に特に優れたスケール防止剤として、(ポリ)アルキレンポリアミン又はその誘導体とエチレン性不飽和化合物との反応物を含むスケール防止剤が提案されている(特許文献3)。

これらの従来のホスホン酸やスケール防止用のポリマーは、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸亜鉛などの主として熱交換器などの伝熱面に付着する高温スケールを対象としていた。また、従来のシリカ系スケール防止剤も、高温部に付着するマグネシウム含有量の多いシリカ系スケールを対象としていた。

近年、アルミニウムが関与する低温のシリカ系汚れが問題にされるようになってきた。水源の水質悪化のために、工業用水の除濁に用いる凝集剤に由来するアルミニウムの濃度が高くなる傾向がある。アルミニウムの濃度が高い水を用いると、シリカとアルミニウムを含有したシリカ系汚れが付着することが新たに判明した。また、用水向けの膜処理において、膜の目詰まりを防ぐために前処理として凝集剤による除濁を行うと、かえってシリカ系汚れが膜に付着しやすくなることが分かった。低温のシリカ系汚れは、熱交換器に付

着して伝熱阻害を引き起こすのみならず、配管などの非伝熱面にも付着する。例えば、冷却水系の場合、冷却水流量の低下により所定の冷却能力がとれなくなる障害や、冷却塔に付着したシリカ系汚れにより冷却効率が低下する障害や、冷却塔に付着したシリカ系汚れが剥離して熱交換器に詰まるなどの障害を引き起こす。これらの低温部に付着するシリカ系汚れに対して、従来から使用されている水溶性ポリマーなどは、ある程度の付着防止効果を有するが、満足し得る水準ではなかった。

[特許文献1] 特開昭61-107997号公報(第1頁)

[特許文献2] 特開平10-323696号公報(第2頁)

[特許文献3] 特開平11-290891号公報(第2頁)

10

発明の開示

本発明は、冷却水系、ボイラ水系、膜処理装置などで発生するシリカ系汚れの付着を効果的に防止することができるシリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法を提供することを目的としてなされたものである。

15 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体であって、スルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超える共重合体、又は、カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体であって、スルホン酸基/カルボキシル基のモル比が0.15～2.0である共重合体を水系に添加することにより、水系におけるシリカ系汚れの付着を効果的に防止し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

20

すなわち、本発明は、

(1) (メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体を含有するシリカ系汚れの付着防止剤であって、前記共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超えることを特徴とするシリカ系汚れの付着防止剤、

25

(2) スルホン酸基を有するモノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である(1)記載のシリカ系汚れの付着防止剤、

(3) カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体を含むシリカ系汚れの付着防止剤であって、スルホン酸基/カルボキシル基のモル比が0.15～2.0であることを特徴

30 とするシリカ系汚れの付着防止剤、

(4) 循環水に、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体であって、前記共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超える共重合体を添加することを特徴とするシリカ系汚れの付着防止方法、

(5) スルホン酸基を有するモノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である(4)記載のシリカ系汚れの付着防止方法、及び、

(6) 循環水に、カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体であって、スルホン酸基/カルボキシル基のモル比が0.15~2.0である共重合体を添加することを特徴とするシリカ系汚れの付着防止方法、
を提供するものである。

10

図面の簡単な説明

Fig. 1は実施例及び比較例で使用した模擬冷却水系装置の工程系統図である。図中符号1は補給水タンク、2は給水ポンプ、3は循環水ピット、4は循環ポンプ、5は恒温水槽、6は冷却塔、7は評価チューブである。

15

発明を実施するための最良の形態

本発明のシリカ系汚れの付着防止剤の第一の態様は、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体を含有するシリカ系汚れの付着防止剤であって、前記共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が、10モル%を超えるシリカ系汚れの付着防止剤である。スルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%以下であると、循環水系において、シリカ系汚れの付着を防止する効果が低下するおそれがある。

本発明に用いるスルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリル酸4-スルホブチル、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸などや、それらの塩などを挙げることができる。これらの中で、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を特に好適に用いることができる。

本発明のシリカ系汚れの付着防止剤の第二の態様は、カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体を含むシリカ系汚れの付着防止剤であって、スルホン酸基/カルボキシ

30

ル基のモル比が0.15～2.0であるシリカ系汚れの付着防止剤である。スルホン酸基／カルボキシル基のモル比が0.15未満であっても、2.0を超えても、循環水系において、シリカ系汚れの付着を防止する効果が低下するおそれがある。

本発明に用いるカルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタ
5 クリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アングリカ酸、チグリン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、p-ビニル安息香酸、アトロパ酸、桂皮酸などや、それらの塩、それらの無水物などを挙げることができる。

本発明において、カルボキシル基を有するモノマー及びスルホン酸基を有するモノマーは、それぞれ1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いる
10 こともできる。これらのモノマーを共重合して得られる共重合体の中で、アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合体は、シリカ系汚れを防止する効果が大きいので特に好適に用いることができる。

本発明に用いるカルボキシル基を有するモノマーとスルホン酸基を有するモノマーとの共重合体の分子量に特に制限はないが、重量平均分子量として1,000～50,000で
15 あることが好ましく、3,000～20,000であることがより好ましい。共重合体の重量平均分子量が1,000未満であると、シリカ系汚れの付着防止効果が十分に発現しないおそれがある。共重合体の重量平均分子量が50,000を超えると、共重合体の水溶液の粘度が高くなって、作業性が低下するおそれがある。共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によりポリエチレンオキシドを標準物質として求め
20 ることができる。

本発明に用いるカルボキシル基を有するモノマーとスルホン酸基を有するモノマーとの共重合体を製造する方法に特に制限はなく、例えば、塊状重合、溶液重合などを挙げることができる。カルボキシル基を有するモノマー、スルホン酸基を有するモノマー及びそれらの共重合体は、いずれも水溶性である場合が多いので、水を溶媒とする水溶液重合を好
25 適に用いることができる。カルボキシル基を有するモノマーとスルホン酸基を有するモノマーとを水に溶解し、雰囲気を不活性ガスで置換し、ペルオキソ二硫酸カリウム、過酸化水素、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩などの水溶性ラジカル重合開始剤を添加して加熱することにより、共重合体の水溶液を得ることができる。水溶液重合によれば、重合条件の選定により共重合体の分子量と分子量分布を容易に制御する
30 ことができ、得られた共重合体の水溶液は、そのままシリカ系汚れの付着防止剤として使

用することができる。

本発明においては、カルボキシル基を有するモノマー単位とスルホン酸基を有するモノマー単位を有する共重合体として、さらに他のモノマー単位を有する三元以上の共重合体を用いることができる。水溶液重合により共重合体を製造するとき、共重合させる他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドンなどを挙げるることができる。

本発明のシリカ系汚れの付着防止方法の第一の態様においては、循環水に、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体であって、前記共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超える共重合体を添加する。本発明方法においては、該共重合体のスルホン酸基を有するモノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であることが好ましい。本発明のシリカ系汚れの付着防止方法の第二の態様においては、循環水に、カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体であって、スルホン酸基/カルボキシル基のモル比が0.15～2.0である共重合体を添加する。

本発明方法において、カルボキシル基とスルホン酸基を有する共重合体を循環水に添加する場所に特に制限はなく、シリカ系汚れが付着する箇所に直接添加することができ、あるいは、その箇所よりも前段の任意の箇所に添加することができる。例えば、冷却水系においては、熱交換器本体、循環水ピット、冷却塔の配管ラインなどの任意の箇所に直接添加することができ、あるいは、循環水系に補給する補給水にあらかじめ添加しておくこともできる。本発明方法を適用するとき、水質条件や、ボイラ、熱交換器運転条件などに特に制限はなく、通常の水質、ボイラ、熱交換器運転条件などで運転することができる。

本発明のシリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法により効果的にシリカ系汚れの付着を防止し得る詳細な作用機構は不明であるが、カルボキシル基を有するモノマー単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体が、アルミニウムを核とするシリカの析出物に吸着し、析出物を水中に分散することによりシリカ系汚れの付着を防止すると推測される。

実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例においては、F i g . 1 に示す5連式模擬冷却水系装置を使用して評価を行った。川崎市工業用水5.5 tを採取し、攪拌翼を供えた補給水タンク1に500 Lずつ分取し、ポリマー固形分濃度が4 mg/Lになるように添加した。採取した川崎市工業用水のイオン状シリカは、27 mg SiO₂/Lであった。また、スライムコントロールのために、次亜塩素酸ナトリウムをCl₂として2 mg/Lとなるように1日1回添加した。補給水タンクから、給水ポンプ2により保有水量10 Lの循環水ピット3に補給水を送った。循環水ピットに備えられた水位センサーと電気伝導率センサーにより、濃縮倍率5倍に管理した。循環水ピットから循環ポンプ4により循環水を5 L/minで送り出し、恒温水槽5内の銅管を通して加熱し、冷却塔6に導いた。冷却塔における蒸発水量は約25 L/日であり、冷却塔における冷却温度は約2℃であった。恒温水槽から冷却塔への配管の途中に、内径14 mm、長さ100 mmのSUS304製の評価チューブ7を取り付け、試験開始前の評価チューブの重量と14日間運転後の評価チューブの重量の差から、汚れの付着量を求めた。

実施例1

15 アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とのモル比66:34の共重合体(重量平均分子量10,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、0.3 mgであった。

実施例2

20 アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とのモル比81:19の共重合体(重量平均分子量10,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、0.9 mgであった。

実施例3

アクリル酸とイソプレンスルホン酸とのモル比80:20の共重合体(重量平均分子量7,500)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、6.7 mgであった。

25 実施例4

アクリル酸とビニルスルホン酸とのモル比63:37の共重合体(重量平均分子量7,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、6.1 mgであった。

実施例5

30 マレイン酸とスチレンスルホン酸とのモル比25:75の共重合体(重量平均分子量4,500)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、4.2 mgであった。

比較例 1

アクリル酸ナトリウムの単独重合体(重量平均分子量3,500)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、27.4mgであった。

この汚れについて、組成分析を行った。酸不溶解分53.5重量%(うちシリカ45.5重量%)、 Al_2O_3 12.4重量%、強熱減量23.0重量%であった。

比較例 2

アクリル酸ナトリウムと3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸とのモル比91:9の共重合体(重量平均分子量3,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、18.4mgであった。

10 比較例 3

アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とのモル比92:8の共重合体(重量平均分子量14,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、16.2mgであった。

比較例 4

15 マレイン酸の単独重合体(重量平均分子量550)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、31.6mgであった。

比較例 5

マレイン酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とのモル比80:20の共重合体(重量平均分子量2,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、28.9mgであった。

比較例 6

マレイン酸とイソブチレンとのモル比1:1の共重合体(重量平均分子量14,500)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、23.5mgであった。

25 実施例1~5及び比較例1~6のスルホン酸基を有するモノマーの組成比、スルホン酸基/カルボキシル基及び汚れ付着量を、第1表に示す。

第1表

	モノマー	スルホン酸基を 有するモノマーの 組成比 (モル%)	スルホン酸基/ カルボキシ基 (モル比)	汚付着量 (mg)
実施例1	アクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	34	0.515	0.3
実施例2	アクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	19	0.235	0.9
実施例3	アクリル酸/イソブレンスルホン酸	20	0.250	6.7
実施例4	アクリル酸/ビニルスルホン酸	37	0.587	6.1
実施例5	マレイン酸/スチレンスルホン酸	75	1.50	4.2
比較例1	アクリル酸ナトリウム	0	0	27.4
比較例2	アクリル酸ナトリウム/3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸	9	0.099	18.4
比較例3	アクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	8	0.087	16.2
比較例4	マレイン酸	0	0	31.6
比較例5	マレイン酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	20	0.125	28.9
比較例6	マレイン酸/イソブチレン	0	0	23.5

第1表に見られるように、アクリル酸とスルホン酸基を有するモノマーとの共重合体であって、スルホン酸基を有するモノマーの組成比が19～37モル%である共重合体を循環水に添加した実施例1～4では、シリカ系汚れの付着量が少なく、特にアクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合体を添加した実施例1～2
5 5では、汚れの付着量が非常に少ない。また、カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体であって、スルホン酸基／カルボキシル基のモル比が0.250～1.50である共重合体を循環水に添加した実施例1～5では、シリカ系汚れの付着量が少ない。

これに対して、カルボキシル基のみを有し、スルホン酸基を有しない単独重合体又は共重合体を循環水に添加した比較例1、比較例4、比較例6では、シリカ系汚れの付着量が
10 多く、アクリル酸又はそのナトリウム塩とスルホン酸基を有するモノマーとの共重合体であっても、スルホン酸基を有するモノマーの組成比8～9モル%であり、スルホン酸基／カルボキシル基のモル比が0.087～0.099である共重合体を添加した比較例2、比較例3では、汚れの付着量が多い。また、スルホン酸基を有するモノマーの組成比が20モル%であってもマレイン酸との共重合体であり、スルホン酸基／カルボキシル基のモル
15 比が0.125である共重合体を添加した比較例5でも、汚れの付着量が多い。

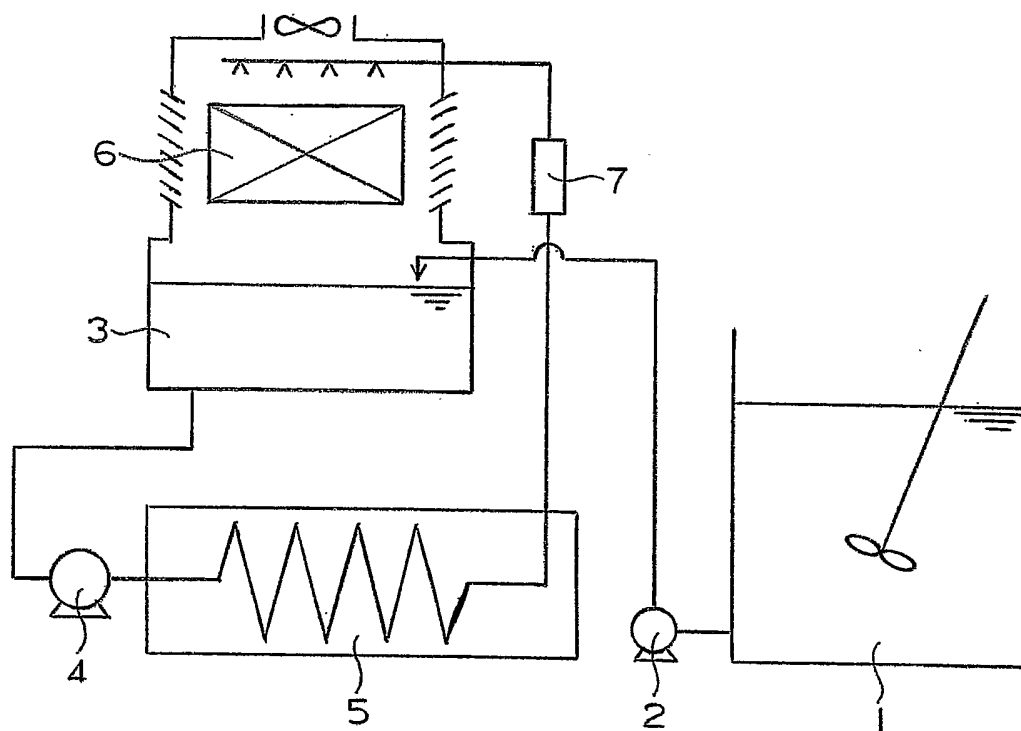
産業上の利用可能性

本発明のシリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法によれば、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体であって、スルホン酸基を有す
20 るモノマー単位の組成比が10モル%を超える共重合体、又は、カルボキシル基とスルホン酸基を有する共重合体であって、スルホン酸基／カルボキシル基のモル比が0.15～2.0である共重合体を水系に添加することにより、シリカ系の汚れの付着を効果的に防止し、冷却水系、ボイラ水系、膜処理装置などに障害を生ずることなく、安定して運転することができる。本発明のシリカ系汚れの付着防止剤及び防止方法は、地熱発電所の還元井
25 などで発生するシリカ系汚れの付着防止に適用することができる。

請求の範囲

1. (メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体を含む有するシリカ系汚れの付着防止剤であって、前記共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超えることを特徴とするシリカ系汚れの付着防止剤。
2. スルホン酸基を有するモノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である請求の範囲1記載のシリカ系汚れの付着防止剤。
3. カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体を含むシリカ系汚れの付着防止剤であって、スルホン酸基／カルボキシル基のモル比が0.15～2.0であることを特徴とするシリカ系汚れの付着防止剤。
4. 循環水に、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体であって、前記共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超える共重合体を添加することを特徴とするシリカ系汚れの付着防止方法。
5. スルホン酸基を有するモノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である請求の範囲4記載のシリカ系汚れの付着防止方法。
6. 循環水に、カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体であって、スルホン酸基／カルボキシル基のモル比が0.15～2.0である共重合体を添加することを特徴とするシリカ系汚れの付着防止方法。

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C02F5/10 (2006.01), C02F5/00 (2006.01), C08F212/14 (2006.01), C08F220/04 (2006.01), C08F220/58 (2006.01), C08F228/02 (2006.01), F28F19/01 (2006.01) 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) C02F5/10 (2006.01), C02F5/00 (2006.01), C08F212/14 (2006.01), C08F220/04 (2006.01), C08F220/58 (2006.01), C08F228/02 (2006.01), F28F19/01 (2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 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.		
X	JP 04-356580 A (Rohm and Haas Co.), 10 December, 1992 (10.12.92), Claim 1; Par. Nos. [0013] to [0015], [0048]; table 1 & AU 7731091 A & BR 9102087 A & CA 2042341 A1 & CN 1068801 A & EP 0459661 A1 & US 5277823 A	1-6		
X	JP 2000-007734 A (JSR Corp.), 11 January, 2000 (11.01.00), Claim 1; table 1 (Family: none)	1-6		
X	JP 2002-105891 A (Hakuto Kabushiki Kaisha), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims 1 to 3; Par. No. [0026]; table 1 (Family: none)	1-6		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 </td> <td> "T" 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 "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 "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 "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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	"T" 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 "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 "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 "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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	"T" 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 "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 "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 "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 08 December, 2005 (08.12.05)		Date of mailing of the international search report 20 December, 2005 (20.12.05)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017904

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-057988 A (Kurita Water Industries Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Par. Nos. [0002] to [0004] (Family: none)	1-6
A	JP 2002-219491 A (Kurita Water Industries Ltd.), 06 August, 2002 (06.08.02), Par. Nos. [0002] to [0004] (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017904

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "special technical feature" of the subject matter of claims 1, 2, 4, and 5 resides in a copolymer which has (meth)acrylic acid units and monomer units having a sulfo group and in which the proportion of the monomer units having a sulfo group exceeds 10 mol%. On the other hand, the "special technical feature" of the subject matter of claims 3 and 6 resides in a copolymer which has carboxy and sulfo groups and in which the sulfo group/carboxy group molar ratio is 0.15-2.0.

These subject matters have no technical relationship involving one or more, identical or corresponding special technical features. They are hence not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C02F5/10** (2006.01), **C02F5/00** (2006.01), **C08F212/14** (2006.01), **C08F220/04** (2006.01), **C08F220/58** (2006.01), **C08F228/02** (2006.01), **F28F19/01** (2006.01)

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. **C02F5/10** (2006.01), **C02F5/00** (2006.01), **C08F212/14** (2006.01), **C08F220/04** (2006.01), **C08F220/58** (2006.01), **C08F228/02** (2006.01), **F28F19/01** (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X	JP 04-356580 A (ローム アンド ハース カンパニー) 1992. 12. 10, 【請求項 1】、【0013】 - 【0015】、【0048】、【表 1】 & AU 7731091 A & BR 9102087 A & CA 2042341 A1 & CN 1068801 A & EP 0459661 A1 & US 5277823 A	1-6
X	JP 2000-007734 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 01. 11, 【請求項 1】、【表 1】 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

08. 12. 2005

国際調査報告の発送日

20. 12. 2005

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)

中澤 登

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4 Q

3545

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-105891 A (伯東株式会社) 2002.04.10, 【請求項1】－ 【請求項3】、【0026】、【表1】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-057988 A (栗田工業株式会社) 1998.03.03, 【0002】－【0004】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-219491 A (栗田工業株式会社) 2002.08.06, 【0002】－【0004】 (ファミリーなし)	1-6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1, 2, 4, 5に係る発明の「特別な技術的特徴」は、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超える点に関し、一方、請求の範囲3, 6に係る発明の「特別な技術的特徴」はカルボキシ基とスルホン酸基とを有する共重合体におけるスルホン酸基/カルボキシ基のモル比が0.15～2.0である点に関するものである。

これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。