

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/123981

発行日 平成20年4月10日(2008.4.10)

(43) 国際公開日 平成17年12月29日(2005.12.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C23F 11/16 (2006.01)</b>	C23F 11/16	4J002
<b>C08L 47/00 (2006.01)</b>	C08L 47/00	4K062
<b>C08L 35/00 (2006.01)</b>	C08L 35/00	
<b>C08L 23/18 (2006.01)</b>	C08L 23/18	
<b>C08K 5/34 (2006.01)</b>	C08K 5/34	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

出願番号	特願2006-514850 (P2006-514850)	(71) 出願人	000001063 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/011406		
(22) 国際出願日	平成17年6月15日(2005.6.15)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(31) 優先権主張番号	特願2004-179537 (P2004-179537)	(74) 代理人	100075351 弁理士 内山 充
(32) 優先日	平成16年6月17日(2004.6.17)	(72) 発明者	大高 秀夫 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
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	幸田 昌頼 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属の孔食抑制剤及び抑制方法

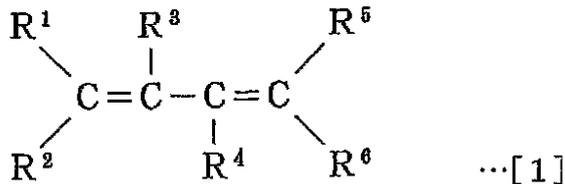
## (57) 【要約】

(A) 一般式 [ 1 ] で表される共役ジエンのスルホン化物 1 モルに対して、一般式 [ 2 ] で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物 0 . 1 ~ 2 0 モルを共重合したスルホン酸基を有する共重合体、(B) マレイン酸 1 モルに対して、炭素数 4 ~ 1 0 のアルケン 0 . 8 ~ 1 . 3 モルを共重合した疎水基を有する共重合体及び(C) アゾール化合物を含有する金属の孔食抑制剤、及び、該孔食抑制剤を、(A)、(B) 及び(C) 各成分の合計として、水系に 1 ~ 1 0 0 m g / L 添加する金属の孔食抑制方法。ただし、 $R^1 \sim R^6$  の少なくとも一つは  $-SO_3X$  であり、 $R^7 \sim R^{10}$  の少なくとも一つは  $-(CH_2)_mCOOM$  である。前記孔食抑制剤の使用により、開放循環冷却水系において、水と接する部分に炭素鋼を有する設備の寿命を効果的に延長することができる。

## 【特許請求の範囲】

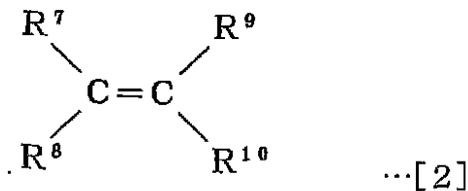
## 【請求項 1】

(A) 一般式 [ 1 ] で表される共役ジエンのスルホン化物 1 モルに対して、一般式 [ 2 ] で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物 0 . 1 ~ 2 0 モルを共重合したスルホン酸基を有する共重合体、( B ) マレイン酸 1 モルに対して、炭素数 4 ~ 1 0 のアルケン 0 . 8 ~ 1 . 3 モルを共重合した疎水基を有する共重合体及び ( C ) アゾール化合物を含有することを特徴とする金属の孔食抑制剤。



10

(ただし、式中、 $R^1 \sim R^6$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、又は  $-SO_3X$  であり、ここで X は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基もしくはアミノ基であり、 $R^1 \sim R^6$  の少なくとも一つは  $-SO_3X$  である。)



20

(ただし、式中、 $R^7 \sim R^{10}$  の少なくとも一つは  $-(CH_2)_mCOOM$  であり、残余は水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、m は 0 ~ 8 であり、M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基又はアミノ基である。)

## 【請求項 2】

(A) スルホン酸基を有する共重合体 1 重量部に対して、( B ) 疎水基を有する共重合体 0 . 0 5 ~ 8 重量部及び ( C ) アゾール化合物 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 重量部を含有する請求の範囲 1 記載の金属の孔食抑制剤。

30

## 【請求項 3】

請求の範囲 1 又は 2 記載の金属の孔食抑制剤を、( A ) スルホン酸基を有する共重合体、( B ) 疎水基を有する共重合体及び ( C ) アゾール化合物の合計として、水系に 1 ~ 1 0 0 m g / L 添加することを特徴とする金属の孔食抑制方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

本発明は、金属の孔食抑制剤及び孔食抑制方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、開放循環冷却水系において、リン化合物や亜鉛塩などの重金属塩を用いることなく、炭素鋼の孔食の進行を抑制し、熱交換器などの設備の寿命を効果的に延長することができる金属の孔食抑制剤及び孔食抑制方法に関する。

40

## 【背景技術】

金属の腐食は、ファウリングとともに、冷却水系において発生する重大な障害の一つである。腐食は、冷却水系の設備の寿命の短縮、熱交換器チューブの貫通による製品の漏洩、汚染などの直接的な障害を引き起こすのみならず、腐食生成物の付着による熱交換器の熱効率の低下、ポンプ圧の上昇などの間接的な障害を発生させる。また、高温、高圧プロセスにおける事故の発生は、人身事故にもつながりかねない。冷却水中に溶存する難溶性塩が濃縮されて伝熱面にスケールとして析出したり、系内で微生物が増殖してスライムが付着すると、付着物の下部で局部腐食が進行することが多い。腐食環境にさらされた金属表面が全面で腐食する場合は、腐食による装置の寿命予測もしやすく、対策もたてやすい

50

が、実際の系では局部腐食が多く、中でも、腐食した部分の間口の大きさに対する深さの比が大きい孔食が発生する場合が多い。このために、水系におけるスケールや腐食の発生を防止するために、さまざまな手段が講じられている。

例えば、ボイラー、熱交換器、凝縮器、配管などの水系において、スケール生成を防止するために用いる水処理剤として、共役ジエンのスルホン化物又はその重合体若しくは共重合体を含有する水処理剤が提案されている（特許文献1）。また、リンを含有せず、多価金属イオンと不溶性塩を生ずることがなく、スケール及び汚れ防止効果に優れ、その効果が長期間持続するとともに、金属腐食抑制効果にも優れた水処理剤として、共役ジエンスルホン酸若しくはその塩、（メタ）アクリル酸若しくはその塩、及び、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル又は（メタ）アクリルアミド-2-メチルアルカンスルホン酸若しくはその塩より合成される3成分系共重合体を含有する水処理剤が提案されている（特許文献2）。

さらに、リン系薬剤及び亜鉛系薬剤を全く使用することなく、冷却水系における金属材料の腐食を効果的に防止することができる防食方法として、冷却水のMアルカリ度を  $A \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$ 、カルシウム硬度を  $B \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$ 、シリカ濃度を  $C \text{ mg SiO}_2 / \text{L}$ 、マグネシウム硬度を  $D \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$ 、ランジェリア指数をE、水素イオン指数をpH、水温をtとしたとき、(1)  $2.4 \log A + \log B - 6.4$  及び  $C - 5.0$ 、(2)  $\log C + \log D + 2 \text{ pH} + 8.51 \log t - 3.3$ 、又は、(3)  $\log B + \log C - 3.4$  及び  $E - 1.5$  を満たす水質に調整し、水溶性アニオンポリマーを添加する防食方法が提案されている（特許文献3）。また、環境汚染問題を惹き起こすことなく、水系と接する金属の腐食を効果的に防止ないし抑制する方法として、開放循環冷却水系において、水中の  $\text{SiO}_2$  濃度を  $[\text{SiO}_2]$  ( $\text{mg SiO}_2 / \text{L}$ )、カルシウム硬度を  $[\text{CaH}]$  ( $\text{mg CaCO}_3 / \text{L}$ ) としたとき、ランジェリア指数が1.5以上で、かつ、 $[\text{SiO}_2] \times [\text{CaH}] > 2,000$  となるように水質を調整し、次いで、重量平均分子量1,000~20,000のマレイン酸、無水マレイン酸又はこれらの水溶性塩とイソブチレンとの共重合体を添加する方法が提案されている（特許文献4）。

これらの手段によれば、スケール防止ないし金属腐食抑制効果は得られるが、孔食抑制に対する特効的な効果は得られない。マレイン酸-イソブチレン共重合体とカルシウム硬度、シリカ濃度を利用する防食方法は、水質上の制限が多く、孔食の抑制も不十分である場合がある。炭酸カルシウムの飽和指数と腐食傾向/スケール傾向の関係については、J. W. Ryznerが報告している（非特許文献1）。リズナー指数6以上の水質では腐食傾向、リズナー指数6未満の水質ではスケール傾向となる。しかし、一般的にスケール傾向の水質では平均の腐食速度は低くなるが、孔食のような局部腐食が起きる場合があり、機器の寿命延長には不十分である。

【特許文献1】特許第2625914号公報（第1頁）

【特許文献2】特開平9-248555号公報（第2-3頁）

【特許文献3】特開2004-107782号公報（第2-3頁）

【特許文献4】特公平4-33868号公報（第1-2頁）

【非特許文献1】J. AWWA 36 472 (1944)

本発明は、開放循環冷却水系において、リン化合物や亜鉛塩などの重金属塩を用いることなく、炭素鋼の孔食の進行を抑制し、熱交換器などの水と接する設備の寿命を効果的に延長することができる金属の孔食抑制剤及び孔食抑制方法を提供することを目的としてなされたものである。

#### 【発明の開示】

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、(A)共役ジエンのスルホン化物とカルボキシル基を有する不飽和化合物との共重合体、(B)マレイン酸とアルケンとの共重合体及び(C)アゾール化合物を含有する薬剤を水系に添加することにより、孔食の進行を効果的に抑制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。

すなわち、本発明は、

10

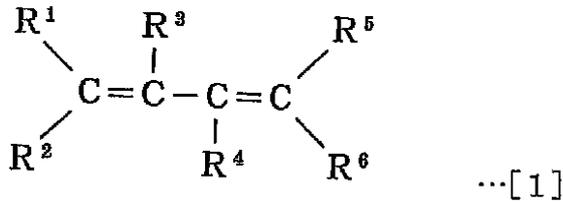
20

30

40

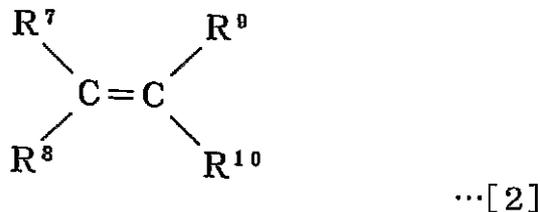
50

(1) (A) 一般式 [ 1 ] で表される共役ジエンのスルホン化物 1 モルに対して、一般式 [ 2 ] で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物 0 . 1 ~ 2 0 モルを共重合したスルホン酸基を有する共重合体、( B ) マレイン酸 1 モルに対して、炭素数 4 ~ 1 0 のアルケン 0 . 8 ~ 1 . 3 モルを共重合した疎水基を有する共重合体及び ( C ) アゾール化合物を含有することを特徴とする金属の孔食抑制剤、



10

(ただし、式中、 $R^1 \sim R^6$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基、又は  $-SO_3X$  であり、ここで X は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基もしくはアミノ基であり、 $R^1 \sim R^6$  の少なくとも一つは  $-SO_3X$  である。)



20

(ただし、式中、 $R^7 \sim R^{10}$  の少なくとも一つは  $-(CH_2)_mCOOM$  であり、残余は水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、m は 0 ~ 8 であり、M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基又はアミノ基である。)、

(2) (A) スルホン酸基を有する共重合体 1 重量部に対して、( B ) 疎水基を有する共重合体 0 . 0 5 ~ 8 重量部及び ( C ) アゾール化合物 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 重量部含有する (1) 記載の金属の孔食抑制剤、及び、

(3) (1) 又は (2) 記載の金属の孔食抑制剤を、( A ) スルホン酸基を有する共重合体、( B ) 疎水基を有する共重合体及び ( C ) アゾール化合物の合計として、水系に 1 ~ 1 0 0 m g / L 添加することを特徴とする金属の孔食抑制方法、を提供するものである。

30

さらに、本発明の好ましい態様として、

(4) アゾール化合物が、トリアゾールである (1) 又は (2) 記載の金属の孔食抑制剤、及び、

(5) トリアゾールが、ベンゾトリアゾール又はトリルトリアゾールである (4) 記載の金属の孔食抑制剤、を挙げることができる。

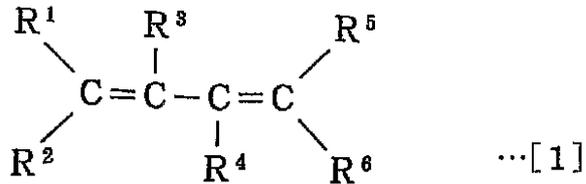
40

#### 【図面の簡単な説明】

Fig . 1 は実施例で用いた通水試験装置の系統図である。図中、符号 1 はタンク、2 はポンプ、3 は炭素鋼管、4 は炭素鋼管、5 は銅管、6 は腐食計を表す。

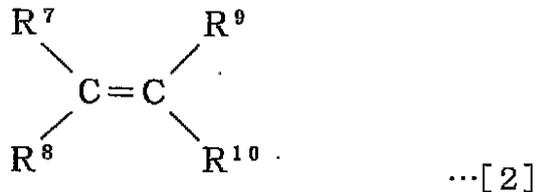
#### 【発明を実施するための最良の形態】

本発明の金属の孔食抑制剤は、( A ) 一般式 [ 1 ] で表される共役ジエンのスルホン化物 1 モルに対して、一般式 [ 2 ] で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物 0 . 1 ~ 2 0 モルを共重合したスルホン酸基を有する共重合体、( B ) マレイン酸 1 モルに対して、炭素数 4 ~ 1 0 のアルケン 0 . 8 ~ 1 . 3 モルを共重合した疎水基を有する共重合体及び ( C ) アゾール化合物を含有する。



ただし、一般式 [ 1 ] において、 $R^1 \sim R^6$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は  $-SO_3X$  であり、ここで X は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基もしくはアミノ基であり、 $R^1 \sim R^6$  の少なくとも一つは  $-SO_3X$  である。

10



ただし、一般式 [ 2 ] において、 $R^7 \sim R^{10}$  の少なくとも一つは  $-(CH_2)_mCOOM$  であり、残余は水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、 $m$  は 0 ~ 8 であり、 $M$  は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基又はアミノ基である。

20

一般式 [ 1 ] で表される共役ジエンのスルホン化物としては、共役ジエンのスルホン酸、及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩などが挙げられ、その具体的化合物としては例えば、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 1 - スルホン酸、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 3 - スルホン酸、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 4 - スルホン酸、1, 3 - ペンタジエン - 1 - スルホン酸、1, 3 - ペンタジエン - 2 - スルホン酸、1, 3 - ペンタジエン - 3 - スルホン酸、1, 3 - ペンタジエン - 4 - スルホン酸、2, 3 - ジメチルブタジエン - 1 - スルホン酸、2 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン - 4 - スルホン酸、3 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン - 1 - スルホン酸、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 1, 3 - ジスルホン酸、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 1, 4 - ジスルホン酸、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 1 - スルホン酸ナトリウム (イソプレンスルホン酸ナトリウム)、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 1 - スルホン酸カリウム、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 1 - スルホン酸アンモニウム等が挙げられ、これらの中では 2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 1 - スルホン酸ナトリウム (イソプレンスルホン酸ナトリウム)、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 1 - スルホン酸カリウム、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン - 1 - スルホン酸アンモニウムが好ましい。

30

一般式 [ 2 ] で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、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、アコニット酸などを挙げることができる。

40

本発明において、(A) スルホン酸基を有する共重合体は、一般式 [ 1 ] で表される共役ジエンのスルホン化物 1 モルに対して、一般式 [ 2 ] で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物 0.1 ~ 20 モルを共重合した共重合体であり、より好ましくは一般式 [ 1 ] で表される化合物 1 モルに対して、一般式 [ 2 ] で表される化合物 1.5 ~ 12 モルを共重合した共重合体である。一般式 [ 1 ] で表される化合物 1 モルに対する一般式 [ 2 ] で表される化合物の量が 0.1 モル未満であっても、20 モルを超えても、孔食を抑制する効果が十分に発現しないおそれがある。(A) スルホン酸基を有する共重合体の重量平均分子量は、3,000 ~ 15,000 であることが好ましく、5,000 ~ 12,000 であることがより好ましい。なお、本発明において、重合体の分子量は、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、ポリエチレングリコール標準試

50

料に換算して求めた重量平均分子量である。

使用カラム：トソーTSK-Gel G3000PWL及びG4000PWL

溶離液：0.2 mole/L-NaCl水溶液

検出器：RI

分離条件：カラム温度40 溶離液流量0.6 mL/min

サンプル：0.4% 200 µL

PEG標準試料：GLサイエンス社製のPEG標準物質（分子量百～数万の10種類）

本発明に用いる（A）スルホン酸基を有する共重合体の製造方法に特に制限はなく、例えば、一般式〔1〕で表される共役ジエンのスルホン化物と一般式〔2〕で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物を水に溶解し、ラジカル重合開始剤を用いて水溶液重合することができる。

10

本発明においては、（A）スルホン酸基を有する共重合体として、一般式〔1〕で表される共役ジエンのスルホン化物と一般式〔2〕で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物に加えて、さらに他の単量体を共重合した共重合体を用いることができる。

本発明に用いる炭素数4～10のアルケンとしては、例えば、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、5-メチル-1-ヘプテン、1-ノネン、1-デセンなどを挙げるができる。

本発明において、（B）疎水基を有する共重合体は、マレイン酸1モルに対して、炭素数4～10のアルケン0.8～1.3モルを共重合した共重合体であり、より好ましくはマレイン酸1モルに対して、炭素数4～10のアルケン0.95～1.1モルを共重合した共重合体である。マレイン酸1モルに対するアルケンの量が0.8モル未満であっても、1.3モルを超えても、孔食を抑制する効果が十分に発現しないおそれがある。（B）疎水基を有する重合体の重量平均分子量は、4,000～50,000であることが好ましく、5,000～35,000であることがより好ましい。

20

本発明に用いる（B）疎水基を有する共重合体の製造方法に特に制限はなく、例えば、無水マレイン酸とアルケンを無溶媒で、又は、有機溶媒の存在下に、ラジカル重合開始剤を用いて重合し、得られた無水マレイン酸/アルケンの共重合体を加水分解することによって得ることができる。

30

本発明においては、（B）疎水基を有する共重合体として、マレイン酸と炭素数4～10のアルケンに加えて、さらに他の単量体を共重合した共重合体を用いることができる。

本発明に用いる（C）アゾール化合物は、ヘテロ原子2個以上を含む五員環を有する芳香族化合物であって、ヘテロ原子の少なくとも1個が窒素原子である化合物である。アゾール化合物としては、ピラゾール、イミダゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾチアゾール、トリルトリアゾールなどを挙げるができる。これらの中で、ベンゾトリアゾール及びトリルトリアゾールを好適に用いることができる。

40

本発明の金属の孔食抑制剤は、（A）スルホン酸基を有する共重合体1重量部に対して、（B）疎水基を有する共重合体0.05～8重量部を含有することが好ましく、0.1～4重量部を含有することがより好ましく、0.25～1.5重量部を含有することがさらに好ましい。（A）スルホン酸基を有する共重合体1重量部に対する（B）疎水基を有する共重合体の量が0.05重量部未満であっても、8重量部を超えても、孔食を抑制する効果が十分に発現しないおそれがある。

本発明の金属の孔食抑制剤は、（A）スルホン酸基を有する共重合体1重量部に対して、（C）アゾール化合物0.005～0.1重量部を含有することが好ましく、0.007～0.07重量部を含有することがより好ましい。（A）スルホン酸基を有する共重合体1重量部に対する（C）アゾール化合物の量が0.005重量部未満であると、孔食を

50

抑制する効果が十分に発現しないおそれがある。(A)スルホン酸基を有する共重合体1重量部に対する(C)アゾール化合物の量は、0.1重量部以下で十分な孔食抑制効果が発現し、通常は(A)スルホン酸基を有する共重合体1重量部に対して0.1重量部を超える(C)アゾール化合物を含有させる必要はない。

本発明の金属の孔食抑制剤の剤型に特に制限はなく、例えば、(A)スルホン酸基を有する共重合体、(B)疎水基を有する共重合体及び(C)アゾール化合物を含有する1剤型とすることができ、(A)スルホン酸基を有する共重合体、(B)疎水基を有する共重合体及び(C)アゾール化合物の任意の2種と他の1種を組み合わせた2剤型とすることもでき、あるいは、(A)スルホン酸基を有する共重合体、(B)疎水基を有する共重合体及び(C)アゾール化合物を別々に添加する3剤型とすることもできる。これらの中で、1剤型は、薬剤注入設備が簡略化され、添加濃度比も一定に保たれるので、好適に用いることができる。1剤にする際には、孔食抑制剤の安定化のために、水酸化アルカリや、鉱酸、有機酸などの酸類を添加することができる。また、防食効果を高めるために、リン酸塩、重合リン酸塩、ホスホン酸、亜鉛塩、アルミン酸塩、モリブデン酸塩などの防食剤を、本発明の孔食抑制剤に配合することができ、あるいは、これらの防食剤を水系に添加することもできる。

本発明の金属の孔食抑制方法においては、本発明の金属の孔食抑制剤を、(A)スルホン酸基を有する共重合体、(B)疎水基を有する共重合体及び(C)アゾール化合物の合計として、水系に1~100mg/L、より好ましくは10~70mg/L、さらに好ましくは15~50mg/L添加する。(A)スルホン酸基を有する共重合体、(B)疎水基を有する共重合体及び(C)アゾール化合物の合計の添加量が1mg/L未満であると、金属の孔食を抑制する効果が十分に発現しないおそれがある。(A)スルホン酸基を有する共重合体、(B)疎水基を有する共重合体及び(C)アゾール化合物の合計の添加量が100mg/Lを超えると、スルホン酸基を有する共重合体のキレート作用により防食皮膜の形成が遅くなったり、金属イオンと共重合体がキレート化合物を形成して着色するなどの障害が発生するおそれがある。

本発明において、(A)スルホン酸基を有する共重合体と(B)疎水基を有する共重合体の混合物は、銅材質に対してキレート作用により防食皮膜の形成を阻害する場合がある。系内の銅材質が腐食して水中の全銅イオン濃度が高まると、鉄系金属の表面に溶解した銅イオンが電着して腐食を促進する。本発明においては、(C)アゾール化合物の添加により、銅の防食皮膜の形成が促進されるので、効果的に水系における金属の孔食が抑制されると推定される。

本発明の金属の孔食抑制剤及び孔食抑制方法によれば、一定期間の孔食の深さを30~65%減少することができる。孔食深さの進行は、経験的に時間の1/3乗に比例するので、設備寿命 $t$ (月)、設備の金属厚さ $d$ (mm)、初期1ヶ月間の孔食深さ $k$ (mm)の間に、 $t = d^3 / k^3$ という関係が成り立ち、本発明により設備の寿命を3~20倍に延長することができる。

#### 【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、下記の重合体(すべてナトリウム塩)を用いた。

(A)スルホン酸基を有する共重合体

重合体D: イソプレンスルホン酸/アクリル酸共重合体、モル比20:80、重量平均分子量7,500。

重合体E: イソプレンスルホン酸/アクリル酸共重合体、モル比10:90、重量平均分子量9,000。

重合体G: イソプレンスルホン酸/アクリル酸共重合体、モル比10:90、重量平均分子量23,000。

重合体H: イソプレンスルホン酸/アクリル酸/メタクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、モル比20:65:15、重量平均分子量6,500。

## (B) 疎水性基を有する共重合体

重合体 A : マレイン酸 / イソブチレン共重合体、モル比 50 : 50、重量平均分子量 14,000。

重合体 B : マレイン酸 / 1 - ヘキセン共重合体、モル比 45 : 55、重量平均分子量 20,000。

重合体 C : マレイン酸 / 1 - ペンテン共重合体、モル比 53 : 47、重量平均分子量 6,500。

## (D) その他の重合体

重合体 F : ポリマレイン酸、重量平均分子量 600。

重合体 I : 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共重合体、モル比 80 : 20、重量平均分子量 2,000。 10

また、Fig. 1 に示す通水試験装置を用いて、孔食抑制効果を評価した。水量 52 L のタンク 1 から、ポンプ 2 により試験水を送り、流速 0.5 m/s で炭素鋼管 3、炭素鋼管 4 及び銅管 5 を通過したのち、腐食計 6 を経由してタンクに循環した。pH 8.8、M アルカリ度 300 mg CaCO<sub>3</sub> / L、カルシウム硬度 300 mg CaCO<sub>3</sub> / L、シリカ濃度 100 mg SiO<sub>2</sub> / L の試験水を、タンクに 634 mL/h 供給し、過剰の水をタンクより溢流させた。試験水の滞留時間は、82 時間である。試験水の温度を 30 に調整し、タンク底部の曝気管から 10 L/min の空気を送って曝気した。30 日間連続して通水したのち、炭素鋼管 3 で最大孔食深さ (mm / 30 日) を測定した。また、腐食計により、1 日 1 回、分極抵抗法で炭素鋼と銅の腐食速度 (mdd = mg · dm<sup>-2</sup> · day<sup>-1</sup>) を測定し、30 日間の平均値を算出した。 20

## 実施例 1

試験水に、(A) 重合体 D 32 mg / L、(B) 重合体 A 8 mg / L 及び (C) ベンゾトリアゾール 1 mg / L を添加して試験を行った。炭素鋼の最大孔食深さは 0.21 mm / 30 日であり、炭素鋼の腐食速度は 3.2 mdd、銅の腐食速度は 0.9 mdd であった。

## 実施例 2

試験水に、(A) 重合体 D 24 mg / L、(B) 重合体 A 16 mg / L 及び (C) ベンゾトリアゾール 1 mg / L を添加して試験を行った。

## 実施例 3

試験水に、(A) 重合体 D 20 mg / L、(B) 重合体 A 20 mg / L 及び (C) ベンゾトリアゾール 0.5 mg / L とトリルトリアゾール 0.5 mg / L を添加して試験を行った。 30

## 実施例 4 ~ 10

試験水に、第 1 表に示す (A) スルホン酸基を有する共重合体、(B) 疎水基を有する共重合体及び (C) アゾール化合物を添加して試験を行った。

## 比較例 1

試験水に、(B) 重合体 A 40 mg / L 及び (C) ベンゾトリアゾール 0.05 mg / L を添加して試験を行った。炭素鋼の最大孔食深さは 0.30 mm / 30 日であり、炭素鋼の腐食速度は 3.6 mdd、銅の腐食速度は 1.6 mdd であった。 40

## 比較例 2 ~ 8

試験水に、第 1 表に示す化合物を添加して試験を行った。

実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 8 の結果を、第 1 表に示す。

【表 1】

第 1 表

	重合体 (mg/L)										アゾール (mg/L)		最大孔食深さ (mm/30日)	腐食速度 (mdd)	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	アゾール		炭素鋼		銅	
										ペンゾトリアゾール	トリルトリアゾール				
実施例 1	8	-	-	32	-	-	-	-	-	-	1	-	0.21	3.2	0.9
実施例 2	16	-	-	24	-	-	-	-	-	-	1	-	0.17	1.9	0.8
実施例 3	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	0.20	1.7	0.9
実施例 4	24	-	-	16	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	0.23	1.3	0.9
実施例 5	32	-	-	8	-	-	-	-	-	-	0.5	-	0.26	3.5	0.8
実施例 6	-	20	-	20	-	-	-	-	-	-	0.5	-	0.26	1.3	0.9
実施例 7	20	-	-	-	20	-	-	-	-	-	0.5	-	0.25	3.6	0.8
実施例 8	5	-	-	10	-	-	-	-	-	-	0.25	0.25	0.25	1.7	0.7
実施例 9	-	4	-	36	-	-	-	-	-	-	0.25	0.25	0.24	3.8	0.9
実施例 10	-	-	10	-	10	-	-	-	-	-	0.1	-	0.27	2.5	0.7
比較例 1	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	0.30	3.6	1.6
比較例 2	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35	5.6	2.0
比較例 3	-	20	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.37	4.4	1.7
比較例 4	20	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	0.05	0.32	3.4	1.8
比較例 5	-	16	-	-	-	-	24	-	-	-	-	-	0.34	4.8	2.1
比較例 6	-	20	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	0.35	3.5	1.9
比較例 7	8	-	-	-	-	-	-	-	32	-	-	-	0.48	6.2	2.2
比較例 8	-	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.36	4.8	1.5

第 1 表に見られるように、(A) イソブレンスルホン酸とアクリル酸の共重合体、(B) マレイン酸とアルケンの共重合体及び (C) ペンゾトリアゾール又はペンゾトリアゾールとトリルトリアゾールを試験水に添加した実施例 1 ~ 10 では、炭素鋼の最大孔食の深

10

20

30

40

50

さが 0.17 ~ 0.27 mm / 30 日で、孔食抑制効果が発現している。また、炭素鋼の腐食速度が 1.3 ~ 3.8 m d d、銅の腐食速度が 0.7 ~ 0.9 m d d で、炭素鋼と銅の腐食も抑制されている。

これに対して、(B) マレイン酸 / イソブチレンの共重合体と (C) ベンゾトリアゾールを添加した比較例 1、(A) イソプレンスルホン酸 / アクリル酸の共重合体のみを添加した比較例 2、(B) マレイン酸 / アルケンの共重合体のみを添加した比較例 3、(D) ポリマレイン酸と (B) マレイン酸 / イソブチレンの共重合体と (C) トリルトリアゾールを添加した比較例 4、(A) イソプレンスルホン酸 / アクリル酸の共重合体と (B) マレイン酸 / 1 - ヘキセンの共重合体を添加した比較例 5、(A) イソプレンスルホン酸 / アクリル酸 / メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチルの共重合体と (B) マレイン酸 / 1 - ヘキセンの共重合体を添加した比較例 6、(D) 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の共重合体と (B) マレイン酸 / イソブチレンの共重合体を添加した比較例 7、(B) マレイン酸 / 1 - ヘキセンの共重合体のみを添加した比較例 8 では、炭素鋼の最大孔食の深さが 0.30 ~ 0.48 mm / 30 日で、孔食抑制効果はほとんど発現していない。また、炭素鋼の腐食速度が 3.4 ~ 6.2 m d d、銅の腐食速度が 1.5 ~ 2.2 m d d で、銅に対する腐食抑制効果が弱い。アゾール化合物を添加していない系では銅が腐食し、溶出した銅イオンが炭素鋼の表面に電着し、炭素鋼の腐食が加速されたと考えられる。

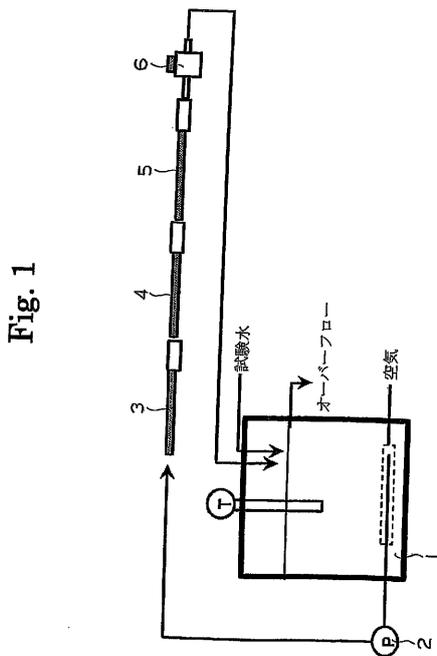
10

【産業上の利用可能性】

本発明の金属の孔食抑制剤及び孔食抑制方法によれば、開放循環冷却水系において、リン化合物や亜鉛塩などの重金属塩を用いることなく、炭素鋼の孔食の進行を抑制し、熱交換器などの水と接する設備の寿命を効果的に延長することができる。

20

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成18年4月14日(2006.4.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

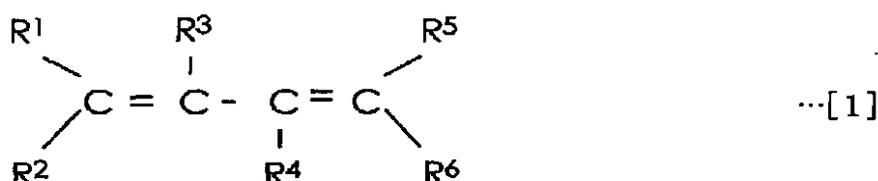
【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】請求の範囲

【請求項1】(A)一般式[1]で表される共役ジエンのスルホン化物1モルに対して、一般式[2]で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物0.1~20モルを共重合したスルホン酸基を有する共重合体、(B)マレイン酸1モルに対して、炭素数4~10のアルケン0.8~1.3モルを共重合した疎水基を有する共重合体、並びに(C)ベンゾトリアゾール及び/又はトリルトリアゾールを含有することを特徴とする金属の孔食抑制剤。



(ただし、式中、 $R^1 \sim R^6$ は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は $-SO_3X$ であり、ここでXは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基もしくはアミノ基であり、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも一つは $-SO_3X$ である。)



(ただし、式中、 $R^7 \sim R^{10}$ の少なくとも一つは $-(CH_2)_mCOOM$ であり、残余は水素又は炭素数1~8のアルキル基であり、mは0~8であり、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基又はアミノ基である。)

【請求項2】(A)スルホン酸基を有する共重合体1重量部に対して、(B)疎水基を有する共重合体0.05~8重量部及び(C)ベンゾトリアゾール及び/又はトリルトリアゾール0.005~0.1重量部を含有する請求の範囲1記載の金属の孔食抑制剤。

【請求項3】請求の範囲1又は2記載の金属の孔食抑制剤を、(A)スルホン酸基を有する共重合体、(B)疎水基を有する共重合体及び(C)ベンゾトリアゾール及び/又はトリルトリアゾールの合計として、水系に1~100mg/L添加することを特徴とする金属の孔食抑制方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 0 3 】

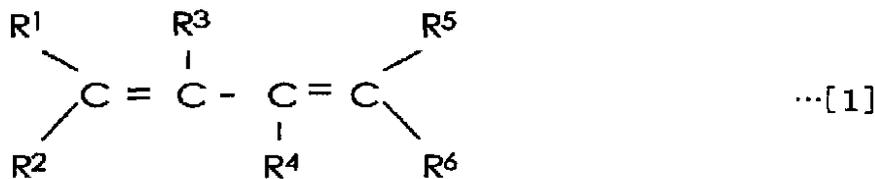
延長することができる金属の孔食抑制剤及び孔食抑制方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【 発明の開示 】

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、(A)共役ジエンのスルホン化物とカルボキシル基を有する不飽和化合物との共重合体、(B)マレイン酸とアルケンとの共重合体及び(C)アゾール化合物を含有する薬剤を水系に添加することにより、孔食の進行を効果的に抑制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

すなわち、本発明は、

(1)(A)一般式[1]で表される共役ジエンのスルホン化物1モルに対して、一般式[2]で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物0.1~20モルを共重合したスルホン酸基を有する共重合体、(B)マレイン酸1モルに対して、炭素数4~10のアルケン0.8~1.3モルを共重合した疎水基を有する共重合体、並びに(C)ベンゾトリアゾール及び/又はトリルトリアゾールを含有することを特徴とする金属の孔食抑制剤、



(ただし、式中、 $R^1 \sim R^6$ は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は $-SO_3X$ であり、ここでXは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基もしくはアミノ基であり、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも一つは $-SO_3X$ である。)



(ただし、式中、 $R^7 \sim R^{10}$ の少なくとも一つは $-(CH_2)_mCOOM$ であり、残余は水素又

## 【 手続補正 3 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 0 4

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 0 0 4 】

は炭素数1~8のアルキル基であり、mは0~8であり、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基又はアミノ基である。)、

(2)(A)スルホン酸基を有する共重合体1重量部に対して、(B)疎水基を有する共重合体0.05~8重量部及び(C)ベンゾトリアゾール及び/又はトリルトリアゾール0.005~0.1重量部を含有する(1)記載の金属の孔食抑制剤、及び、

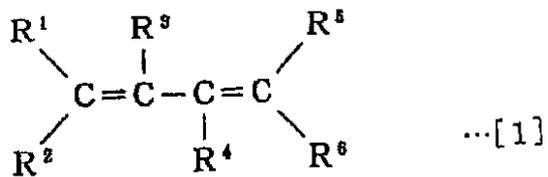
(3)(1)又は(2)記載の金属の孔食抑制剤を、(A)スルホン酸基を有する共重合体、(B)疎水基を有する共重合体及び(C)ベンゾトリアゾール及び/又はトリルトリアゾールの合計として、水系に1~100mg/L添加することを特徴とする金属の孔食抑制方法、を提供するものである。

## 【図面の簡単な説明】

Fig. 1 は実施例で用いた通水試験装置の系統図である。図中、符号 1 はタンク、2 はポンプ、3 は炭素鋼管、4 は炭素鋼管、5 は銅管、6 は腐食計を表す。

## 【発明を実施するための最良の形態】

本発明の金属の孔食抑制剤は、(A) 一般式 [ 1 ] で表される共役ジエンのスルホン化合物 1 モルに対して、一般式 [ 2 ] で表されるカルボキシル基を有する不飽和化合物 0.1 ~ 2.0 モルを共重合したスルホン酸基を有する共重合体、(B) マレイン酸 1 モルに対して、炭素数 4 ~ 10 のアルケン 0.8 ~ 1.3 モルを共重合した疎水基を有する共重合体及び (C) アゾール化合物を含有する。



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/011406
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. <sup>7</sup> C23F11/16, C08L35/00, C23F11/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>7</sup> C23F11/16, C08L35/00, C23F11/12		
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.
Y	JP 9-57295 A (Kurita Water Industries Ltd.), 04 March, 1997 (04.03.97), Claims; column 1, lines 30 to 41; column 6, lines 30 to 47 (Family: none)	1-3
Y	JP 2625914 B (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 11 April, 1997 (11.04.97), Claims; column 2, lines 8 to 10; column 9, line 45 to column 10, line 13 (Family: none)	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* 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 15 September, 2005 (15.09.05)		Date of mailing of the international search report 04 October, 2005 (04.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011406

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 53-92349 A (Organo Corp.), 14 August, 1978 (14.08.78), Claims; page 1; lower left column, lines 13 to 18 (Family: none)	1-3
Y	JP 4-33868 B (Kurita Water Industries Ltd.), 04 June, 1992 (04.06.92), Claims; column 1, lines 16 to 19 & US 4724125 A1 & KR 9003981 B	1-3

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/011406									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C23F11/16, C08L35/00, C23F11/12											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C23F11/16, C08L35/00, C23F11/12											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				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
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										
国際調査で使用了電子データベース (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									
Y	JP 9-57295 A (栗田工業株式会社) 1997. 03. 04, 特許請求の範囲, 第1欄第30-41行, 第6欄第30-47行 (ファミリーなし)	1-3									
Y	JP 2625914 B (日本合成ゴム株式会社) 1997. 04. 11, 特許請求の範囲, 第2欄第8-10行, 第9欄第45行-第10欄第13行 (ファミリーなし)	1-3									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		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 15. 09. 2005		国際調査報告の発送日 04.10.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 松本 要	4E 3134								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3425								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/011406
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
Y	JP 53-92349 A (オルガノ株式会社) 1978. 08. 14, 特許請求の範囲, 第1頁左下欄第13-18行 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 4-33868 B (栗田工業株式会社) 1992. 06. 04, 特許請求の範囲, 第1欄第16-19行 & US 4724125 A1 & KR 9003981 B	1-3

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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

(72)発明者 別所 啓一  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 白谷 正広  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB17X BB18X BB19X BG01W BH02W BH02X BL01W EU116 EU126 EU166  
EU216 EU226 EV316 EV326 FD070 FD076 GT00  
4K062 AA03 BB12 BB16 BB21 BC22 CA05 FA05 FA16 GA08

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。