

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年5月31日(31.05.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/102703 A1

(51) 国際特許分類:

C23F 11/167 (2006.01) *C23F 11/18* (2006.01)
C23F 11/12 (2006.01) *F28F 19/00* (2006.01)

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034825

(22) 国際出願日: 2018年9月20日(20.09.2018)

(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 2017-226025 2017年11月24日(24.11.2017) JP

(71) 出願人: 栗田工業株式会社 (**KURITA WATER INDUSTRIES LTD.**) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 藤田 和久 (**FUJITA, Kazuhisa**); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
小川 謙亮 (**OGAWA, Kensuke**); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 有永 俊 (**ARINAGA, Shun**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** METAL CORROSION INHIBITOR FOR COOLING WATER AND METHOD FOR TREATING COOLING WATER SYSTEM

(54) 発明の名称: 冷却水用金属防食剤及び冷却水系の処理方法

(57) **Abstract:** A metal corrosion inhibitor for cooling water, said metal corrosion inhibitor comprising phosphono tartaric acid, a phosphoric acid compound other than the phosphono tartaric acid which is capable of inhibiting an anodic reaction causing metal corrosion, and a zinc compound, wherein the content of the phosphono tartaric acid is 35 mass% or more in terms of PO₄ relative to the sum of the phosphono tartaric acid and the phosphoric acid compound other than the phosphono tartaric acid which is capable of inhibiting an anodic reaction causing metal corrosion.

(57) 要約: ホスホノ酒石酸、金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物及び亜鉛化合物を含み、前記ホスホノ酒石酸と金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物との合計に対する前記ホスホノ酒石酸の含有量が、PO₄換算で35質量%以上である、冷却水用金属防食剤。



WO 2019/102703 A1

明 細 書

発明の名称： 冷却水用金属防食剤及び冷却水系の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、冷却水が流通する配管及び熱交換器等の金属の腐食を抑制する冷却水用金属防食剤及びその冷却水用金属防食剤を使用した冷却水系の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 開放循環冷却水系に設けられた金属部材、例えば、炭素鋼、銅、又は銅合金製の熱交換器や反応釜、配管は、冷却水と接触することにより腐食を受けることから、一般に、薬剤添加による防食処理が施されている。

炭素鋼製の熱交換器及び反応釜並びに配管の腐食を抑制するために、オルソリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、ヒドロキシエチリデンホスホン酸塩、ホスホノブタントリカルボン酸塩等のリン化合物が冷却水に添加されている。亜鉛塩や重クロム酸塩のような重金属塩を単独あるいは併用して添加する場合もある。

特に、低硬度水質においては、硬度成分による防食効果が期待できないため、硬度の高い水質に比較して腐食が起こりやすく、十分な防食効果を得るためには、一定量以上のリン酸塩等を添加する必要がある（例えば、非特許文献 1 参照）。これは、近年の環境負荷低減の流れに反するものである。また、環境負荷を低減した処理方法として、水質の成分を調整する方法により、防食効果を改善する方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。特許文献 1 には、リン酸と亜鉛塩と酸消費量成分とが添加され、全リン酸濃度及び亜鉛濃度がそれぞれ 1 mg/L 以下、かつ、 30°C におけるランゲリア指数を 1.2 以上とすることにより防食効果が発揮されることが述べられている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-299161号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：栗田工業水処理薬品ハンドブック編集委員会編，「薬品ハンドブック第3版」，183頁（1995年）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載の防食効果を改善する方法では、カルシウム硬度、シリカ濃度及びランゲリア指数を一定値以上にするために、膨大な薬剤を添加する必要がある。また、特許文献1には低硬度水質における防食効果及びスケール防止効果は開示されていない。

したがって、低硬度の冷却水系処理において、より低い防食剤濃度で高い防食効果を示すような防食剤が望まれている。

そこで、本発明は、低硬度の冷却水系において、熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制することができる冷却水用金属防食剤及びその冷却水用金属防食剤を使用した冷却水系の処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、鋭意研究を行った結果、ホスホノ酒石酸、金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物及び亜鉛化合物を含む冷却水用金属防食剤によって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1] ホスホノ酒石酸、金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物及び亜鉛化合物を含み、前記ホスホノ酒石酸と前記金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物との合計に対する前記ホスホノ酒石酸の含有量が、 PO_4 換算で35質量%以上である冷却水用金属防食剤。

〔２〕前記金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物が、オルソリン酸及び１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸（ＨＥＤＰ）からなる群から選択される少なくとも１種のリン酸化合物である上記〔１〕に記載の冷却水用金属防食剤。

〔３〕前記亜鉛化合物が、塩化亜鉛及び硫酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも１種の亜鉛塩である上記〔１〕又は〔２〕に記載の冷却水用金属防食剤。

〔４〕下記のＡＡ／ＡＭＰＳ共重合体、ＡＡ／ＨＡＰＳ共重合体、及びＡＡ／ＡＭＰＳ／ＨＡＰＳ共重合体からなる群から選択される少なくとも１種のＡＡ／スルホン基含有共重合体をさらに含む上記〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の冷却水用金属防食剤。

ＡＡ／ＡＭＰＳ共重合体：アクリル酸（ＡＡ）及びその塩の少なくとも１種とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）及びその塩の少なくとも１種との共重合体

ＡＡ／ＨＡＰＳ共重合体：アクリル酸（ＡＡ）及びその塩の少なくとも１種とヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸（ＨＡＰＳ）及びその塩の少なくとも１種との共重合体

ＡＡ／ＡＭＰＳ／ＨＡＰＳ共重合体：アクリル酸（ＡＡ）及びその塩の少なくとも１種と、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）及びその塩の少なくとも１種と、ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸（ＨＡＰＳ）及びその塩の少なくとも１種との共重合体

〔５〕前記少なくとも１種のＡＡ／スルホン基含有共重合体の重量平均分子量が５００～５０，０００であり、前記少なくとも１種のＡＡ／スルホン基含有共重合体が、ＡＡ及びその塩に由来する構成単位と、ＡＭＰＳ、ＨＡＰＳ及びそれらの塩に由来する構成単位とを、モル比で７０：３０～９５：５の割合で含む上記〔４〕に記載の冷却水用金属防食剤。

〔６〕カルシウム硬度が CaCO_3 として、３０～１５０ｍｇ／Ｌである冷却水系に、ホスホノ酒石酸、金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、

前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物及び亜鉛化合物を、前記ホスホノ酒石酸と前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物との合計に対する前記ホスホノ酒石酸の含有量が、 PO_4 換算で35質量%以上となるように添加する冷却水系の処理方法。

[7] カルシウム硬度が CaCO_3 として、30～150mg/Lである冷却水系に、上記[1]～[5]のいずれか1つに記載の冷却水用金属防食剤を添加する冷却水系の処理方法。

[8] 前記冷却水系内における前記ホスホノ酒石酸と、前記金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物及び亜鉛化合物とを PO_4 で換算した合計の濃度が0.05～5mg/Lになるように、前記冷却水用金属防食剤を前記冷却水系に添加する上記[7]に記載の冷却水系の処理方法。

[9] 前記冷却水系内における前記亜鉛化合物の亜鉛元素換算した濃度が0.05～5mg/Lになるように、前記冷却水用金属防食剤を前記冷却水系に添加する上記[7]又は[8]に記載の冷却水系の処理方法。

[10] 冷却水系内における前記少なくとも1種のAA/スルホン基含有重合体の固形分換算の濃度が1～10mg/Lになるように、上記[4]又は[5]に記載の冷却水用金属防食剤を、カルシウム硬度が CaCO_3 として、30～150mg/Lである冷却水系に添加する冷却水系の処理方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、低硬度の冷却水系において、熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制することができる冷却水用金属防食剤及びその冷却水用金属防食剤を使用した冷却水系の処理方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は通水試験装置の構成を示す模式図である。

[図2]図2は実施例の腐食速度試験の結果を示すグラフである。

[図3]図3は実施例の腐食減量試験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] [冷却水用金属防食剤]

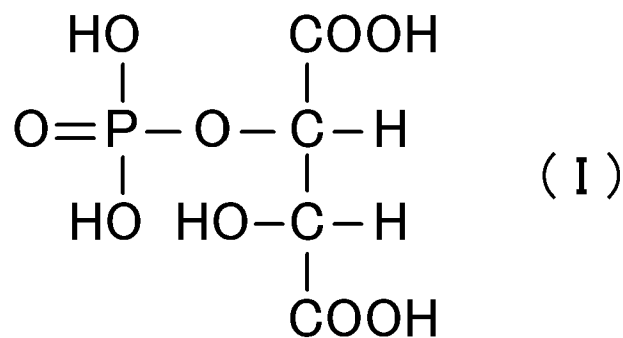
本発明の冷却水用金属防食剤は、ホスホノ酒石酸、金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物及び亜鉛化合物を含み、ホスホノ酒石酸と金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物との合計に対するホスホノ酒石酸の含有量が、 PO_4 換算で35質量%以上である。これにより、熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制することができる。

以下、本発明の冷却水用金属防食剤を詳細に説明する。

[0010] (ホスホノ酒石酸)

本発明の冷却水用金属防食剤に含まれているホスホノ酒石酸は下記の式 (I) で表すことができる化合物である。

[0011] [化1]



[0012] (金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物)

熱交換器、反応釜及び配管等の金属が電子を放出しイオン化すると、すなわち、上記金属にアノード反応が起こると、金属腐食が発生し進行する。「金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物」(以下、「アノード反応抑制リン酸化合物」ということがある)とは、上記アノード反応の発生及び進行を抑制する、ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物である。

詳しくは、アノード反応抑制リン酸化合物とは、2-ホスホノブタン-1

、2,3-トリカルボン酸（P B T C）及びヘキサメタリン酸に比べて、金属腐食の原因となるアノード反応を抑制することができるリン酸化合物であって、ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物を意味する。

[0013] 当該アノード反応抑制リン酸化合物は、好ましくはオルソリン酸及び1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸（H E D P）からなる群から選択される少なくとも1種のリン酸化合物である。

[0014] なお、ホスホノ酒石酸及びアノード反応抑制リン酸化合物に対してそれ以外のリン酸化合物としては、2-ホスホノブタン-1,2,3-トリカルボン酸（P B T C）、ヘキサメタリン酸等が挙げられる。

これらホスホノ酒石酸及びアノード反応抑制リン酸化合物に対してそれ以外のリン酸化合物については、低硬度の冷却水系において、熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制する観点から、本発明の冷却水用金属防食剤中に含まれないことが好ましい。

[0015] （亜鉛化合物）

本発明の冷却水用金属防食剤に含まれている亜鉛化合物には、例えば、メタハウ酸亜鉛、四ハウ酸亜鉛、フッ化亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛、亜塩素酸亜鉛、塩素酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、過ヨウ素酸亜鉛、炭酸亜鉛、炭酸水酸化亜鉛、シュウ酸亜鉛、炭化亜鉛、ギ酸亜鉛、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、酪酸亜鉛、吉草酸亜鉛、硝酸亜鉛、亜硝酸亜鉛、酸化亜鉛、過酸化亜鉛、リン化亜鉛、ホスフィン酸亜鉛、ニリン酸亜鉛、硫化亜鉛、ジチオ酸亜鉛、亜硫酸亜鉛、硫酸亜鉛、テトラチオン酸亜鉛及びペンタチオン酸亜鉛等が挙げられる。これらの一種を単独で、またはこれらの二種以上を組み合わせて使用することができる。熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制することができるという観点から、好ましい亜鉛化合物は、塩化亜鉛及び硫酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも1種の亜鉛塩であり、より好ましくは塩化亜鉛である。

[0016] （A A / スルホン基含有共重合体）

本発明の冷却水用金属防食剤は、A A / A M P S 共重合体、A A / H A P

S共重合体、及びAA/AMPS/HAPS共重合体からなる群から選択される少なくとも1種のAA/スルホン基含有共重合体をさらに含んでもよい。これにより、本発明の冷却水用金属防食剤における金属腐食抑制効果をさらに向上させることができる。

ここで、AA/AMPS共重合体とは、アクリル酸（AA）及びその塩の少なくとも1種とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸（AMPS）及びその塩の少なくとも1種との共重合体である。また、AA/HAPS共重合体とは、アクリル酸（AA）及びその塩の少なくとも1種とヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸（HAPS）及びその塩の少なくとも1種との共重合体である。さらに、AA/AMPS/HAPS共重合体とは、アクリル酸（AA）及びその塩の少なくとも1種と、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸（AMPS）及びその塩の少なくとも1種と、ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸（HAPS）及びその塩の少なくとも1種との共重合体である。

[0017] 本発明の冷却水用金属防食剤における金属腐食抑制効果をさらに向上させるという観点から、上記少なくとも1種のAA/スルホン基含有共重合体の重量平均分子量は、好ましくは500～50,000であり、より好ましくは1,000～20,000であり、さらに好ましくは2,000～10,000である。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC法）による標準ポリアクリル酸換算の値である。

[0018] 本発明の冷却水用金属防食剤における金属腐食抑制効果をさらに向上させるという観点から、AAに由来する構成単位と、AMPS、HAPS及びそれらの塩に由来する構成単位との割合は、好ましくはモル比で70：30～95：5であり、より好ましくはモル比で80：20～90：10である。

[0019] （その他の成分）

本発明の冷却水用金属防食剤は、本発明の効果を阻害しない限り、上記以外の成分を含んでもよい。例えば、水等の溶媒、他の添加剤等を含んでもよい。

[0020] (各成分の含有量)

本発明の冷却水用金属防食剤における、ホスホノ酒石酸とアノード反応抑制リン酸化合物との合計に対するホスホノ酒石酸の含有量は、 P O_4 換算で、35質量%以上であり、好ましくは45～90質量%であり、より好ましくは50～75質量%である。ホスホノ酒石酸とアノード反応抑制リン酸化合物との合計に対するホスホノ酒石酸の含有量が35質量%未満であると、低濃度の薬剤添加では、熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を抑制することができない。

[0021] また、低硬度の冷却水系において、熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制する観点から、本発明の冷却水用金属防食剤におけるリン酸化合物の総量に対する、ホスホノ酒石酸とアノード反応抑制リン酸化合物の合計含有量は、 P O_4 換算で、60質量%以上であり、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは100質量%である。

[0022] 熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制することができるという観点から、ホスホノ酒石酸及びアノード反応抑制リン酸化合物の合計の P O_4 換算量100質量部に対する、亜鉛化合物のZn換算量は、好ましくは10～500質量部であり、より好ましくは50～200質量部であり、さらに好ましくは70～140質量部であり、よりさらに好ましくは80～140質量部である。

[0023] 熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制することができるという観点から、ホスホノ酒石酸及びアノード反応抑制リン酸化合物の合計の P O_4 換算量100質量部に対する、AA／スルホン基含有共重合体の割合は、好ましくは10～1000質量部であり、より好ましくは80～500質量部であり、さらに好ましくは100～300質量部である。

[0024] 熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制することができるという観点から、本発明の冷却水用金属防食剤の固形分の総量

中における、ホスホノ酒石酸、アノード反応抑制リン酸化合物、亜鉛化合物、及びAA／スルホン基含有共重合体の合計量は、好ましくは60質量%以上であり、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは100質量%である。

[0025] [冷却水系の処理方法]

本発明の冷却水系の処理方法は、カルシウム硬度が CaCO_3 として、30～150mg/Lである冷却水系に、ホスホノ酒石酸、アノード反応抑制リン酸化合物及び亜鉛化合物を、前記ホスホノ酒石酸とアノード反応抑制リン酸化合物との合計に対する前記ホスホノ酒石酸の含有量が、 PO_4 換算で35質量%以上となるように添加する。これにより、熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制することができる。以下、本発明の冷却水系の処理方法を詳細に説明する。

本発明の冷却水系の処理方法において、AA／スルホン基含有共重合体をさらに添加してもよい。ここで、AA／スルホン基含有共重合体については、前述のとおりである。

[0026] 本発明の冷却水系の処理方法において、上記のホスホノ酒石酸、アノード反応抑制リン酸化合物、亜鉛化合物、及びAA／スルホン基含有共重合体は、別々に冷却水系に添加してもよい。これにより、必要な成分のみを必要なタイミングで添加することができるため、薬剤の添加量をより抑制することができる。

例えば、冷却水系中におけるリン濃度（ PO_4 換算量）を連続的、定期的、又は不定期に測定し、当該測定値が閾値（例えば、後述する好適濃度範囲の下限値）にまで低下した場合に、ホスホノ酒石酸及びアノード反応抑制リン酸化合物を添加してもよい。

また、冷却水系中における亜鉛化合物濃度（Zn換算量）を連続的、定期的、又は不定期に測定し、当該測定値が閾値（例えば、後述する好適濃度範囲の下限値）にまで低下した場合に、亜鉛化合物を添加してもよい。

また、冷却水系中におけるAA／スルホン基含有共重合体の濃度を連続的

、定期的、又は不定期に測定し、当該測定値が閾値（例えば、後述する好適濃度範囲の下限值）にまで低下した場合に、AA／スルホン基含有共重合体を添加してもよい。

[0027] また、本発明の冷却水系の処理方法において、前述の冷却水用金属防食剤を冷却水系に添加してもよい。これにより、薬剤添加装置の設置数を少なくすることができる。

例えば、冷却水系中におけるリン濃度（ PO_4 換算量）、亜鉛化合物濃度（ Zn 換算量）、及び必要に応じてAA／スルホン基含有共重合体の濃度の少なくとも1種又は全部を、連続的、定期的、又は不定期に測定し、当該測定値の少なくとも1種がそれぞれの閾値（例えば、後述する好適濃度範囲の下限值）にまで低下した場合に、冷却水用金属防食剤を添加してもよい。

[0028] （カルシウム硬度）

上述したように、本発明の冷却水系の処理方法によれば、低硬度の冷却水系において、熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食を、低濃度の薬剤添加で抑制することができる。低硬度の冷却水系とは、具体的には、カルシウム硬度が CaCO_3 として、 $30 \sim 150 \text{ mg/L}$ である冷却水系である。

[0029] （冷却水用金属防食剤の添加量）

冷却水用金属防食剤中の上記リン酸化合物による熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食抑制の効果という観点から、冷却水系内におけるホスホノ酒石酸と上記アノード反応抑制リン酸化合物との PO_4 で換算した合計の濃度が、好ましくは $0.05 \sim 5 \text{ mg/L}$ になるように、より好ましくは $0.1 \sim 3.0 \text{ mg/L}$ になるように、さらに好ましくは $0.5 \sim 2 \text{ mg/L}$ になるように、よりさらに好ましくは $0.8 \sim 1.8 \text{ mg/L}$ になるように、本発明の冷却水用金属防食剤を上記冷却水系に添加するにしてもよい。また、本発明の冷却水用金属防食剤に代えて、ホスホノ酒石酸、アノード反応抑制リン酸化合物、またはその双方を、上記濃度範囲内になるように上記冷却水系に添加してもよい。

[0030] また、冷却水用金属防食剤中の上記亜鉛化合物による熱交換器、反応釜及

び配管等の金属腐食抑制の効果という観点から、冷却水系内における上記亜鉛化合物の亜鉛元素換算した濃度が、好ましくは0.05～5 mg/Lになるように、より好ましくは0.1～3.0 mg/Lになるように、さらに好ましくは0.5～2.0 mg/Lになるように、よりさらに好ましくは1.0～2.0 mg/Lになるように本発明の冷却水用金属防食剤を上記冷却水系に添加するにしてもよい。また、本発明の冷却水用金属防食剤に代えて亜鉛化合物を、上記濃度範囲内になるように上記冷却水系に添加してもよい。

[0031] さらに、冷却水用金属防食剤中の上記少なくとも1種のAA/スルホン基含有共重合体による熱交換器、反応釜及び配管等の金属腐食抑制の効果という観点から、冷却水系内における上記少なくとも1種のAA/スルホン基含有共重合体の固形分換算の濃度が、好ましくは1～10 mg/Lになるように、より好ましくは2～10 mg/Lになるように、さらに好ましくは2～7 mg/Lになるように本発明の冷却水用金属防食剤を上記冷却水系に添加してもよい。また、本発明の冷却水用金属防食剤に代えて上記少なくとも1種のAA/スルホン基含有共重合体を、上記濃度範囲内になるように上記冷却水系に添加してもよい。

実施例

[0032] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例は、本発明を限定するものではない。

[0033] [原料等]

本実施例において、次の原料等を用いた。

ホスホノ酒石酸水溶液（濃度：14質量% as PO_4 ）

HEDP水溶液（濃度：55質量% as PO_4 ）

オルソリン酸水溶液（濃度：73質量% as PO_4 ）

PBTC（2-ホスホノブタン-1, 2, 3-トリカルボン酸）水溶液（濃度：18質量% as PO_4 ）

ヘキサメタリン酸（濃度：93質量% as PO_4 ）

塩化亜鉛水溶液（濃度：20質量% as Solid）

ポリマー溶液（AAとAMP Sとの共重合体、モル比（AA／AMP S）：89／11、重量平均分子量：6400、溶媒：水、固形分濃度：40質量％）

[0034] [製造例1]

ホスホノ酒石酸水溶液、HEDP水溶液、塩化亜鉛水溶液、ポリマー溶液、及び水を添加して、表1に示す組成の防食剤1を得た。

なお、後述する実施例1のように、水中におけるリン化合物（すなわち、ホスホノ酒石酸、HEDP、オルソリン酸、PBTC、及びヘキサメタリン酸の合計）の濃度が PO_4 換算で 2 mg/L となるように、防食剤1を水に添加した場合における、防食剤1を構成する各成分の濃度は、表2に示すとおりである。

[0035] [製造例2～6及び比較製造例1～9]

リン酸化合物水溶液の種類及び添加量、塩化亜鉛の添加量、並びにポリマーの添加量を変更して、表1に示す組成の防食剤2～15を得た。

なお、水中におけるリン化合物（すなわち、ホスホノ酒石酸、HEDP、オルソリン酸、PBTC、及びヘキサメタリン酸の合計）の濃度が PO_4 換算で 2 mg/L となるように、防食剤2～15を水に添加した場合における、防食剤2～15を構成する各成分の濃度は、表2に示すとおりである。

[0036]

[表1]

表 1	防食剤	組成							ホスホノ酒石酸/ (ホスホノ酒石酸+ 7-ノト-反応抑制シ酸化合物) (質量% as PO ₄)
		ホスホノ酒石酸 (質量% as PO ₄)	HEDP (質量% as PO ₄)	オルリン酸 (質量% as PO ₄)	PBTC (質量% as PO ₄)	ヘキサリン酸 (質量% as PO ₄)	塩化亜鉛 (質量% as Zn)	ポリマー (質量% as solid)	
製造例	1 防食剤1	2.5	2.5	0	0	0	5	12.5	50
	2 防食剤2	2.5	0	2.5	0	0	5	7.5	50
	3 防食剤3	3.75	1.25	0	0	0	5	10	75
	4 防食剤4	2.5	2.5	0	0	0	3.75	7.5	50
	5 防食剤5	2.5	0	2.5	0	0	3.75	10	50
	6 防食剤6	3.75	1.25	0	0	0	3.75	12.5	75
比較製造例	1 防食剤7	5	0	0	0	0	3.75	7.5	100
	2 防食剤8	0	5	0	0	0	3.75	10	0
	3 防食剤9	0	0	5	0	0	3.75	7.5	0
	4 防食剤10	0	0	0	5	0	3.75	7.5	—
	5 防食剤11	0	0	0	0	5	5	12.5	—
	6 防食剤12	2.5	0	0	2.5	0	3.75	7.5	100
	7 防食剤13	1.25	0	3.75	0	0	3.75	10	25
	8 防食剤14	2.5	0	2.5	0	0	0	12.5	50
	9 防食剤15	2.5	2.5	0	0	0	0	12.5	50

[0037] [表2]

表2

	防食剤	添加濃度 (mg/L)	主成分濃度							ホスホノ酒石酸/ (ホスホノ酒石酸+ 7-ノド*反応抑制剤)の酸化合物) (質量% as PO ₄)
			ホスホノ酒石酸 (mg/L as PO ₄)	HEDP (mg/L as PO ₄)	オルソリン酸 (mg/L as PO ₄)	PBTC (mg/L as PO ₄)	ヘキサメタリン酸 (mg/L as PO ₄)	塩化亜鉛 (mg/L as Zn)	ポリマー (mg/L as solid)	
製造例	1 防食剤1	40	1	1	0	0	0	2	5	50
	2 防食剤2	40	1	0	1	0	0	2	3	50
	3 防食剤3	40	1.5	0.5	0	0	0	2	4	75
	4 防食剤4	40	1	1	0	0	0	1.5	3	50
	5 防食剤5	40	1	0	1	0	0	1.5	4	50
	6 防食剤6	40	1.5	0.5	0	0	0	1.5	5	75
比較製造例	1 防食剤7	40	2	0	0	0	0	1.5	3	100
	2 防食剤8	40	0	2	0	0	0	1.5	4	0
	3 防食剤9	40	0	0	2	0	0	1.5	3	0
	4 防食剤10	40	0	0	0	2	0	1.5	3	—
	5 防食剤11	40	0	0	0	0	2	2	5	—
	6 防食剤12	40	1	0	0	1	0	1.5	3	100
	7 防食剤13	40	0.5	0	1.5	0	0	1.5	4	25
	8 防食剤14	40	1	0	1	0	0	0	5	50
	9 防食剤15	40	1	1	0	0	0	0	5	50

[0038] [実施例 1]

(健全全面に対する防食試験)

寸法が 50 mm × 30 mm × 1 mm、表面積が 0.31 dm² の低炭素鋼 (JIS G3141SPSS-SB) を #400 研磨し、トルエン脱脂した試験片を試料とした。当該試料の重量を測定し、試験前重量とした。

1000 ml ガラス容器に、純水を 1000 ml から後述の各試薬添加量を差引いた量だけ入れ、炭酸水素ナトリウム水溶液、硫酸マグネシウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、塩化カルシウム水溶液及び防食剤 1 を添加後、少量の水酸化ナトリウム水溶液と硫酸水溶液で pH を調整し、試験水とした。表 3 に、実施例 1 の試験水の水質を示す。

[0039] 試験水が入っている 1000 ml ガラス容器を 30℃ に保たれた腐食試験装置の恒温槽中にセットし、上記試験片を回転軸にネジ止めして浸漬し、150 rpm で回転した。試験開始後 3 日目に新たな試験水に入替え、その後 4 日間経過した後、試験片を取り出した。取り出した試験片の表面を酸で洗浄し、付着した腐食生成物を除去して乾燥した後の重量を測定し、当該量を試験後重量とした。その後、試験片の重量変化から次式 (1) により、腐食速度 (mdd) を計算し、防食性能を評価した。評価結果を、図 2 及び表 3 に示す。

腐食速度 (mdd) = [試験前重量 (mg) - 試験後重量 (mg)] / [試験片の表面積 (dm²) × 試験日数 (日)] (1)

[0040] [実施例 2～6 及び比較例 1～9]

(健全全面に対する防食試験)

防食剤 1 に代えて防食剤 2～15 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、試験水とした。実施例 2～6 及び比較例 1～9 の試験水の水質を表 3 に示す。

また、実施例 1 の試験水に代えて、実施例 2～6 及び比較例 1～9 の試験水を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、防食性能を評価した。評価結果を、図 2 及び表 3 に示す。

[0041] [表3]

表3

	防食剤		試験水										評価	
	種類	濃度 mg/L	リン mg/L as PO ₄	亜鉛 mg/L as Zn	カルシウム硬度 mg/L as CaCO ₃	マグネシウム硬度 mg/L as CaCO ₃	Mアルカリ度 mg/L as CaCO ₃	シリカ mg/L as SiO ₂	塩化物イオン mg/L as Cl ⁻	硫酸イオン mg/L as SO ₄ ²⁻	ポリマー mg/L as Solid	pH	水温 °C	腐食速度 mdd
実施例1	防食剤1	40	2	2	100	50	100	0	100	100	5	8.2	40	3.1
実施例2	防食剤2	40	2	2	100	50	100	0	100	100	3	8.2	40	3.3
実施例3	防食剤3	40	2	2	100	50	100	0	100	100	4	8.2	40	2.1
実施例4	防食剤4	40	2	1.5	100	50	100	0	100	100	3	8.2	40	1.0
実施例5	防食剤5	40	2	1.5	100	50	100	0	100	100	4	8.2	40	1.4
実施例6	防食剤6	40	2	1.5	100	50	100	0	100	100	5	8.2	40	2.4
比較例1	防食剤7	40	2	1.5	100	50	100	0	100	100	3	8.2	40	2.4
比較例2	防食剤8	40	2	1.5	100	50	100	0	100	100	4	8.2	40	63.4
比較例3	防食剤9	40	2	1.5	100	50	100	0	100	100	3	8.2	40	70.9
比較例4	防食剤10	40	2	1.5	100	50	100	0	100	100	3	8.2	40	6.3
比較例5	防食剤11	40	2	2	100	50	100	0	100	100	5	8.2	40	190.5
比較例6	防食剤12	40	2	1.5	100	50	100	0	100	100	3	8.2	40	71.2
比較例7	防食剤13	40	2	1.5	100	50	100	0	100	100	4	8.2	40	30.2
比較例8	防食剤14	40	2	0	100	50	100	0	100	100	5	8.2	40	296.1
比較例9	防食剤15	40	2	0	100	50	100	0	100	100	5	8.2	40	314.1

[0042] [実施例 7]

(腐食面に対する腐食減量試験)

初めに、長さ 10 cm、内径 15 mm の炭素鋼 (STB-340) の短管を 2 本／1 条件準備し、トルエン脱脂を行った後、5 質量% HCl にてエッジング処理を行い、これを試料とした。天秤にて短管の重量を測定し、試験前重量とした。

続いて、100 L のダイライトタンクに、各試薬添加量を差し引いた量の純水を投入し、炭酸水素ナトリウム水溶液、ケイ酸ナトリウム水溶液、硫酸マグネシウム溶液、塩化ナトリウム溶液、塩化カルシウム水溶液、硫酸ナトリウム水溶液及び防食剤 1 をそれぞれ添加後、少量の水酸化ナトリウム、炭酸ガスにて pH を調整し、試験水とした。表 4 に、試験水の水質を示す。

[0043] 試験水を通水試験装置 (図 1) に移し替え、滞留時間が 120 時間となるように連続供給を実施した。

[0044] 図 1 の通水試験装置 1 では、試験水が入っている試験水タンク 11 (容量: 50 L) が設けられている。試験水タンク内の試験水は、ヒーターコントローラー 12 により発熱温度が制御されたヒーター 13 によって加熱され、試験水の水温は 30℃ に維持される。また、試験水タンク 11 の水量が低くなると、給水ポンプ 14 を用いて補給水タンク (容量: 50 L) 15 から試験水が試験水タンク 11 に供給される。また、試験水タンク 11 の水量が高くなると、オーバーフローとして試験水が試験水タンク 11 からライン L1 を経て排出される。これにより、試験水タンク 11 の水量は一定に維持される。

[0045] 試験タンク 11 から排出された試験水は 2 つのライン L2, L3 に分かれる。ライン L2 では、循環水ポンプ 16 及び流量調整バルブ 17 を通過した試験水はエア吸入口 18 に供給される。エア吸入口 18 で試験水に空気が混入される。空気が混入された試験水は炭素鋼の短管 19 内を通過して、試験水タンク 11 に戻る。なお、炭素鋼の短管 19 内を通過する試験水の流速は 0.3 m/s である。一方、ライン L3 では、循環水ポンプ 21 及び流量調

整バルブ 22 を通過した試験水は炭素鋼の短管 23 内を通過して、試験水タンク 11 に戻る。なお、炭素鋼の短管 23 内を通過する試験水の流速は 0.3 m/s である。

[0046] 先述の短管を通水試験装置（図 1）に装着し、試験を開始した。試験開始から 20 時間後、68 時間後にそれぞれ短管を引き上げた。引き上げた短管は、酸にて内部を洗浄し、腐食生成物を除去した後、重量を測定し該当量を試験後重量とした。重量変化を次式により計算し、防食性能を比較した。

$$\begin{aligned} \text{腐食減量 (mg)} = & [\text{試験前重量 (mg)} - 68 \text{ 時間後試験重量 (mg)}] \\ & - [\text{試験前重量 (mg)} - 20 \text{ 時間後試験重量 (mg)}] \end{aligned} \quad (2)$$

[0047] [実施例 8～10 及び比較例 10～13]

（腐食面に対する腐食減量試験）

防食剤 1 に代えて防食剤 2、4、5、7～10 を用いたこと以外は実施例 7 と同様にして、試験水とした。実施例 8～10 及び比較例 10～13 の試験水の水質を表 4 に示す。

また、実施例 7 の試験水に代えて、実施例 8～10 及び比較例 10～13 の試験水を用いたこと以外は実施例 7 と同様にして、防食性能を評価した。評価結果を、図 3 及び表 4 に示す。

[0048]

[表4]

表4	防食剤		試験水										評価	
	種類	濃度 mg/L	リン mg/L as PO ₄	亜鉛 mg/L as Zn	カルシウム硬度 mg/L as CaCO ₃	マグネシウム硬度 mg/L as CaCO ₃	M7アルカリ度 mg/L as CaCO ₃	シリカ mg/L as SiO ₂	塩化物イオン mg/L as Cl ⁻	硫酸イオン mg/L as SO ₄ ²⁻	ポリマー mg/L as Solid	pH	水温 °C	腐食速度 mdd
	—											—		
実施例7	防食剤1	40	2	2	100	50	100	20	100	100	5	8.2	30	14.6
実施例8	防食剤2	40	2	2	100	50	100	20	100	100	3	8.2	30	20.4
実施例9	防食剤4	40	2	1.5	100	50	100	20	100	100	3	8.2	30	16.9
実施例10	防食剤5	40	2	1.5	100	50	100	20	100	100	4	8.2	30	20.4
比較例10	防食剤7	40	2	1.5	100	50	100	20	100	100	3	8.2	30	43.5
比較例11	防食剤8	40	2	1.5	100	50	100	20	100	100	4	8.2	30	26.7
比較例12	防食剤9	40	2	1.5	100	50	100	20	100	100	3	8.2	30	53
比較例13	防食剤10	40	2	1.5	100	50	100	20	100	100	3	8.2	30	103.2

[0049] [評価結果]

腐食速度試験及び腐食減量試験の評価結果を図2及び図3に示す。

表3、表4、図2及び図3より、冷却水用金属防食剤に、ホスホノ酒石酸、アノード反応抑制リン酸化合物及び亜鉛化合物を含有させ、上記ホスホノ酒石酸と上記アノード反応抑制リン酸化合物との合計に対する上記ホスホノ酒石酸の含有量が35質量%以上とすることにより、低濃度の薬剤添加で金属の腐食速度を低減でき、さらに、低濃度の薬剤添加で金属の腐食減量を低減できることがわかった。

符号の説明

[0050] 1 通水試験装置

- 1 1 試験水タンク
- 1 2 ヒーターコントローラー
- 1 3 ヒーター
- 1 4 給水ポンプ
- 1 5 補給水タンク
- 1 6, 2 1 循環水ポンプ
- 1 7, 2 2 流量調整バルブ
- 1 8 エア吸入口
- 1 9, 2 3 炭素鋼の短管
- L 1 ~ L 3 ライン

請求の範囲

- [請求項1] ホスホノ酒石酸、
 金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物及び
 亜鉛化合物
 を含み、前記ホスホノ酒石酸と前記金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物との合計に対する前記ホスホノ酒石酸の含有量が、 PO_4 換算で35質量%以上である冷却水用金属防食剤。
- [請求項2] 前記金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物が、オルソリン酸及び1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸（HEDP）からなる群から選択される少なくとも1種のリン酸化合物である請求項1に記載の冷却水用金属防食剤。
- [請求項3] 前記亜鉛化合物が、塩化亜鉛及び硫酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも1種の亜鉛塩である請求項1又は2に記載の冷却水用金属防食剤。
- [請求項4] 下記のAA/AMPS共重合体、AA/HAPS共重合体、及びAA/AMPS/HAPS共重合体からなる群から選択される少なくとも1種のAA/スルホン基含有共重合体をさらに含む請求項1～3のいずれか1項に記載の冷却水用金属防食剤。
 AA/AMPS共重合体：アクリル酸（AA）及びその塩の少なくとも1種とアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸（AMPS）及びその塩の少なくとも1種との共重合体
 AA/HAPS共重合体：アクリル酸（AA）及びその塩の少なくとも1種とヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸（HAPS）及びその塩の少なくとも1種との共重合体
 AA/AMPS/HAPS共重合体：アクリル酸（AA）及びその

塩の少なくとも1種と、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸（AMP S）及びその塩の少なくとも1種と、ヒドロキシアリロキシプロパンスルホン酸（HAP S）及びその塩の少なくとも1種との共重合体

[請求項5] 前記少なくとも1種のAA／スルホン基含有共重合体の重量平均分子量が500～50,000であり、前記少なくとも1種のAA／スルホン基含有共重合体が、AA及びその塩に由来する構成単位と、AMP S、HAP S及びそれらの塩に由来する構成単位とを、モル比で70：30～95：5の割合で含む請求項4に記載の冷却水用金属防食剤。

[請求項6] カルシウム硬度が CaCO_3 として、30～150mg／Lである冷却水系に、ホスホノ酒石酸、金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物及び亜鉛化合物を、前記ホスホノ酒石酸と前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物との合計に対する前記ホスホノ酒石酸の含有量が、 PO_4 換算で35質量％以上となるように添加する冷却水系の処理方法。

[請求項7] カルシウム硬度が CaCO_3 として、30～150mg／Lである冷却水系に、請求項1～5のいずれか1項に記載の冷却水用金属防食剤を添加する冷却水系の処理方法。

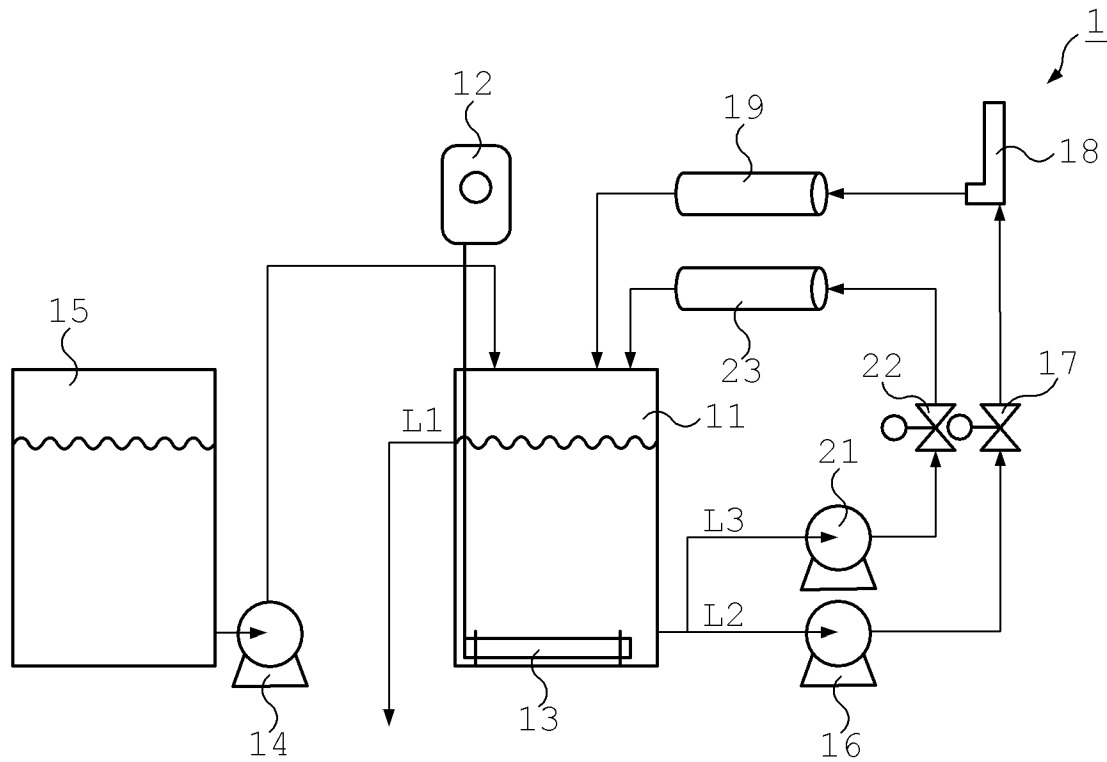
[請求項8] 前記冷却水系内における前記ホスホノ酒石酸と、前記金属腐食の原因となるアノード反応を抑制する、前記ホスホノ酒石酸以外のリン酸化合物及び亜鉛化合物とを PO_4 で換算した合計の濃度が0.05～5mg／Lになるように、前記冷却水用金属防食剤を前記冷却水系に添加する請求項7に記載の冷却水系の処理方法。

[請求項9] 前記冷却水系内における前記亜鉛化合物の亜鉛元素換算した濃度が0.05～5mg／Lになるように、前記冷却水用金属防食剤を前記冷却水系に添加する請求項7又は8に記載の冷却水系の処理方法。

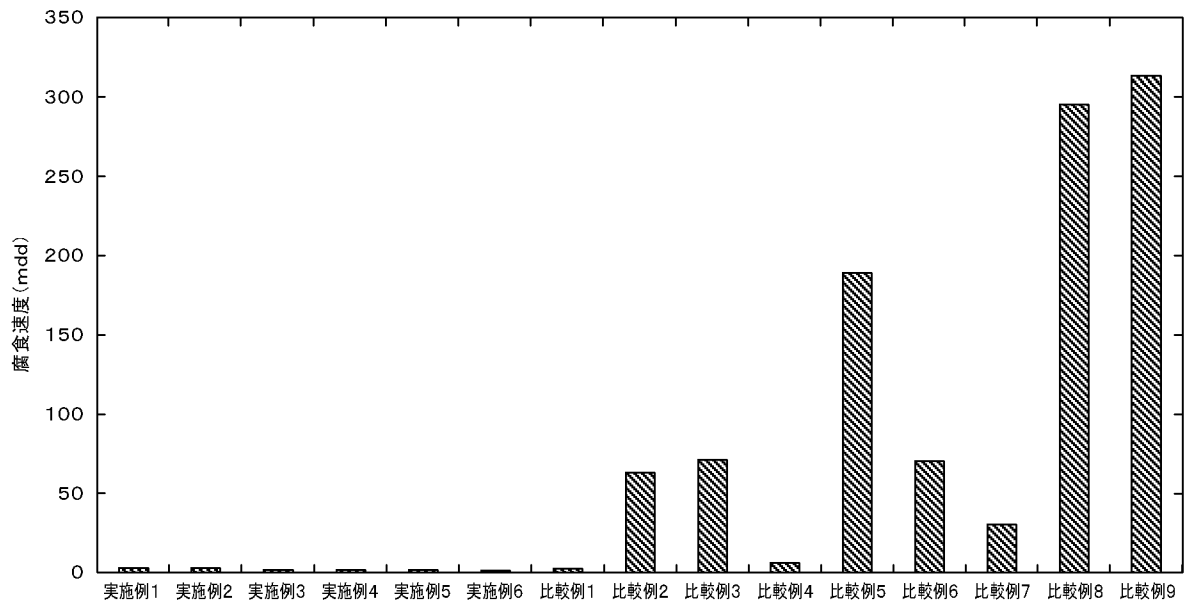
[請求項10] 冷却水系内における前記少なくとも1種のAA／スルホン基含有共

重合体の固形分換算の濃度が1～10 mg/Lになるように、請求項4又は5に記載の冷却水用金属防食剤を、カルシウム硬度が CaCO_3 として、30～150 mg/Lである冷却水系に添加する冷却水系の処理方法。

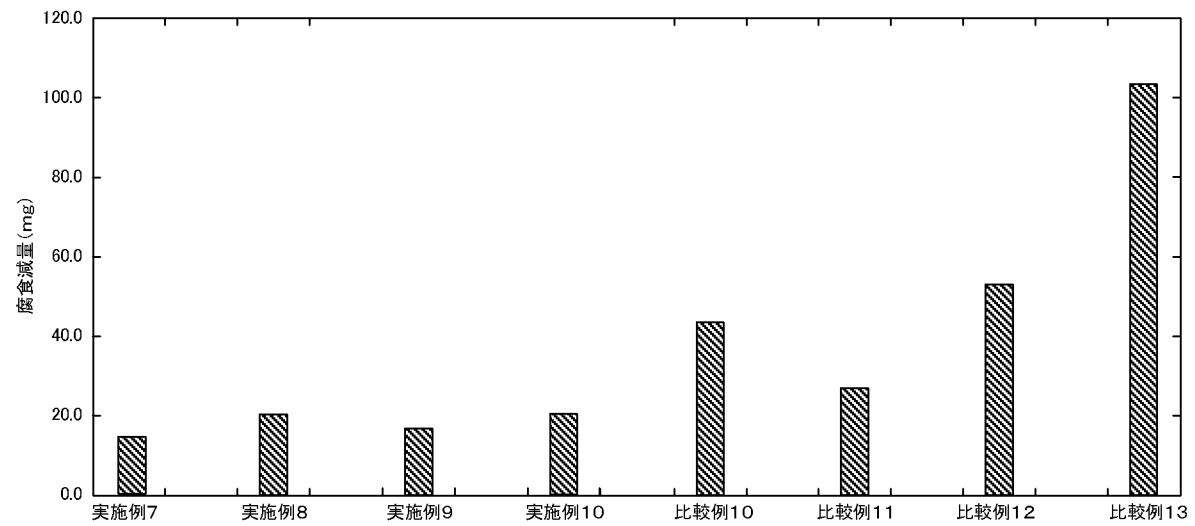
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23F11/167 (2006.01) i, C23F11/12 (2006.01) i, C23F11/18 (2006.01) i, F28F19/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C23F11/167, C23F11/12, C23F11/18, F28F19/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2017-507243 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 16 March 2017, claims, paragraphs [0034]-[0041], [0066]-[0079] & US 2016/0326037 A1, paragraphs [0039]-[0046], [0074]-[0081], pp. 8-9 & WO 2015/120871 A1 & CN 105960481 A	1-10
Y	JP 2012-31448 A (ORGANO CORP.) 16 February 2012, paragraphs [0058]-[0064] (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"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
07 November 2018 (07.11.2018)

Date of mailing of the international search report
20 November 2018 (20.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034825

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 2003-82479 A (ORGANO CORP.) 19 March 2003, paragraphs [0029]-[0033] (Family: none)	1-10
Y	JP 2010-202893 A (HAKUTO CO., LTD.) 16 September 2010, paragraphs [0065]-[0080] (Family: none)	1-10
Y	JP 63-258697 A (HAKUTO CHEMICAL CO., LTD.) 26 October 1988, examples 1-7 (Family: none)	1-10
Y	JP 62-95200 A (HAKUTO CHEMICAL CO., LTD.) 01 May 1987, examples X-XII (Family: none)	1-10
A	EP3216895 A1 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 13 September 2017 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23F11/167(2006.01)i, C23F11/12(2006.01)i, C23F11/18(2006.01)i, F28F19/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23F11/167, C23F11/12, C23F11/18, F28F19/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2017-507243 A（栗田工業株式会社）2017.03.16, 特許請求の範囲、段落0034-0041, 0066-0079 & US 2016/0326037 A1, [0039]-[0046], [0074]-[0081], 第8-9頁 & WO 2015/120871 A1 & CN 105960481 A	1-10
Y	JP 2012-31448 A（オルガノ株式会社）2012.02.16, 段落0058-0064（ファミリーなし）	1-10

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

07.11.2018

国際調査報告の発送日

20.11.2018

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）

神田 和輝

4 E

3439

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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 請求項の番号
Y	JP 2003-82479 A (オルガノ株式会社) 2003.03.19, 段落 0 0 2 9 – 0 0 3 3 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2010-202893 A (伯東株式会社) 2010.09.16, 段落 0 0 6 5 – 0 0 8 0 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 63-258697 A (伯東化学株式会社) 1988.10.26, 実施例 1 – 7 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 62-95200 A (伯東化学株式会社) 1987.05.01, 実施例 X – X I I (ファミリーなし)	1-10
A	EP 3216895 A1 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 2017.09.13, (ファミリーなし)	1-10