



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월27일
 (11) 등록번호 10-0983521
 (24) 등록일자 2010년09월15일

(51) Int. Cl.
C23F 11/167 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-7013011
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2002년02월25일
 심사청구일자 2007년01월08일
 (85) 번역문제출일자 2003년10월02일
 (65) 공개번호 10-2003-0097819
 (43) 공개일자 2003년12월31일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2002/005598
 (87) 국제공개번호 WO 2002/79105
 국제공개일자 2002년10월10일
 (30) 우선권주장
 09/824,492 2001년04월02일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP 63-258697 A
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
날코 컴파니
 미합중국 일리노이주 네이퍼빌시 웨스트 딜 로드 1601
 (72) 발명자
양,보
 미합중국, 일리노이주60563,
 네이퍼빌, 센추리팜레인771
리드, 피터, 이.
 미합중국, 일리노이주60544, 플레인필드, 웨스트웰러
 드라이브2280
모리스, 존, 디.
 미합중국, 일리노이주60563,
 네이퍼빌, 아이비레인1301
 (74) 대리인
강성배

심사관 : 김성곤

(54) 수계용 부식 억제제

(57) 요약

모노, 비스 및 올리고머성 포스피노석신산 부가물을 포함하는 조성물을 수계에 첨가하는 단계를 포함하는 수계에
 서의 부식 억제 방법과, 하이포포스파이트를 물 중의 푸마르산의 슬러리 또는 용액에 가하여 반응 혼합물을 형성
 하는 단계; 및 상기 반응 혼합물에 유리 라디칼 개시제를 도입함으로써 반응을 수행하는 단계를 포함하는, 모노,
 비스 및 올리고머 포스피노석신산 부가물을 포함하는 조성물의 제조방법이 제공된다.

(56) 선행기술조사문헌

JP 10-057940 A

JP 62-096683 A

JP 2002-523225 A

US 05085794 A

US 5023000 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

청구항 1

모노, 비스 및 올리고머성 포스피노석신산 부가물들을 포함하는 포스피노석신산 조성물을 수계에 첨가하는 단계를 포함하며, 여기에서 상기 포스피노석신산 조성물이 36 내지 49몰%의 비스 포스피노석신산 부가물 및 26 내지 35몰%의 올리고머성 포스피노석신산 부가물을 포함하며, 여기에서 상기 포스피노석신산 조성물이 푸마르산과 하이포포스파이트의 반응을 포함하는 공정에 의해 제조되고, 그리고 여기에서 상기 반응에 있어서 상기 하이포포스파이트에 대한 상기 푸마르산의 몰비가 1.75 내지 3인 것을 특징으로 하는 수계에서의 부식 억제 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수계가 산업용 수계인 것을 특징으로 하는 수계에서의 부식 억제 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 산업용 수계가 냉각수 시스템인 것을 특징으로 하는 수계에서의 부식 억제 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 하나 이상의 철금속 부식 억제제, 붓쇠 부식 억제제, 스케일 억제제, 분산제, 살생물제 및 산업용 수계 첨가제를 수계에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 수계에서의 부식 억제 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 부류의 포스핀산계 부식 억제제와, 이들 억제제의 제조방법, 및 철금속(ferrous metal) 수계에서 부식을 억제하기 위한 이들 억제제의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소강(carbon steel) 등의 철금속은 산업용 수계에 가장 흔히 사용되는 구조 재료 중 하나이다. 이 금속의 부식은 수용액과 접촉시 철금속을 갖는 산업용 수계에서 주요한 문제중 하나인 것이 공지되어 있다. 전면 부식에 기인한 금속의 손실은 재료의 강도 감소때문에 수계의 구조적 완전성의 악화를 일으킨다. 이는 또한 수계의 어딘가에 다른 문제를 유발하는데, 예를 들면, 낮은 유동속도나 기하학적 제한과 함께 여기저기에 있는 부식 생성물의 수송 및 축적에 기인한 침전하 부식(underdeposit corrosion), 열전달 효율의 감소 또는 심지어 유동 라인의 봉쇄를 유발한다.

[0003] 부식 억제제는 수계 또는 물 함유 시스템중의 철금속의 부식을 억제하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 수계으로는 이로 제한되는 것은 아니나, 개방 재순환 시스템, 밀폐 시스템 및 일과형 시스템(once-through system)을 포함한 냉각수 시스템; 석유 생산(예: 유정 케이싱, 수송 파이프라인 등) 및 정제, 지열 우물(geothermal well) 및 기타 오일 분야에 사용되는 시스템; 보일러 및 보일러수 시스템 또는 전력 생산에 사용되는 시스템, 미네랄 세척, 부유 및 제공(benefaction)을 포함한 미네랄 처리수에 사용되는 시스템; 제지 공장 침지기(paper mill digester), 세척기, 표백공장, 화이트 워터 시스템(white water system) 및 공장수(mill water) 시스템; 펄프 산업의 흑액(black liquor) 증발기; 가스 스크러버 및 공기 세척기; 야금 산업의 연속 주조 공정; 에어 컨디셔닝 및 냉각 시스템; 빌딩 화재 보호 시스템 및 물 히터; 산업용 및 석유용 공정수; 저온살균수(pasteurization water)와 같은 간접 접촉 냉각수 및 가열수; 물 재생(water reclamation) 및 정제 시스템; 막여과 물 시스템; 식품 가공 스트림 및 폐기물 처리 시스템, 및 정화기에서 액체-고체 적용 시스템, 시의 하수 처리 시스템; 및 산업용 또는 시의 물 분배 시스템을 포함한다.

[0004] 피팅(pitting)과 같은 국소 부식은 이러한 부식이 분리된 작은 영역에서 강하게 일어나고 전면 부식(general corrosion)보다 검출 및 모니터링이 훨씬 더 어렵기 때문에 전면 부식보다 수계의 정상 운전에 더욱 큰 위협을 제공할 수 있다. 국소 부식은 쉽게 검출가능한 조기 경고없이 빠르고 갑자기 구멍을 야기할 수 있다. 분명히, 이러한 구멍들은 산업용 수계의 예정되지 않은 정지를 필요로 할 수 있는 누설을 일으킬 수 있다. 부식으로 인한 설비의 갑작스런 고장은 또한 환경상의 손실을 초래할 수 있고/있거나 공장 작동의 안전성에 심각한 위협을 제공할 수 있다.

[0005] 산업용 수계에서 철금속의 부식 보호는 부식 억제제를 첨가함으로써 종종 달성된다. 예를 들어, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} 및 Zn^{2+} 같은 다수의 금속 이온 부식 억제제가 단독으로 또는 각종 화학 처리 제형물과 혼합되어 사용되어 있다. 그러나, 이들 억제제는 환경에 독성 및 해로운 것으로 밝혀져서 개방-재순환 냉각수 시스템에서의 이들의 사용은 대체로 제한된다. 오르토포스페이트 및 피로포스페이트와 같은 무기 인산염 또한 널리 사용된다. 이러한 무기 인산염들은 부적당하게 사용되는 경우에는 스케일 형성(예: 인산칼슘, 인산철(iron phosphate) 및 인산아연 염)에 기여하는 것으로 밝혀졌다.

[0006] 만족스럽게 부식을 억제하고 동시에 스케일 형성을 억제하기 위해서, 적합성을 보장하는 강한 처리 프로그램 및 빈번한 테스트와 모니터링이 종종 요구된다. 물 화학(예, 인산염, pH, Ca^{2+} 등) 또는 작동 조건(예, 온도, 유속, 중합체 용량 등)의 변화때문에 이러한 조건을 충족시키기 어려울 수 있고, 긴 지속 시간 지수(holding time index)(예, 3일 이상)를 가진 수계에서 특히 그러하다.

[0007] "지속 시간 지수"는 증발 냉각 시스템에 첨가되는 K^+ 같은 불활성 종의 반감기를 정의하는데 사용되는 용어이다. 긴 지속 시간 지수를 가진 증발 냉각 시스템은 처리 화학물질이 장시간에 걸쳐 안정하게 유지되고 적절하게 기능해야 하기 때문에 처리 화학물질이 크게 요구된다.

- [0008] 오르토포스페이트와 파이로포스페이트는 최적의 부식 억제, 특히 탄소강 피팅 부식에 대해 최적의 부식 억제를 제공하기 위해 종종 함께 사용된다. 오르토포스페이트는 일반적으로 애노드성 부식 억제제로서 고려된다. 파이로포스페이트는 캐소드성 부식 억제제로 고려된다.
- [0009] 애노드성 억제제 및 캐소드성 억제제를 혼합 사용하는 것은 국소 부식(즉, 피팅) 및 전면 부식 모두를 감소시키기 위한 실질적인 상승적 이점을 제공할 수 있다. 불행히도, 파이로포스페이트는 가수분해 공정을 통해 오르토포스페이트로 전환되기 때문에 냉각수 시스템에서는 불안정하다. 전환율은 시스템의 지속 시간 지수, 온도, pH, 금속 이온 농도 및 박테리아 활성을 포함한 많은 요인에 의존한다. 또한, 시스템내의 전환율은 대체로 예측가능하지 않다. 만족스런 부식 보호 성능을 유지하기 위해, 농도가 특정치 이하일 때 빈번한 모니터링과 활성 물질 공급에 의해 소정 농도의 파이로포스페이트(예: 1.5ppm p-PO₄ 초과)가 시스템내에 유지되어야 한다. 이러한 접근이 성공적일지라도 이는 다수의 주요한 결점을 갖는다.
- [0010] 이러한 결점으로는 파이로포스페이트의 유지가 중합체 분산제의 용량 수요를 증가시키고, 특히 "혼동(upset)"이 일어날 때 수중에 총 무기 포스페이트 수준이 높음으로 인해 포스페이트 스케일이 형성되는 큰 위협을 일으키는 점을 포함한다. 여기서 문맥상의 "혼동"은 냉각수에서 비정상 상태 작동에 기인한 무기 포스페이트 농도의 예기치 않은 변화 또는 pH, 농도 사이클의 급격한 변화 및 온도의 상당한 증가를 나타낸다. 또한, 긴 지속 시간 지수(HTI)를 갖는 몇몇 시스템에서 파이로포스페이트의 특정 수준을 유지시키는 것은 허용가능한 파이로포스페이트 공급량으로는 종종 불가능하다.
- [0011] 몇몇 유기 포스포네이트, 예를 들면, 2-포스포노-부탄-1,2,4-트리카복실산 (PBTC), 1-하이드록시에틸리텐-1, 1-디포스폰산(HEDP) 및 아미노트리메틸렌-포스폰산(AMP)은 단독으로 또는 각종 화학 처리 제형물 중의 다른 부식 억제제와 혼합하여 부식 억제제로서 이전부터 사용되어 오고 있다. 그러나, 이들 포스포네이트 염기 처리의 효용은 대체로 무기 억제제에 기초한 처리보다 사실상 낮다.
- [0012] 글루콘산, 사카르산, 시트르산, 타르타르산 및 락토비온산 등의 일부 하이드록시카복실산 또한 몇몇 처리 제형물에서 사용되어 왔다. 그러나, 이들 산의 사용은 이들 하이드록시카복실레이트가 박테리아 성장에 쉽게 소비가능한 영양분이기 때문에 미생물 성장 억제에 중대한 도전을 초래한다. 또한, 이들의 부식 억제 효율은 무기 부식 억제제보다 훨씬 낮다. 따라서, 이들은 전형적으로 낮은 수요로, 몇몇 쾌적 냉각 시스템(comfort cooling system) 등의 시스템 처리에 쉽게 사용된다.
- [0013] 미국특허 제4,606,890호는 2-하이드록시-포스포노아세트산(HPA)이 냉각수 중에서 부식 억제제로 사용될 수 있음을 개시하고 있다. HPA는 HEDP 및 PBTC보다 훨씬 효과적인 부식 억제제인 것으로 밝혀졌다(참고: A. Yeoman 및 A. Harris, Corrosion/86, paper no. 14, NACE(1986)). 그러나, HPA는 할로젠 안정성이 아니고 할로젠계 살생물제 존재하에 오르토포스페이트로 전환된다. 표백제(bleach) 또는 NaOBr은 냉각수 시스템에서 가장 널리 사용되는 살생물제이기 때문에, HPA의 할로젠 불안정성은 이의 적용 가능성을 제한시키고 이의 효율을 감소시킨다. 또한, HPA는 비교적 비효과적인 CaCO₃ 스케일 억제제임이 밝혀졌다.
- [0014] HPA의 몇몇 한계를 해소하기 위해, 유기포스폰산 혼합물이 냉각수 적용분야에서 연강 부식 억제제로서 많이 사용되어 왔다(참고: 미국특허 제5,606,105호). 이러한 억제제의 활성 성분은 유기포스폰산, H-[CH(COONa)(CH(COONa))_n-PO₃Na₂ (여기서, n은 5 미만이고, n(평균)은 1.4이다)(이하, "PCAM"이라 부름)의 혼합물이다. 이 혼합물은 냉각수 분야 조건하에서 할로젠 안정성이다. 또한, 이러한 유기포스폰산은 HPA보다 나은 CaCO₃ 스케일 억제제로 언급된다.
- [0015] 미국특허 제5,023,000호는 침전 형성 조건하에서 탄산칼슘을 함유하는 알칼리성 냉각수에 노출된 시스템의 구조 부품상에 탄산칼슘 스케일의 침전을 억제하는 방법을 개시 및 청구하고 있다. 이 특허는 두개의 대응특허 영국특허 제1,521,440호 및 미국특허 제4,088,678호의 결점을 해소하고 있다. 이들 특허는 모노소듐 포스포니코비스(석신산) 및 관련 화합물의 제조방법을 개시하고 있다. 이들 유기포스핀산 혼합물은 수용성 개시제의 존재하에 나트륨 하이포포스파이트(sodium hypophosphite)와 말레산을 반응시킴으로써 제조된다. 말레산 대 하이포포스파이트의 최적의 물비는 2.2이다. 이들 문헌들은 더 과량의 말레산이 개선된 생성물을 초래하지 않음을 분명히 하고 있다. 상기 언급된 유기포스폰산과 대조적으로, 이들 혼합물은 화학적으로 다른 종류의 유기인 화합물, 즉, 유기포스핀산 화합물로 주로 구성된다. 유기포스핀산염은 포스피네이트(phosphinate)로 지칭된다.
- [0016] 미국특허 제5,018,577호는 유정 분야, 상세히는 유정 표면 및 유정의 케이싱에 인접해 형성된 스케일의 예방 및 제거를 위한 압착 처리(squeeze treatment)에서 주로 포스피네이트를 함유하는 조성물의 용도를 기술하고 있다.

- [0017] 유사하게, 미국특허 제5,085,794호는 스케일을 억제하기 위한 말레산 무수물, 물 및 퍼실페이트 억제제의 반응 생성물을 개시하면서, 개시된 포스피노코석신산(phosphinnicosuccinic acid) 올리고머가 활성 킬레이트제 또는 스케일 억제제로서 여겨지는 중요한 성분임을 주목하고 있다.
- [0018] 스케일 형성을 억제하기 위해 하이포포스파이트와 말레산의 반응으로부터 생성되는 유기포스핀산의 사용을 언급하는 모든 문헌에 있어서, 스케일 억제제로서의 사용에 있어 핵심 성분은 말레산, 하이포포스파이트 및 개시제의 반응 생성물의 올리고머 부분이라고 믿어진다. 이러한 문헌 중 어느 것도 수계에서 부식 억제제로 상기 반응 생성물을 사용하는 것을 교시하고 있지 않다. 또한, 이들 문헌중 어느 것도 필수적으로 모든 하이포포스파이트 및 단량체 원료 물질을 바람직한 유기포스핀산 생성물로 전환시키는 간단한 공정으로 원하는 유기포스핀산을 제조하는 방법을 교시하고 있지 않다.
- [0019] 상기에 주목된 결점을 고려할 때, 환경상으로 양호하고 할로젠 안정성이며, 높은 스트레스(즉, 긴 HTI, 높은 Ca^{2+} 등) 조건에서 이의 효율을 유지할 수 있고 스케일 형성을 방지할 수 있는, 국소 부식 및 전면 부식 모두를 억제할 수 있는 비용-효과적인 부식 억제제에 대한 필요성이 있다.

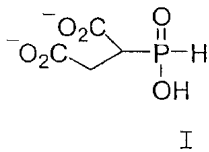
발명의 상세한 설명

- [0020] 본 발명자들은 혁신적이고 매우 효과적인 부식의 포스핀산계 유기 부식 억제제를 발견했다. 본 발명의 포스피노석신산 혼합물은 부식 억제제의 모든 바람직한 특성을 갖고, 특히, 전통적인 유기포스폰산 혼합물인 PCAM 보다 훨씬 효과적인 부식 억제제이다. 특정 조건하에서, 포스피노석신산 혼합물은 또한 MoO_4^{2-} , VO_3^{3-} , 아질산염, HEDP, PBTC, AMP, 폴리아크릴레이트, 포스포노석신산, 오르토포스페이트, 파이로포스페이트 및 글루코네이트보다도 더욱 효과적이다. 포스피노석신산 혼합물은 또한 HPA만큼 효과적이다.
- [0021] 포스피노석신산 혼합물은 가장 비용 효과적으로 부식을 억제하기 위해 냉각수 처리에 통상적으로 사용되는 기타 성분(예: 중합체, 오르토포스페이트 등)과 함께 제형화될 수 있다.
- [0022] 따라서, 본 발명은 주된 측면으로 모노, 비스 및 올리고머성 포스피노석신산 부가물을 포함하는 조성물을 수계에 첨가하는 단계를 포함하는, 수계에서 부식을 억제하는 방법에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명의 포스핀산계 부식 억제제는 수계, 바람직하게는, 냉각수 시스템, 석유 시스템 또는 미네랄 처리 시스템을 포함하는 산업용 물 시스템에서 철금속의 부식을 예방하는데 사용된다. 포스핀산계 부식 억제제는 0.1 내지 약 10,000ppm, 바람직하게는 약 0.2 내지 100ppm의 양으로 수계에 첨가된다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 양태에서, 산업용 수계은 냉각수 시스템이다.
- [0025] 본 발명의 포스핀산계 부식 억제제는 단독으로 또는 다른 철금속 부식 억제제, 놋쇠(yellow metal) 부식 억제제, 스케일 억제제, 분산제, 살생물제, 및 산업용 수계 첨가제와 혼합하여 사용될 수 있다. 이러한 혼합은 부식 억제, 스케일 억제, 분산성 및 미생물 성장 억제 측면에서 상승 효과를 발휘할 수 있다.
- [0026] 포스핀산계 부식 억제제와 혼합하여 사용될 수 있는 대표적인 부식 억제제는 이로 제한되는 것은 아니나, 인 함유 무기 화합물, 예를 들어 오르토포스페이트, 파이로포스페이트, 폴리포스페이트; 하이드록시카복실산 및 이의 염, 예를 들어 글루콘산; 글루카르산; Zn^{2+} , Ce^{2+} ; 몰리브덴산염, 바나듐산염, 및 텅스텐산염; 아질산염; 카복실산염; 실리케이트; 포스포네이트, HEDP 및 PBTC를 포함한다.
- [0027] 포스핀산계 부식 억제제와 혼합하여 사용할 수 있는 대표적인 놋쇠 부식 억제제로는 이로 제한되는 것은 아니나, 벤조트리아졸, 툴일트리아졸, 머캅토벤조티아졸, 할로젠화 아졸 및 기타 아졸 화합물을 포함한다.
- [0028] 포스핀산계 부식 억제제와 혼합하여 사용할 수 있는 대표적인 스케일 억제제로는 이로 제한되는 것은 아니나, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 아크릴산 및 메타크릴레이트의 공중합체, 아크릴산 및 아크릴아미드의 공중합체, 폴리말레산, 아크릴산 및 설펡산의 공중합체, 아크릴산 및 말레산의 공중합체, 폴리에스테르, 폴리아스파르트산, 관능화된 폴리아스파르트산, 아크릴산의 삼원공중합체 및 아크릴아미드/설펡메틸화된 아크릴아미드 공중합체, HEDP(1-하이드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산), PBTC(2-포스포노-부탄-1,2,4-트리카복실산), AMP(아미노 트리(메틸렌 포스폰산)) 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0029] 포스핀산계 부식 억제제와 혼합하여 사용할 수 있는 대표적인 살생물제로는 이로 제한되는 것은 아니나, 산화성 살생물제, 예를 들어, Cl_2 , $NaOCl$, Br_2 , $NaOBr$, 이산화염소, 오존, H_2O_2 , 설펡산 안정화 염소, 설펡산 안정화 브

롬, 브로모클로로하이드로인, 시아누르산 안정화 Cl₂ 또는 Br₂(예: 트리클로로이소시아누레이트 및 브롬화나트륨 혼합물, 디클로로이소시아누레이트 및 브롬화나트륨 혼합물), 또는 비산화성 살생물제, 예를 들어, 글루타르알데히드, 이소티아졸린(5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-5-온 및 2-메틸-4-이소티아졸린-3-온), DBNPA 또는 디브로모니트로프로피온아미드, 터부틸라진 및 4차 아민을 포함한다.

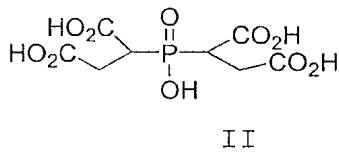
[0030] 본 발명의 포스핀산계 부식 억제제는 각각 화학식 I 및 II의 모노, 비스 및 올리고머성 포스피노석신산 부가물을 포함하는 조성물, 및 하나 이상의 올리고머성 종이다. 화학식 I 및 II의 모노 및 비스 부가물이 중성의 유기 포스핀산 종으로서 하기와 같이 표시되나, 포스핀산 및 카복실산 그룹은 또한 염 형태로도 존재할 수 있음이 이해된다. 포스피노석신산 및 올리고머성 종에 추가하여, 본 발명의 혼합물은 부가물 I의 산화로부터 유도되는 몇몇 포스포노석신산과 화학식 H₂PO₂⁻, HPO₃²⁻ 및 PO₄³⁻의 각종 무기 인 부산물 같은 불순물을 포함할 수 있다.

화학식 I



[0031]

화학식 II



[0032]

[0033] 올리고머성 종의 가능한 구조는 미국 특허 제5,085,794호, 제5,023,000호 및 5,018,577호에 제시되어 있다. 또한, 이들 올리고머성 종은 포스포노석신산의 에스테르를 함유할 수 있는데, 여기서 포스포네이트 그룹은 석시네이트-유도된 알킬 그룹으로 에스테르화된다.

[0034] 모노, 비스 및 올리고머성 성분은 보통 pH 5의 물 중의 양성자 디커플링된 인 NMR 스펙트럼에서 한 그룹의 피크로 다음과 같이 특성화될 수 있다:

[0035] 모노: 26-29ppm 사이에서 하나의 피크;

[0036] 비스: 30-35ppm 사이에서 두개의 피크; 및

[0037] 올리고머: 29 내지 33ppm 사이에서 다중 피크.

[0038] 본 발명의 바람직한 양태에서, 비스 부가물은 조성물의 인을 기준으로 하여 약 20 내지 약 85몰%를 구성한다.

[0039] 이러한 조성물은 (1) 하이포포스파이트를 물 중의 말레산 또는 푸마르산 슬러리 또는 용액에 첨가하여 반응 혼합물을 생성하고; (2) 상기 반응 혼합물에 유리 라디칼 개시제를 도입함으로써 반응을 수행하여 제조한다. 슬러리의 경우, 고체 함량은 슬러리가 혼합될 수 있는 한 중요하지 않다. 전형적으로는 슬러리는 약 35 내지 50중량%의 고체 농도를 갖는다.

[0040] "하이포포스파이트"는 하이포인산(hypophosphorous acid) 또는 하이포인산의 염(예: 나트륨 하이포포스파이트)를 의미한다.

[0041] 반응 혼합물은 하이포포스파이트를 첨가하여 상당한 짧은 시간내에 원하는 포스피노석신산 부가물로 전환시킨 후, 경우에 따라 가열되며, 바람직하게는 약 40 내지 약 75°C에서 가열된다.

[0042] 반응 혼합물은 염기로 부분적으로 또는 전체적으로 중화될 수 있다. 바람직한 염기는 말레산 및/또는 푸마르산 염으로 이루어진 슬러리를 제공하는 수성 수산화나트륨이다. 푸마르산 또는 말레산과 염을 형성할 수 있는 기타

염기, 예를 들어, 수산화칼륨 및 수산화암모늄도 또한 사용될 수 있다. 염기는 하이포포스파이트의 첨가 전에, 후에 또는 동시에 첨가될 수 있다.

- [0043] 적절한 유리 라디칼 개시제는 퍼셀페이트, 퍼옥사이드 및 디아조 화합물을 포함한다. 바람직한 개시제는 암모늄 퍼셀페이트이다. 개시제는 반응 혼합물에 한꺼번에 첨가되거나 수시간에 걸쳐 천천히 반응 혼합물에 도입될 수 있다. 바람직하게는 개시제는 하이포포스파이트의 양을 기준으로 약 10 내지 약 15몰%의 양으로 혼합물에 도입된다.
- [0044] 포스핀산 조성물을 제조하기 위한 전형적인 종래의 방법은 말레산과 하이포포스파이트를 약 2:1의 비율로 사용한다. 반응 생성물은 앞서 기술한 바와 같이 지배적으로 모노, 비스 및 올리고머성 포스포노석신산 부가물이다.
- [0045] 본 발명자들은 뜻밖에도, 반응이 말레산(시스 1,4-부탄디온산) 대신에 푸마르산(트랜스 1,4-부탄디온산)으로 수행되는 경우, 모노, 비스 및 올리고머성 포스포노석신산 부가물의 비가 변하여 동일한 반응조건하에서 말레산이 사용되는 경우에 제조되는 조성물에 비해 더욱 효과적인 부식 억제 성능을 나타내는 조성물을 생성함을 발견하였다.
- [0046] 특히, 푸마르산계 공정은 하이포포스파이트와 푸마르산 원료 물질을 더욱 효과적으로 원하는 포스핀산으로 전환시킴으로써 조성물중의 비스 부가물의 양을 증가시키고 부산물의 양을 감소시키는 간단한 방법을 제공한다.
- [0047] 말레산 공정에서 유사한 결과를 얻기 위해서는 적절한 형태의 말레산(예: 말레산 무수물)이 반응 도중에 개시제와 동시에 첨가되어야만 한다. 이러한 조건은 대용량으로 수행되는 경우에는 바람직하지 못하는데, 이는 이들이 반응기에 고체 반응물을 공급하기 위한 특수한 장비의 사용, 화학 반응물에 작업자의 노출을 증가시키는 고체 반응물의 연장된 수동 첨가, 또는 바람직하지 못한 수준으로 생성물을 회석시키는 비교적 다량의 단량체 용액의 반응기에의 첨가를 필요로하기 때문이다. 또한, 말레산계 공정은 여전히 필수적으로 모든 하이포포스파이트와 단량체(말레산 또는 푸마르산) 반응물을 원하는 유기인 생성물로 효율적으로 전환시키지 못한다.
- [0048] 하이포포스파이트의 완전한 전환은 중요한데, 이는 완전한 전환이 원하는 생성물의 수율을 극대화시키고, 비교적 값비싼 하이포포스파이트 및 이의 산화 생성물(무기 포스파이트 및 포스페이트)(이들은 바람직한 생성물이 수계에서 부식을 억제하기 위해 사용되는 경우 스케일 형성에 기여할 수 있다)로 이루어진 부산물의 양을 최소화시키기 때문이다.
- [0049] 단량체의 완전한 전환(말레산 또는 푸마르산)은 경제적 고려사항(수율 극대화)과 물리적으로 불안정한 생성물을 제공하는 생성물 혼합물로부터 침전되는 미반응 단량체에 대한 성향때문에 중요하다. 따라서, 본 발명의 푸마르산계 공정은 종래 기술된 공정보다 더욱 효율적이고 효과적인 방법으로 최적의 부식 억제 성능을 가진 포스포노석신산 생성물 혼합물을 제공한다.
- [0050] 대체로 푸마르산계 공정은 푸마르산이 말레산 대신 사용되는 것을 제외하고는 말레산계 공정과 매우 유사하다. 바람직하게는, 푸마르산은 말레산의 이성체 현상에 의해 생성된다. 더욱 바람직하게는, 푸마르산은 수용액에서 말레산 무수물을 가수분해시켜 말레산의 수용액을 제조한 다음, 말레산을 적절한 촉매 또는 열을 사용하여 이성체화시켜 푸마르산의 수용액을 형성함으로써 제조한다.
- [0051] 이성체화는 높은 온도에서만 열적으로 수행될 수 있어서, 촉매는 비교적 온화한 조건하에서 반응을 진행시키기 위해 보통 사용된다. 변환에 적절한 촉매는 티오우레아 및 산화제와 각종 브롬화합물의 혼합물을 포함한다. 바람직한 촉매는 브로마이드염과 퍼셀페이트염의 혼합물이다(미국특허 제3,389,173호, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2138-2143, *Chem. Eng. Process.*, 30(1991), 15-20). 바람직하게는, 나트륨 브로마이드와 암모늄 퍼셀페이트의 혼합물이 수성 매질에서 이러한 변환을 수행하기 위해 사용된다.
- [0052] 이어서, 푸마르산 수용액은 앞서 기술한 바와 같이 하이포포스파이트와 라디칼 개시제를 푸마르산 용액에 첨가함으로써 본 발명의 포스핀산계 부식 억제제로 전환된다. 이 반응 혼합물에서 하이포포스파이트에 대한 푸마르산의 바람직한 비는 약 1.75 내지 3 이상이다. 바람직하게는, 반응 혼합물을 약 60°C에서 가열하는 동안 개시제를 수시간에 걸쳐 첨가한다. 이어서, 하이포포스파이트가 거의 완전히 유기인 생성물로 전환될 때까지 반응을 진행시킨다.
- [0053] 본 발명의 바람직한 공정의 이점은 이것이 더욱 값비싼 푸마르산 대신 원료 물질로서 값싼 말레산 무수물을 사용하기 때문에 더욱 경제적이라는 점이다.
- [0054] 푸마르산 공정의 추가의 이점은 생성물중의 잔류 무기 인의 총량이 전형적으로 인의 총량을 기준으로 3몰% 미만

이라는 점이다.

- [0055] 따라서, 본 발명의 추가의 양태로, 본 발명은
- [0056] i) 하이포포스파이트를 물 중의 푸마르산의 슬러리 또는 용액에 가하여 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및
- [0057] ii) 상기 반응 혼합물에 유리 라디칼 개시제를 도입함으로써 반응을 수행하는 단계를 포함하는, 모노, 비스 및 올리고머성 포스포노석신산 부가물을 포함하는 조성물의 제조방법에 관한 것이다.
- [0058] 한 바람직한 양태에서, 반응 혼합물은 수성 말레산 슬러리를 수성 푸마르산 슬러리로 전환시킴으로써 제조된다.
- [0059] 추가의 바람직한 양태에서, 반응 혼합물은 고형물 농도가 약 35 내지 50중량%이다.
- [0060] 추가의 바람직한 양태에서, 반응 혼합물은 염기로 중화된다.
- [0061] 추가의 바람직한 양태에서, 반응 혼합물중의 푸마르산 대 하이포포스파이트의 몰비는 약 1.75 내지 3 이상이다.
- [0062] 추가의 바람직한 양태에서, 하이포포스파이트는 하이포인산 또는 하이포인산의 염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0063] 추가의 바람직한 양태에서, 반응 혼합물은 가열된다.
- [0064] 추가의 바람직한 양태에서, 유리 라디칼 개시제는 수시간에 걸쳐 반응 혼합물에 천천히 도입된다.
- [0065] 추가의 양태로, 본 발명은
- [0066] i) 하이포포스파이트를 물 중의 푸마르산의 슬러리 또는 용액에 가하여 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및
- [0067] ii) 상기 반응 혼합물에 유리 라디칼 개시제를 도입함으로써 반응을 수행하는 단계에 의해 제조되는, 모노, 비스 및 올리고머성 포스포노석신산 부가물을 포함하는 수성 조성물에 관한 것이다.
- [0068] 상기 기술한 내용은 이하의 실시예를 참고하여 더욱 잘 이해되나, 이들은 본 발명을 설명할 목적으로 제시되는 것이지 본 발명의 범위를 제한하려는 의도는 아니다.

실시예

- [0069] 실시예 1
- [0070] 하이포포스파이트에 대한 푸마르산의 몰비 2.1/1을 이 실시예에서 사용한다. 기계적 교반기, 콘텐서, 질소 유입구 및 가열기가 장착된 1리터 수지 플라스크중에 있는 물 104.4부에 분쇄된 말레산 무수물 бриquette) 75.9부를 첨가한다. 이 무수물을 40℃에서 가수분해시켜 말레산 용액을 형성한다. 이어서, 반응물을 60℃로 가열하고, 브롬화나트륨 용액(0.20부의 물에 용해된 0.16부)을 첨가한 다음, 암모늄 퍼셀레이트 용액(1.49부의 물에 용해된 0.43부)을 즉시 첨가한다. 60분내에, 발열 반응이 일어나서, 말레산 용액을 양성자 NMR에 의해 확인하였을 때, 푸마르산 49.2중량%의 수중 슬러리 183.6부로 전환시킨다.
- [0071] 나트륨 하이포포스파이트 1수화물(38.9부)를 기계적 교반기, 콘텐서, 질소 유입구 및 가열기가 장착된 1리터 수지 플라스크중에 담긴 푸마르산 49.2중량%의 수중 슬러리 182.6부에 첨가한다. 이어서 암모늄 퍼셀레이트 용액(36.9부의 물에 용해된 10.9g)을 5시간에 걸쳐 첨가하는데, 이 때 반응 온도를 질소 분위기하에서 60℃로 유지시킨다. 반응 용액을 추가 1 내지 5시간동안 가열한 다음, 외부 냉각하에 50% 수산화나트륨 수용액 96.2부를 사용해 pH를 6으로 조절한다. 마지막으로 물 18부를 첨가한다. 하기의 표에 기술된 하이포포스파이트/푸마르산염 부가물의 염으로 이루어진 생성물은 인 NMR 분석에 의해 측정하였을 때 다음과 같은 성분 몰 분포를 나타낸다. 첫번째 데이터 세트는 상기 기술된 방법에 따라 400 내지 600g 규모로 4회의 반응을 수행하였을 때의 평균값을 나타낸다. 두번째 데이터 세트는 126g의 규모로 푸마르산과 물을 혼합함으로써 푸마르산 슬러리를 제조하는 것을 제외하곤 상기 기술된 방법에 따라 수행된 반응을 나타낸다.

[0072]	성분	몰%
[0073]	포스포니코비스(석신산) 염 (구조 II)	48, 45
[0074]	포스포니코석신산 염(구조 I)	17, 24

[0075]	포스포노석신산 염	8, 4
[0076]	포스피니코석신산 올리고머 염 (구조 III)	27, 27
[0077]	하이포포스파이트, 포스파이트 및 포스페이트 염	<1, <1

[0078] 실시예 2

[0079] 하이포포스파이트에 대한 푸마르산의 몰비 2.5/1를 이 실시예에서 사용한다. 반응 조건은 실시예 1에 기술된 것과 같다. 하기 표에 기술된 하이포포스파이트/푸마르산염 부가물의 염으로 이루어진 생성물은 인 NMR 분석으로 측정하였을 때 다음과 같은 성분 몰 분포를 나타낸다.

[0080]	성분	몰%
[0081]	포스피니코비스(석신산) 염 (구조 II)	49
[0082]	포스피니코석신산 염(구조 I)	7
[0083]	포스포노석신산 염	3
[0084]	포스피니코석신산 올리고머 염 (구조 III)	38
[0085]	하이포포스파이트, 포스파이트 및 포스페이트 염	<1

[0086] 실시예 3

[0087] 본 실시예는 비교예로서, 실시예 2와 동일한 2.5/1의 몰비로 푸마르산 대신 말레산을 사용한다. 이는 푸마르산으로 수득한 결과가 예기치 못한 것임을 증명한다. 첫번째 데이터 세트는 상기에 기술된 일반적인 방법에 따라 실험실에서 수득한 결과이고, 두번째 데이터 세트는 푸마르산에 대해 동일한 몰비의 말레산을 사용하여 공장에서 수행해 수득한 결과이다.

[0088] 실시예 1에 기술된 일반적인 반응 조건이 반복되나, 푸마르산을 동일한 몰 농도로 말레산으로 대체하였다. 하기의 표에 기술된 하이포포스파이트/말레에이트 부가물의 염으로 이루어진 생성물은 인 NMR 분석에 의해 측정하였을 때 다음과 같은 성분 몰 분포를 나타낸다.

[0089]	성분	몰%
[0090]	포스피니코비스(석신산) 염 (구조 II)	22, 17
[0091]	포스피니코석신산 염(구조 I)	24, 22
[0092]	포스포노석신산 염	2, 12
[0093]	포스피니코석신산 올리고머 염 (구조 III)	43, 35
[0094]	하이포포스파이트, 포스파이트 및 포스페이트 염	5, 8

[0095] 실시예 4

[0096] 본 실시예는 하이포포스파이트에 대한 푸마르산의 몰비를 1.75/1로 낮게 사용한다. 이는 비스 생성물의 수율이 30%를 넘지 못하며 바람직하지 않은 무기 인을 높은 수준으로 갖는다. 실시예 1에 기술된 반응 조건을 반복하였으며, 단 하이포포스파이트에 대한 푸마르산의 몰비가 1.75/1이 되도록 다량의 하이포포스파이트를 사용한다. 하기 표에 기술된 하이포포스파이트/푸마르산염 부가물의 염으로 이루어진 생성물은 인 NMR 분석으로 측정하였을 때 다음과 같은 성분 몰 분포를 나타낸다.

[0097]	성분	몰%
--------	----	----

[0098]	포스피니코비스(석신산) 염 (구조 II)	30
[0099]	포스피니코석신산 염(구조 I)	35
[0100]	포스포노석신산 염	8
[0101]	포스피니코석신산 올리고머 염 (구조 III)	22
[0102]	하이포포스파이트, 포스파이트 및 포스페이트 염	6

[0103] 실시예 5

[0104] 본 실시예는 사실상 중화된 푸마르산나트륨 슬러리를 2.1/1의 비로 사용하여 이 공정이 푸마르산 염의 사용에 의해 넓은 pH 범위에 걸쳐서도 효과적임을 입증한다. 이 경우, 약 80%의 푸마르산 카복실산이 카복실산나트륨의 형태로 전환되었고, pH는 약 1에서 약 6으로 상승되었다.

[0105] 나트륨 하이포포스파이트 1수화물(13.0g)을 기계적 교반기, 콘텐서, 질소 유입구 및 가열기가 장착된 250ml 수지 플라스크에 담긴 푸마르산 49.1중량%의 수중 슬러리 61.0g에 첨가한다. 그 다음, 50% 수산화나트륨 수용액 32.1g을 혼합 및 냉각하면서 첨가한다. 암모늄 퍼셀페이트 용액(6.0g의 물에 용해된 3.6g)을 5시간에 걸쳐 첨가하는데, 이 때 반응 온도를 질소 분위기하에서 60℃로 유지시킨다. 반응 용액을 추가 1 내지 5시간동안 가열한 다음, 물 6g을 첨가한다. 하기 표에 기술된 하이포포스파이트/푸마르산염 부가물의 염으로 이루어진 생성물은 인 NMR 분석으로 측정하였을 때 다음과 같은 성분 몰 분포를 나타낸다.

[0106]	성분	몰%
[0107]	포스피니코비스(석신산) 염 (구조 II)	46
[0108]	포스피니코석신산 염(구조 I)	18
[0109]	포스포노석신산 염	8
[0110]	포스피니코석신산 올리고머 염 (구조 III)	26
[0111]	하이포포스파이트, 포스파이트 및 포스페이트 염	<1

[0112] 실시예 6

[0113] 단계 1: 모노나트륨 포스피노코비스(디메틸 석시네이트)

[0114] 본 실시예는 하이포포스파이트에 대한 디메틸 말레에이트의 몰비를 2.1/1로 사용한다. 나트륨 하이포포스파이트 7.325부를 자기 교반기, 콘텐서, 질소 유입구, 가열기 및 적가 깔때기가 장착된 수지 플라스크에 물 6.25부 및 에탄올 12.5부를 첨가한다. 이 용액을 80℃로 가열한다. 디메틸 말레에이트 20.75부, 벤조일 퍼옥사이드(70% 용액) 0.86부 및 에탄올 25부로 이루어진 용액을 4.75시간에 걸쳐 반응 플라스크에 적가한다. 반응 혼합물을 추가 15분동안 가열한 다음 냉각시킨다. 용매를 감압하에서 회전 증발에 의해 제거한다.

[0115] 단계 2: 나트륨 포스피노코비스(석시네이트)

[0116] 모노나트륨 포스피노코비스(디메틸 석시네이트) 34.5부를 자기 교반기, 콘텐서 및 가열기가 장착된 반응 플라스크 중의 물 20부 및 50% 수산화나트륨 수용액 55.4부에 첨가한다. 반응물을 100℃로 가열하고 2시간동안 이 온도에서 유지시킨다. 생성물을 물 20부로 희석시킨 다음, 염산 40.4부로 pH가 약 6이 되도록 중화시킨다.

[0117] 하기 표에 기술된 하이포포스파이트/말레에이트 부가물의 염으로 이루어진 생성물은 인 NMR 분석으로 측정하였을 때 다음과 같은 성분 몰 분포를 나타냈다.

[0118]	성분	몰%
[0119]	포스피니코비스(석신산) 염 (구조 II)	88

- [0120] 포스피니코석신산 염(구조 I) 9
- [0121] 포스포노석신산 염 1
- [0122] 하이포포스파이트, 포스파이트 및 포스페이트 염 2
- [0123] 실시예 7
- [0124] 표 1 내지 3의 부식속도를 측정하기 위한 전기화학 시험
- [0125] 마이크로스탑 스탱-오프(MICROSTOP STOP-OFF™) 래커(피라미드 플라스틱 인코포레이티드사(Pyramid Plastic Inc.) 제품)로 썰링되고 파인 회전기(Pine rotator)에 설치된 미리 폴리싱된 탄소강(연강, C1010 또는 C1008) 실린더형 튜브(길이=0.5 인치, 외경=0.5인치, 면적=5cm²)을 작동 전극으로 사용한다. 이 전극을 600grit SiC 샌드페이퍼로 폴리싱하고, 아세톤 및 탈이온수로 세척한 다음, 래커를 가하기 전에 한장의 깨끗한 김와이프스(Kimwipes™)로 건조시킨다. 이어서, 전극을 공기중에 ~15분 동안 방치시켜 도료가 스며들기 전에 건조되도록 한다. 카운터 전극은 두개의 고밀도 흑연봉이다. 포화된 칼로멜 전극 또는 Ag/AgCl 전극을 기준전극으로 사용한다. 용액 저항 강하(Solution Ohmic drop)은 작동 전극 표면으로부터 약 1 내지 2mm에 작은 러긴 모세관 구멍(Luggin capillary opening)을 놓음으로써 최소화시킨다. A.C. 임피던스 실험은 낮은 부식속도 조건하에서의 저항 강하(예: $R_p > 3000 \text{ ohm cm}^2$ 또는 $< 7-9 \text{ mpy}$)가 통상적으로 측정된 총 분극 저항(R_p)에 10% 이하로 기여함을 나타낸다.
- [0126] 700ml(표 3의 경우, 10.8리터) 용액을 함유하는 시험 셀들을 시험에서 사용한다. 시험 용액을 탈이온수, 분석 등급의 화학물질 및 본 발명에 따라 합성된 화학 물질로부터 제조한다. 용액을 에어레이션시키고 열적 및 화학적으로 정류-상태에 도달하게 한 다음(보통 ~0.5시간), 작동 전극을 침지시킨다. 셀의 모든 개구부를 고무 플러그 또는 사란 랩(Saran Wrap™)으로 덮어 증발에 따른 용액 손실을 최소화한다. 증발에 따른 용액 손실은 통상 24시간내에 10% 미만이다. 벤치-탑 부식 시험은 달리 지시되지 않는 한, $38 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 또는 $48.9 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 에서 수행한다. pH 조절기는 묽은 H₂SO₄ 또는 CO₂ 가스(CO₂는 표 3에 열거된 시험에서만 사용된다)를 공급함으로써 시험 용액의 pH를 조절한다. 또한, 시험 용액을 시험중에 공기로 퍼징함으로써 에어레이션시킨다.
- [0127] 갠리 정전위(Gamry potentiostat) 및 갠리 부식 소프트웨어를 사용하여 전기화학적 측정을 수행한다. 16시간 이상 침지시킨 후, 작동 전극상에 작은 과전위($\pm 15\text{mV}$ versus E_{corr})를 부과하고 정류상태 조건하에서 생성되는 전류를 측정함으로써 전극의 분극 저항을 결정한다. 분극 저항을 측정한 직후에 유사 정류상태 변전위(potentiodynamic) 캐소드 및 애노드 스캔(예: 0.5 mV/sec)을 수행한다. 이들 측정은 부식 전위에서 개시되고 캐소드 또는 애노드 방향으로 200mV 이하로 분극된다. 캐소드 브랜치가 먼저 기록된다. 애노드 스캔은 캐소드 스캔 완료후 ~0.5시간에 수행된다. 표면의 평균적인(또는 전반적인) 부식 속도는 선형 로그(i) 대 부식 전위에 대한 분극 곡선의 전위 영역의 애노드 브랜치 또는 캐소드 브랜치를 외삽함으로써 측정하거나, 스텐-게리 등식(Stern-Geary equation)을 사용하여 분극 저항으로부터 측정한다. 수회의 유사 정류상태 변전위 스캔 측정의 평균치와 이전의 경험으로부터 측정된 애노드 및 캐소드 분극 곡선 모두에 대해 200mV 의 타펠 기울기를 사용하여 측정된 분극 저항으로부터 전반적인 부식 속도를 계산한다. 표 1 내지 3에 나타난 부식 속도는 분극 저항 속도, 애노드 타펠 및 캐소드 타펠 외삽 속도의 평균으로서 계산된다.
- [0128] 몇몇 경우에는(즉, 표 3의 결과 및 표 1에서 100°F 에서의 결과), 탄소강 전극을 시험 온도에서 2 내지 20시간 동안 0.5중량%의 벤조에이트나트륨 용액에서 프리패시베이션한 다음, 시험 셀에 침지시킨다. 비교가능한 시험 조건하에 여기에 기술된 다른 샘플 제조방법으로부터 수득한 부식 속도와 어떠한 현저한 차이도 인식되지 않는다(예: 부식 속도 차이는 서로 20 내지 30% 미만이다).
- [0129] 모든 용액은 분석 등급 화학물질, 상업적으로 입수가 가능한 제품 또는 본 발명에 기술된 방법에 따라 합성된 화합물을 사용해 제조한다.

표 1a

부식 억제제 스크리닝 테스트 결과
-경수

360ppm CaCl₂, 200ppm MgSO₄, 100ppm NaHCO₃,
pH=8.4, 120 °F, 160rpm; 16 시간검지

화합물 산 형태 또는 정해진
형태에서 MS전면 부식 속도
활성물질로서의 용량 (mpy)

블랭크	없음	43.50
오르토포스페이트	15ppm as PO ₄	17.35
파이로포스페이트	30ppm as PO ₄	11.99

[0130]

표 1b

HPA	15ppm	2.13	3회 시험의 평균
	30 ppm	2.47	
PCAM	15ppm	15.43	6회 시험의 평균
PCAM	20ppm	6.26	
PCAM	30ppm	23.68	
PCAM	40ppm	15.28	
실시예1	15ppm	2.78	2회 시험의 평균
실시예1	20ppm	2.16	
실시예1	30ppm	0.97	
실시예1	40ppm	2.17	
HEDP	15ppm	13.05	
HEDP	30ppm	8.09	
AMP	15ppm	9.25	
AMP	30ppm	16.11	
PBTC	15ppm	6.17	
PBTC	30ppm	10.49	
폴리 아크릴 레이트 (MW=2000)	15ppm	11.84	
폴리 아크릴 레이트 (MW=2000)	30ppm	34.49	
몰리브덴산염	15ppm as MoO ₄	19.89	
바나듐산염	15ppm as VO ₃	17.43	
아질산염	30ppm as NO ₂	9.38	
Zn ²⁺	5ppm as Zn	37.24	
글루코네이트	30ppm	5.69	
포스포노석신산	15ppm	6.80	

100° F에서 놀라운 결과가 얻어진다

블랭크	없음	21.5	2회 시험의 평균
-----	----	------	--------------

[0131]

표 1c

실시예1	40PPM	0.98	2회 실험의 평균
실시예1+ 폴리머1	40PPM 실시예1+ 10PPM 폴리머1	0.92	3회 실험의 평균
PCAM+ 폴리머1	40PPM PCAM+ 10PPM 폴리머1	19.50	3회 실험의 평균

각주: HPA= 2-하이드록시-포스포아세트산

PCAM= 포스포카복실산 혼합물, $H-[CH(COOH)CH(COOH)]_n-PO_3H_2$
여기서 $n < 5$ 및 $n_{mean} = 1.4$

HEDP= 1-하이드록시에틸리덴-1, 1-디포스포산

AMP= 아미노 트리(메틸렌 포스포산)

PBTC= 2-포스포노-부탄-1, 2, 4-트리카복실산

폴리머1= 아크릴산(50-60몰%)/아크릴아미드(20-36몰%)/아미노메탄
설포네이트(14-20%) 3원공중합체

[0132]

[0133]

표 1의 결과는 본 발명(즉, 실시예 1)의 화합물들이 PCAM 보다 훨씬 효과적인 연강 부식 억제제임을 나타낸다. 또한 실시예 1의 화합물은 MoO_4^{2-} , VO_3^{3-} , 아질산염, HEDP, PBTC, AMP, 폴리아크릴레이트, 포스포노석신산, o- PO_4 , p- PO_4 및 글루코네이트보다도 더욱 효과적이다. 이는 HPA 만큼 효과적이다. 포스페이트 분산제 중합체(중합체 1, 스케일 형성을 방지하기 위해 냉각수 시스템에 흔히 사용됨)가 존재하는 경우에도, 실시예 1의 화합물은 PCAM 보다 여전히 더욱 효과적인 연강 부식 억제제이다.

부식 억제제 스크리닝 테스트 결과: 조성 변화의 영향

처리제 ID	처리제 조성(P ³¹ NMR 결과에 기초함)				MS전면 부식 속도 (mpy)		주
	모노 부가물 (%)	비스부가물 (%)	올리고머 (%)	Ing P (%)	15ppm 처리	30ppm 처리	
A	34	17	35	8	11.9	17.7	
B	66	15	0	18	11.8	3.16	
C	65	15	0	20	5.72	5.78	
D (실시에 1)	15	49	28	<1	2.78	0.97	
E	19	45	29	1	2.16	2.17	
F	0	43	27	0	(20ppm) 2.69	(40ppm) N/A	3% 미확인
G	0	0	60	3	21.1	9.2	6% 미확인
H	9	0	56	4	6.9	12.2	18% 미확인
PSA	0	0	0	0	6.8	27.1	
PCAM	0	0	0	0	15.4	23.6	
	0	0	0	0	43.5		

경수: 360ppm CaCl₂, 200ppm MgSO₄, 100ppm NaHCO₃, (모두 CaCo 3로써), pH=8.4, 120F, 160rpm, 16시간 침지

표 3

부식 억제제 스크리닝 테스트 결과: 조성 변화의 영향

조건: 억제제가 없는 블랭크 테스트를 제외하고는, 총 40ppm의 억제제 농도
 ClO08 전극, 360ppm CaCl₂, 200ppm MgSO₄, 100ppm NaHCO₃, (모두 CaCo₃로서),
 pH=8.4, 100F, 160rpm, 24 - 72 시간 침지

처리제	처리제 조성(³¹ P NMR 결과에 기초함)					MS 전면 부식 속도	
	모노 부가물 (%)	비스 부가물 (%)	올리고머 (%)	Ing P (%)	PSA (%)	MS 전면 부식 속도 (mpy)	
I	25	36	31	1.2	7	0.98	
J	15.9	42	34.6	0.8	6.7	1.82	
D (실시예1)	15	49	28	<1	7	1.36	
50% D + 50% K	12	68.7	14	1.3	4	2.70	
25% D + 75% K	10.5	78.6	7	1.2	2.5	1.83	
K	9	88.4	0	1.6	1	7.67	
블랭크	0	0	0	0	0	21.5	

[0135]

[0136]

표 2 및 표 3의 데이터는 (1) 모노, 비스 및 올리고머 부가물을 다양한 퍼센트로 포함하는 포스포노석신산 부가물의 혼합물이 효과적인 연강 부식 억제제이고; (2) 가장 우수한 부식 억제 활성은 비스 부가물이 ~17% 이상 88% 미만인 경우에 수득됨을 나타낸다.

[0137]

본 발명의 원리가 몇개의 구체예와 관련하여 기술되었지만, 이러한 구체예는 단지 예일 뿐이지 본 발명을 제한하는 것이 아님을 분명히 이해해야 한다.