

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4859158号  
(P4859158)

(45) 発行日 平成24年1月25日(2012.1.25)

(24) 登録日 平成23年11月11日(2011.11.11)

(51) Int.Cl.	F I
<b>CO2F 5/14 (2006.01)</b>	CO2F 5/14 B
<b>CO2F 5/00 (2006.01)</b>	CO2F 5/00 610F
<b>CO2F 5/10 (2006.01)</b>	CO2F 5/00 620B
<b>C23F 11/00 (2006.01)</b>	CO2F 5/00 620C
<b>CO8K 5/5317 (2006.01)</b>	CO2F 5/10 620C
請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2001-197595 (P2001-197595)  
 (22) 出願日 平成13年6月29日(2001.6.29)  
 (65) 公開番号 特開2003-10886 (P2003-10886A)  
 (43) 公開日 平成15年1月14日(2003.1.14)  
 審査請求日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(73) 特許権者 000234166  
 伯東株式会社  
 東京都新宿区新宿1丁目1番13号  
 (72) 発明者 伊藤 賢一  
 三重県四日市市別名六丁目6番9号 伯東  
 株式会社 四日市研究所内  
 (72) 発明者 藤後 直子  
 三重県四日市市別名六丁目6番9号 伯東  
 株式会社 四日市研究所内

審査官 三崎 仁

(56) 参考文献 特開昭63-258697 (JP, A)  
 国際公開第2000/044677 (WO, A1)

最終頁に続く

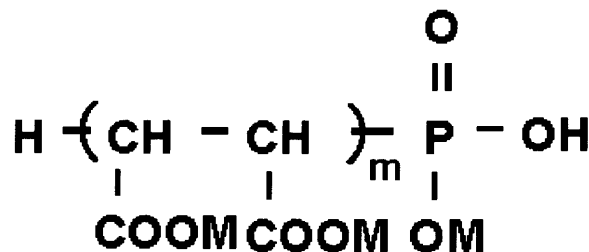
(54) 【発明の名称】 水処理組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式〔ここでMは水素、アルカリ金属を表わし、mは1~10の整数である〕で示されるホスホン化マレイン酸類と、(B)モノエチレン性不飽和カルボン酸とモノエチレン性不飽和スルホン酸を含む共重合体を有効成分とし、且つ、重金属を含有しないことを特徴とする、水と接する金属材料表面の腐食とスケール付着を防止する水処理組成物。

【化1】



【請求項2】

モノエチレン性不飽和カルボン酸が、アクリル酸、メタアクリル酸から選択される1種以上であることを特徴とする請求項1記載の水処理組成物。

【請求項3】

モノエチレン性不飽和スルホン酸が、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、2-メタアクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-メタロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-メタロキシ-1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸から選択される1種以上であることを特徴とする請求項1記載の水処理組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、冷却水系、温水系、ボイラ水系、洗浄水、水性の金属加工油剤、集塵水系等の水系において水と接する金属材料表面の腐食とスケール付着を効果的に防止することができる水処理組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

冷却水系、温水系、ボイラ水系、洗浄水、水性の金属加工油剤、集塵水系等の水系においては、水と接する金属材料は腐食が発生しやすい環境にある。そこで腐食防止剤としてクロム酸塩、亜鉛塩、モリブデン酸塩等の重金属が使用されていたが、水の一部が系外へ排出されたとき周辺環境に重金属汚染となる問題が指摘された。このような周辺環境汚染の原因となる可能性のある化合物は、その使用が厳しく制限される傾向にある。

20

【0003】

このような観点から、重金属を含まない化合物として、カルボン酸を含む重合体を用い、水中のカルシウム、マグネシウムと反応し鉄表面にスケール性の皮膜を生成させ防食性を持たせる方法が提案されたが、炭酸カルシウム、珪酸マグネシウム、ポリカルボン酸カルシウム塩等がスケールとなって障害になることがある。

【0004】

例えば、炭酸カルシウムのスケール指数であるリツナー指数が5.5以下になると、炭酸カルシウムが保護皮膜として作用するために軟鋼の腐食速度が低下するが、炭酸カルシウムがスケールとなる傾向が増大するので、スケール防止剤としてポリマレイン酸を使用する方法〔キミア(Chimia)、34巻、1号、32頁(1980)〕、その他マレイン酸重合体を使用する方法〔特公昭53-20475号公報〕、モノエチレン性不飽和カルボン酸とモノエチレン性不飽和スルホン酸の共重合体を使用する方法〔特開昭50-86489号公報〕などカルボン酸基を有する重合体を使用する方法が数多く提案されているが、腐食防止効果は十分でなかった。

30

【0005】

しかし、これまでは対象とする水のpHを高めに設定し、炭酸カルシウムを保護皮膜として作用させて腐食速度が低下することを前提に、スケール成分の分散などスケール防止を中心に進められてきた。

40

【0006】

このようにして腐食はかなり抑えられるが、保護皮膜としての炭酸カルシウム皮膜は、緻密さにおいて完璧でなく、腐食もある程度進行しているのが実情である。そこで腐食防止効果を改善した化合物としてホスホン化マレイン酸類を使用する方法〔特開平10-72476号公報〕が提案されている。しかしながらホスホン化マレイン酸類は、水中のカルシウムイオンと反応してホスホン化マレイン酸類のカルシウム塩として沈澱しやすいという問題点があった。

【0007】

本発明が目的とする冷却水系、温水系、ボイラ水系、洗浄水、水性の金属加工油剤、集塵水系等の水系では、スケール防止とともに腐食防止も重要であり、これまでの優れたスケ

50

ール防止に加え、さらに腐食防止も一段上のものが望まれるようになってきた。すなわち、これまでのスケール防止に着目した開発の進め方から、スケールと腐食の両方に着目してそれらをバランスよく防止するように進めることが必要になってきたのである。

【0008】

そこで、周辺環境への影響を考慮して、重金属を含有せず、かつスケール分散性に優れた腐食防止剤が望まれるのである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、重金属等の環境汚染物質を含有せず、かつ防食効果とスケール防止効果の優れた水系におけるスケール防止ならびに腐食防止に効果のある水処理組成物を提供することにある。

【0010】

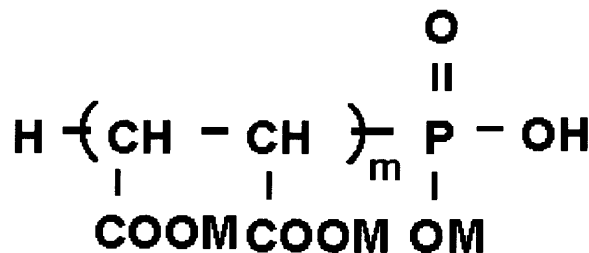
【発明が解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するべくポリマー合成技術と腐食防止ならびにスケール防止評価技術を駆使して鋭意研究した結果、ホスホン化マレイン酸類に特定の共重合体を併用することにより、顕著なスケール防止効果、顕著な腐食防止効果を発揮することを見出し、本発明に到達した。

【0011】

すなわち請求項1に係る発明は、水と接する金属材料表面の腐食とスケール付着を防止する水処理組成物であり、(A)下記一般式〔ここでMは水素、アルカリ金属を表わし、mは1～10の整数である〕で示されるホスホン化マレイン酸類と、(B)モノエチレン性不飽和カルボン酸とモノエチレン性不飽和スルホン酸を含む共重合体を有効成分とし、且つ、重金属を含有しないことを特徴としている。

【化2】



【0012】

請求項2に係る発明は請求項1記載の水処理組成物であり、モノエチレン性不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタアクリル酸から選択される1種以上であることを特徴としている。

【0013】

請求項3に係る発明は請求項1記載の水処理組成物であり、モノエチレン性不飽和スルホン酸は、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、2-メタアクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-メタロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-メタロキシ-1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸から選択される1種以上であることを特徴としている。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の一つの成分はホスホン化マレイン酸類であり、その製造方法は、本発明で限定するものではないが、例えばマレイン酸、マレイン酸塩、無水マレイン酸から選択される1

10

20

30

40

50

種以上〔以下「マレイン酸類」と記す〕と亜リン酸及び/又は亜リン酸塩〔以下「亜リン酸酸類」と記す〕を中性～アルカリ性の水性溶媒中で遊離ラジカル開始剤の存在下で反応させて製造することができる〔特開平4-334392号公報〕。このとき、マレイン酸類と亜リン酸類の反応モル比は通常は1:1～10:1の範囲であるが、好ましくは1:1～3:1の範囲である。

**【0015】**

このとき、マレイン酸類の一部をマレイン酸類、亜リン酸酸類と共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体で置換してもよく、好ましい共重合成分としてアクリル酸が挙げられる。また、ホスホン化マレイン酸類は、オルブライト・アンド・ウイルソン社から「BriCorr 288」の商品名で市販されており、本発明に用いることもできる。

10

**【0016】**

本発明のもう一方の成分はモノエチレン性不飽和カルボン酸とモノエチレン性不飽和スルホン酸を含む共重合体〔以下単に「共重合体」と記す〕である。このとき、モノエチレン性不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタアクリル酸から選択される1種以上を含むことが好ましく、モノエチレン性不飽和スルホン酸は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタアクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-メタロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-メタロキシ-1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸から選択される1種以上を含むことが好ましい。

**【0017】**

共重合体は、モノエチレン性不飽和カルボン酸とモノエチレン性不飽和スルホン酸のそれぞれを含む単量体溶液を、重合開始触媒の存在下で加熱して製造することができる。このとき、モノエチレン性不飽和カルボン酸ならびにモノエチレン性不飽和スルホン酸と共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体を1種以上をさらに含んだ共重合体であってもよい。共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体の例として、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸等のモノエチレン性不飽和カルボン酸およびその水溶性塩、スチレンスルホン酸、スルホアルキル(メタ)アクリレートエステル類、スルホアルキル(メタ)アリルエーテル類、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸等のモノエチレン性不飽和スルホン酸類およびその水溶性塩、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸等のモノエチレン性不飽和ホスホン酸類およびその水溶性塩、(メタ)アクリルアミド、アルキル(メタ)アクリレートエステル類、アルキル(メタ)アリルエーテル類、ヒドロキシ置換アルキル(メタ)アクリレートエステル類、ヒドロキシ置換アルキル(メタ)アリルエーテル類、(メタ)アリルアルコール等の非イオン性のモノエチレン性不飽和単量体等が挙げられる。

20

30

**【0018】**

モノエチレン性不飽和カルボン酸とモノエチレン性不飽和スルホン酸の組成比は、好ましくは90:10～30:70(重量比)、より好ましくは70:30～40:60(重量比)である。この組成比範囲は、腐食防止効果の観点から選ばれたものであり、この範囲の外でもそれなりの効果はあるが、充分大きくないことがある。

**【0019】**

共重合体の重量平均分子量は、2,000～50,000、好ましくは3,000～20,000未満である。この分子量の好適範囲は、スケール防止と腐食防止効果の観点から選ばれたものである。重量平均分子量は、例えばゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーの手法により分子量既知のポリエチレングリコールを標準物質として測定され、市販の分子量計算用コンピュータソフトウェアを用いて計算して求めることができる。

40

**【0020】**

本発明の水処理組成物の作用メカニズムは必ずしも明確でないが、共重合体の分散作用によって、ホスホン化マレイン酸類がカルシウム塩や鉄塩として沈殿するのが抑えられ、水中や金属表面においてホスホン化マレイン酸類濃度が高く維持され、スケール防止と腐食防止に有効に寄与するためと推定される。

50

## 【 0 0 2 1 】

ホスホン化マレイン酸類の水系への添加量は、対象とする水系の条件、特に水質、温度などにより異なるが、一般的にはその有効成分濃度として1～5，000mg/L、より好ましくは5～100ppmの範囲である。

## 【 0 0 2 2 】

共重合体の水系への添加量は、対象とする水系の条件、特に水質、温度などにより異なるが、一般的にはその有効成分濃度として1～5，000mg/L、より好ましくは5～100ppmの範囲である。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の水処理組成物を適用する水質は、pHが6以上、好ましくはpHが8～10の水である。腐食防止の観点からはpH、Ca硬度、Mアルカリ度ならびにシリカ濃度が高いスケール性水質で適用した方が好ましい。本発明の組成物は炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸マグネシウム、シリカ等の各種スケールに対する析出防止や付着防止効果も有するため、スケール性の厳しい水質へも適用できる。

10

## 【 0 0 2 4 】

対象とする水系設備の一部に銅、あるいは銅合金が存在する場合には、上記の成分にアゾール化合物を併用することが好ましい。アゾール化合物の例としてトリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール、置換ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール等が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

水中にオルトリン酸が含まれている場合があるが、本発明の共重合体はオルトリン酸がカルシウム塩や亜鉛塩や鉄塩として沈殿するのを防止することができ、さらにオルトリン酸と本発明の組成物は腐食防止に対して相乗効果的作用を示すため好適である。本発明の組成物とともにオルトリン酸や重合リン酸を混合ないし別個に添加しても同じ効果を得ることができる。

20

## 【 0 0 2 6 】

本発明の水処理組成物は、上記以外の腐食防止剤やスケール防止剤を併用して添加することがある。その他の腐食防止剤やスケール防止剤として代表的な化合物には、2-ヒドロキシエチリデン-2,2-ジホスホン酸・2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸・ヒドロキシホスホノ酢酸・アミノトリメチレンホスホン酸・ジエチレントリアミン-ペンタメチレンホスホン酸等のホスホン酸化合物、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、亜鉛塩、ポリアスパラギン酸、亜硝酸塩、クエン酸・グルコン酸・酒石酸・リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸類、アルミン酸塩などが挙げられる。本発明はこれらの併用に対し、何ら制限を加えるものではない。

30

## 【 0 0 2 7 】

また、水中微生物に起因して微生物の作るスライムによる障害を防止するため、次亜塩素酸塩、次亜臭素酸塩、オゾン等の酸化性殺菌剤が使用されるが、これら化合物はその強力な酸化力の故に腐食防止剤を分解させることがあるが、本発明のホスホン化マレイン酸類、共重合体は、耐分解性が優れており、通常の使用範囲では腐食防止効果が低下したり、殺菌効果を失活させること少なく、併用使用することができる。

40

## 【 0 0 2 8 】

## 【実施例】

以下に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 2 9 】

[評価に用いた重合体]

ホスホン化マレイン酸類：オルブライト・アンド・ウイルソン社製「BriCorr 288」（活性分含量30%、平均重合度約1.5）

共重合体A-1：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の共重合体（共重合比=60：40重量%、重量平均分子量約10,000）

50

共重合体 A - 2 : 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の共重合体 (共重合比 = 70 : 30 重量%、重量平均分子量約 10,000)

・共重合体 A - 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の共重合体 (共重合比 = 75 : 25 重量%、重量平均分子量約 5,000)

・共重合体 B : アクリル酸と 3 - アリロキシ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホン酸 (共重合比 = 50 : 50 重量%、重量平均分子量約 8,000)

・共重合体 C : アクリル酸とビニルスルホン酸の共重合体 (共重合比 75 : 25 重量%、重量平均分子量約 5,000)

・共重合体 D : マレイン酸とスチレンスルホン酸の共重合体 (共重合比 1 : 3 モル、重量平均分子量 20,000)

・重合体 E : アクリル酸重合体 (重量平均分子量約 5,000)

・重合体 F : 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸重合体 (重量平均分子量 5,000)

【0030】

[ 腐食防止効果の評価 ]

寸法が 50 × 30 × 1 mm、表面積 0.316 dm<sup>2</sup> の低炭素鋼 ( J I S G 3141、S P C C ) 試験片をアセトン脱脂し、乾燥して重量を測定した。試験片 1 枚を試験片保持器 ( J I S K 0100 - 1990 工業用水腐食試験方法、回転法 ) に取付け、試験液 500 mL の入った還流冷却管付きフラスコ中に浸漬した。フラスコを予め 40 に設定した恒温槽中に入れ、試験片保持器モーター回転軸に取り付けて、線速度として 0.3 m / s e c の速度で試験片を回転させた。試験期間は 3 日間とした。試験片表面に付着した腐食性生成物やスケール付着物を流水下ブラシで除去後、乾燥して試験片の重量を測定し、試験前後の重量減より腐食速度 ( m d d ) を次式から計算した。

腐食速度 :  $m d d = A / ( B \times C )$

ここで、

A : 試験片の試験前後での重量減少量 ( m g )、

B : 試験片の表面積 ( d m <sup>2</sup> )

C : 試験日数 ( 日 )

【0031】

試験水の水质は pH 8.5、M アルカリ度 150 p p m、カルシウム硬度 150 p p m、塩化物イオン 106 p p m、硫酸イオン 50 p p m であった。

【0032】

得られた結果を表 1 に示した。

【表 1】

例	No.	ホスホン化 マレイン酸類 (ppm)	共重合体 (ppm)	腐食速度 (mdd)
実施例	1	8	共重合体 A - 1 : 5ppm	4.4
	2	8	共重合体 A - 2 : 5ppm	4.9
	3	8	共重合体 B : 5ppm	5.7
比較例	1	15	なし	15.1.
	2	なし	共重合体 A - 1 : 15ppm	45.3
	3	なし	なし	225

【0033】

ホスホン化マレイン酸類と本発明の共重合体を併用することにより、それぞれの単独使用

時と比較して腐食防止効果が優れていた。

【 0 0 3 4 】

[スケール防止効果の評価]

脱イオン水に表 2 の化合物をそれぞれ添加して、塩化カルシウム、炭酸水素ナトリウムを溶解し、さらに水酸化ナトリウムを加えて pH 8 . 8、カルシウム硬度 5 0 0 p p m、M アルカリ度 4 0 0 p p m の試験水を調整した。試験水を密閉したガラス容器に入れ、7 0 恒温槽中に 7 日間放置した後、定量用濾紙 No . 6 で濾過して濾液中のカルシウム硬度を EDTA 滴定法 ( J I S K 0 1 0 1 ) により測定した。下記の式によりスケール抑止率を計算した。

$$\text{スケール抑止率}(\%) = \{ (C_i - C_b) / (C_s - C_b) \} \times 100$$

10

ここで、

$C_i$  : 処理剤添加時の試験後のカルシウム濃度 ( m g / L )

$C_b$  : 処理剤無添加前の試験後のカルシウム濃度 ( m g / L )

$C_s$  : 試験前のカルシウム濃度 ( m g / L )

【 0 0 3 5 】

また、濾液中の全リン酸濃度を測定して下記式によりリン残留率を計算した。

$$\text{リン残留率}(\%) = (P_i / P_s) \times 100$$

ここで、

$P_s$  : 試験前の全リン酸濃度、

$P_i$  : 処理剤添加時の試験後の全リン酸濃度

20

【 0 0 3 6 】

結果を表 2 に示す。

【表 2】

例	No.	ホスホン化 マレイン酸類 (ppm)	共重合体 (ppm)	リン 残留率 (%)	スケール 抑止率 (%)
実 施 例	1	5	共重合体 A - 3 : 2 ppm	71.5	78.1
	2	5	共重合体 A - 3 : 4 ppm	85.5	82.3
	3	5	共重合体 A - 3 : 6 ppm	92.1	90.6
	4	10	共重合体 A - 3 : 4 ppm	71.5	96.9
	5	10	共重合体 A - 3 : 8 ppm	83.3	97.9
	6	10	共重合体 A - 3 : 12 ppm	85.5	95.8
	7	10	共重合体 B : 12 ppm		
比 較 例	1	5	なし	58.4	56.3
	2	10	なし	38.8	51.0
	3	20	なし	32.4	63.5
	4	0	共重合体 A - 3 : 6 ppm	-	6.3
	5	0	共重合体 A - 3 : 12 ppm	-	8.3
	6	0	共重合体 A - 3 : 18 ppm	-	12.5
	7	10	共重合体 C : 12 ppm	45.7	61.1
	8	10	共重合体 D : 12 ppm	50.2	63.7
	9	10	重合体 E : 12 ppm	36.9	75.4
	10	10	重合体 F : 12 ppm	41.6	53.2

## 【0037】

ホスホン化マレイン酸類単独ではリン残留率が低いが、これはホスホン化マレイン酸類がカルシウム塩として沈殿したためである。ホスホン化マレイン酸類に本発明の共重合体を併用することによりリン残留率が増加しており、これは共重合体がホスホン化マレイン酸類のカルシウム塩の沈殿防止に有効であることを示唆するものである。またホスホン化マレイン酸類と共重合体を併用することにより、それぞれの単独使用時と比較してスケール抑制効果が優れていた。ここでいうスケール抑制効果とは主に炭酸カルシウムに対する抑制効果を示す。同じスルホン酸系共重合体であっても、アクリル酸とビニルスルホン酸の共重合体やマレイン酸とスチレンスルホン酸の共重合体は、ホスホン化マレイン酸類との併用効果が認められなかった。

## 【0038】

## 【発明の効果】

本発明のスケール防止ならびに腐食防止用組成物は、重金属等の環境汚染物質を含まないため環境への影響が少なく、かつ優れた金属の腐食防止効果とスケール防止効果を有しているため、腐食による機器の更新頻度を低下させることができ、装置の安全運転に寄与できる。



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

**C 0 8 L 29/10 (2006.01)**  
**C 0 8 L 33/02 (2006.01)**  
**C 0 8 L 33/24 (2006.01)**

F I

C 0 2 F 5/10 6 2 0 D  
C 0 2 F 5/10 6 2 0 F  
C 0 2 F 5/10 6 2 0 Z  
C 2 3 F 11/00 E  
C 0 8 K 5/5317  
C 0 8 L 29/10  
C 0 8 L 33/02  
C 0 8 L 33/24

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C02F5/00-5/14

C23F11/00-11/18

C23F14/00-17/00