



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201348150 A

(43) 公開日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：102111292

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 29 日

(51) Int. Cl. : C02F5/10 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

(30) 優先權：2012/03/30 日本

2012-082713

(71) 申請人：栗田工業股份有限公司 (日本) KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (JP)

日本

日本觸媒股份有限公司 (日本) NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：西田育子 NISHIDA, IKUKO (JP)；藤田和久 FUJITA, KAZUHISA (JP)；村野靖 MURANO, YASUSHI (JP)；中野真人 NAKANO, MASATO (JP)；佐野友紀 SANO, YUKI (JP)

(74) 代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 44 頁

(54) 名稱

冷卻水系統的處理方法

PROCESSING METHOD OF COOLING WATER SYSTEM

(57) 摘要

本發明提供一種冷卻水系統的處理方法，其於將回收水(再處理水)用於補充水的水垢成分及腐蝕性離子濃度高的水質中，防止鈣系水垢對配管或熱交換器的附著而防止傳熱障礙、流量降低等障礙，並且防止配管或熱交換器等的金屬的腐蝕。本發明的冷卻水系統的處理方法是於鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上的冷卻水系統中，添加含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成的處理劑的冷卻水系統的處理方法，並且上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有來源於(甲基)丙烯酸系單體(A)的結構單元(a)、及來源於特定的(甲基)烯丙醚系單體(B)的結構單元(b)，且於所有來源於單體的結構單元 100 mol% 中，結構單元(a)的含量為 80 mol%~90 mol%，結構單元(b)的含量為 10 mol%~20 mol%，上述(甲基)丙烯酸系共聚物的至少一個主鏈末端為磺酸基或其鹽。



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201348150 A

(43) 公開日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：102111292

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 29 日

(51) Int. Cl. : C02F5/10 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

(30) 優先權：2012/03/30 日本

2012-082713

(71) 申請人：栗田工業股份有限公司 (日本) KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (JP)

日本

日本觸媒股份有限公司 (日本) NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：西田育子 NISHIDA, IKUKO (JP)；藤田和久 FUJITA, KAZUHISA (JP)；村野靖 MURANO, YASUSHI (JP)；中野真人 NAKANO, MASATO (JP)；佐野友紀 SANO, YUKI (JP)

(74) 代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 44 頁

(54) 名稱

冷卻水系統的處理方法

PROCESSING METHOD OF COOLING WATER SYSTEM

(57) 摘要

本發明提供一種冷卻水系統的處理方法，其於將回收水(再處理水)用於補充水的水垢成分及腐蝕性離子濃度高的水質中，防止鈣系水垢對配管或熱交換器的附著而防止傳熱障礙、流量降低等障礙，並且防止配管或熱交換器等的金屬的腐蝕。本發明的冷卻水系統的處理方法是於鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上的冷卻水系統中，添加含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成的處理劑的冷卻水系統的處理方法，並且上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有來源於(甲基)丙烯酸系單體(A)的結構單元(a)、及來源於特定的(甲基)烯丙醚系單體(B)的結構單元(b)，且於所有來源於單體的結構單元 100 mol% 中，結構單元(a)的含量為 80 mol%~90 mol%，結構單元(b)的含量為 10 mol%~20 mol%，上述(甲基)丙烯酸系共聚物的至少一個主鏈末端為磺酸基或其鹽。

## 發明摘要

※ 申請案號：102111292

※ 申請日：102.3.29

※IPC 分類：

C02F 5/0  
C08F 229/06

## 【發明名稱】

冷卻水系統的處理方法

PROCESSING METHOD OF COOLING WATER SYSTEM

## ○ 【中文】

本發明提供一種冷卻水系統的處理方法，其於將回收水（再處理水）用於補充水的水垢成分及腐蝕性離子濃度高的水質中，防止鈣系水垢對配管或熱交換器的附著而防止傳熱障礙、流量降低等障礙，並且防止配管或熱交換器等的金屬的腐蝕。本發明的冷卻水系統的處理方法是於鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上的冷卻水系統中，添加含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成的處理劑的冷卻水系統的處理方法，並且上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有來源於(甲基)丙烯酸系單體 (A) 的結構單元 (a)、及來源於特定的(甲基)烯丙醚系單體 (B) 的結構單元 (b)，且於所有來源於單體的結構單元 100 mol% 中，結構單元 (a) 的含量為 80 mol%~90 mol%，結構單元 (b) 的含量為 10 mol%~20 mol%，上述(甲基)丙烯酸系共聚物的至少一個主鏈末端為磺酸基或其鹽。

## 【英文】

The invention provides a processing method of cooling water system, which prevents an adhesion of calcium-based scale from piping or a heat exchanger to prevent obstacles such as a heat transferring obstacle, a lowered flow, and prevents metal corrosion such as the piping or the heat exchanger in a water quality of high concentration of scale components and corrosive ions of using recycling water (reprocessing water) as supplementary water. A processing method of a cooling water system of the invention is the processing method of the cooling water system which a processing agent formed by containing a (meth)acrylic acid copolymer is added to the cooling water system in which a calcium hardness is 300 mg/L or more by  $\text{CaCO}_3$ , and a concentration of a chloride ion and/or a sulfate ion is 1000 mg/L or more, and the (meth)acrylic acid copolymer contains a structure unit (a) derived from a (meth)acrylic acid monomer (A) and a structure unit (b) derived from a specific (meth)allyl ether monomer (B). Further, in all structure units 100 mol% derived from the monomers, a content of the structure unit (a) ranges from 80 mol% to 90 mol% and a content of the structure unit (b) ranges from 10 mol% to 20 mol%. At least one end of a main chain of the (meth)acrylic acid copolymer is a sulfonic acid group or its salt.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

冷卻水系統的處理方法

PROCESSING METHOD OF COOLING WATER SYSTEM

## 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種冷卻水系統的處理方法，詳細而言，本發明是有關於一種於鈣硬度高的冷卻水系統中，防止因鈣系水垢（scale）附著或沈積於配管或熱交換器的傳熱面上而產生的傳熱障礙、流量降低、金屬腐蝕的冷卻水系統的處理方法。

## 【先前技術】

【0002】 於開放循環冷卻水系統中，於與水接觸的傳熱面、配管上產生水垢障礙。另外，就省資源、省能源的立場而言，於進行高濃縮運轉的情形時，溶解的鹽類經濃縮，形成難溶性的鹽而成爲水垢。熱交換部中生成的水垢會引起傳熱障礙，附著於配管上的水垢會引起流量降低。另外已知，所生成的水垢剝離，並於系統內循環，由此泵、配管、熱交換部堵塞，並且伴隨著堵塞而促進配管、熱交換部中的水垢化等。

【0003】 所生成的水垢種類有碳酸鈣、硫酸鈣、亞硫酸鈣、磷酸鈣、矽酸鈣、矽酸鎂、氫氧化鎂、磷酸鋅、氫氧化鋅、鹼性碳酸鋅等。

爲了防止此種水垢的產生，可以使用防水垢劑。該防水垢劑通常使用：六偏磷酸鈉或三聚磷酸鈉等無機聚磷酸類，羥基亞乙基二膦酸 (hydroxy ethylidene phosphonic acid) 或膦醯基丁烷三羧酸 (phosphonobutane tricarboxylic acid) 等膦酸類，馬來酸、丙烯酸、衣康酸等含有羧基的原材料，視需要將其與乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、2-甲基丙烯酸醯胺-2-甲基丙磺酸等具有磺酸基的乙烯系單體或丙烯酸醯胺等非離子性乙烯系單體組合而成的共聚物。

【0004】 另外，設於開放循環冷卻水系統中的金屬構件、例如碳鋼、銅或銅合金製的熱交換器或反應釜、配管由於與冷卻水接觸而受到腐蝕，故通常藉由添加化學藥劑來實施防蝕處理。

作爲該化學藥劑，通常將正磷酸鹽、六偏磷酸鹽、羥基亞乙基膦酸鹽、膦醯基丁烷三羧酸鹽等磷化合物添加至冷卻水中。有時亦單獨或併用添加如鋅鹽或重鉻酸鹽般的重金屬鹽。

【0005】 再者，近年來，受到全球性的環境負荷降低與資源有效利用的趨勢的影響，將回收水（再處理水）用於補充水的冷卻水不斷增加。回收水具有鈣硬度、磷濃度、氯化物離子、硫酸根離子濃度高的特徵。由於該回收水的鈣硬度高，故將該回收水用於補充水時的課題可列舉：即便添加上述防水垢劑，亦無法防止水垢的產生。因此，爲了使冷卻水的鹽類濃縮降低，必須增大流動水量 (blow water amount)，難以節減用水。

【0006】 另一課題爲由氯化物離子、硫酸根離子濃度高所致的冷卻水系統的金屬腐蝕的加快。因此，將回收水作爲冷卻水的補充

水時的課題在於：於水垢成分濃度及腐蝕性離子濃度高的水質中，同時實現防水垢與防蝕。

就防水垢的觀點而言，有注入硫酸等酸而使冷卻水的 pH 值降低的方法，但該方法由於添加酸而進一步提高作為腐蝕性離子的氯化物離子或硫酸根離子的濃度，故實際應用困難。

【0007】 已揭示有藉由軟水器將補充水中的鈣硬度去除，調整總鹼度及 pH 值的方法（專利文獻 1），但必須頻繁進行軟水器的再生，實際應用困難。

另外，作為於鈣硬度高的水系統中不發揮防水垢劑的效果的理由，於專利文獻 2 中可列舉聚合物與鈣的凝膠化反應，說明聚合物失去溶存性而沈澱，由此無法防水垢。作為其對策，提出有一種於主鏈末端具有磺酸基的(甲基)丙烯酸系聚合物，已記載由此提高耐凝膠性能，於高鈣濃度的水系統中亦發揮優異的防水垢效果。

根據該技術，即便於鈣硬度高的水質中亦可防水垢，但即便併用通常所使用的防蝕處理，於將腐蝕性離子的濃度高的回收水作為補充水的冷卻水系統中，亦未必可獲得充分的防蝕效果。另外實際情況為，即便欲提高防蝕性能而提高防蝕劑的濃度，其自身亦以磷酸鹽或氫氧化鋅等的形式成為水垢，故無法獲得效果。

【0008】 [先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利第 3928182 號公報



[專利文獻 2]日本專利第 3650724 號公報

**【發明內容】**

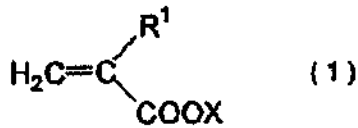
**【0009】** 本發明是於此種狀況下所成，其目的在於提供一種冷卻水系統的處理方法，其於將回收水（再處理水）用於補充水的水垢成分及腐蝕性離子濃度高的水質中，防止鈣系水垢對配管或熱交換器的附著而防止傳熱障礙、流量降低等障礙，並且防止配管或熱交換器等的金屬的腐蝕。

**【0010】** 本發明者等人爲了達成上述目的而反覆進行了努力研究，結果發現，藉由將處理劑添加至鈣硬度及氯化物離子或硫酸根離子的濃度高的冷卻水系統中，可達成上述目的，從而完成了本發明，上述處理劑是含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成，該(甲基)丙烯酸系共聚物以特定的比例而含有來源於特定的(甲基)丙烯酸系單體的結構單元(a)、及來源於特定的(甲基)烯丙醚系單體的結構單元(b)，並且至少一個主鏈末端爲磺酸基或其鹽。

**【0011】** 即，本發明提供一種冷卻水系統的處理方法，其是於鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而爲 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度爲 1000 mg/L 以上的冷卻水系統中，添加含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成的處理劑的冷卻水系統的處理方法，並且上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有來源於下述通式(1)所表示的(甲基)丙烯酸系單體(A)的結構單元(a)、及來源於下述通式(2)所表示的(甲基)烯丙醚系單體(B)的結構單元(b)，且於所有來源於單體的結構單元 100 mol% (莫耳百分比)中，結構單元(a)的含量

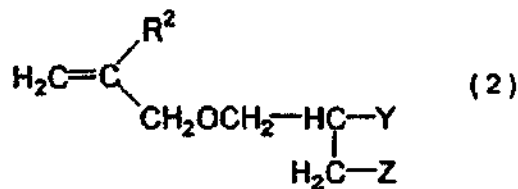
為 80 mol%~90 mol%，結構單元 (b) 的含量為 10 mol%~20 mol%，上述(甲基)丙烯酸系共聚物的至少一個主鏈末端為磺酸基或其鹽，

【0012】



(式中， $\text{R}^1$  表示氫原子或甲基， $\text{X}$  表示氫原子、金屬原子、銨基或有機胺基)，

【0013】



(式中， $\text{R}^2$  表示氫原子或甲基， $\text{Y}$  及  $\text{Z}$  分別獨立為羥基、磺酸基或其鹽，且  $\text{Y}$  及  $\text{Z}$  中的至少一個表示磺酸基或其鹽)。

[發明的效果]

【0014】 根據本發明，可提供一種冷卻水系統的處理方法，其於將回收水（再處理水）用於補充水的水垢成分及腐蝕性離子濃度高的水質中，防止鈣系水垢對配管或熱交換器的附著而防止傳熱障礙、流量降低等障礙，並且防止配管或熱交換器等的金屬的腐

蝕。

**【圖式簡單說明】**

**【0015】**

無

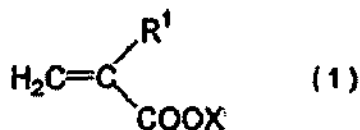
**【實施方式】**

**【0016】** 本發明的冷卻水系統的處理方法的特徵在於：於具有鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上的水質的冷卻水系統中，添加處理劑，防止冷卻水系統的水垢障礙並且抑制金屬的腐蝕，上述處理劑含有具有特定結構的(甲基)丙烯酸系共聚物。

**【0017】** [(甲基)丙烯酸系共聚物]

本發明的冷卻水系統的處理方法中所用的處理劑中所含有的(甲基)丙烯酸系共聚物為含有結構單元(a)及結構單元(b)的共聚物，上述結構單元(a)來源於下述通式(1)所表示的(甲基)丙烯酸系單體(A)，上述結構單元(b)來源於下述通式(2)所表示的(甲基)烯丙醚系單體(B)。

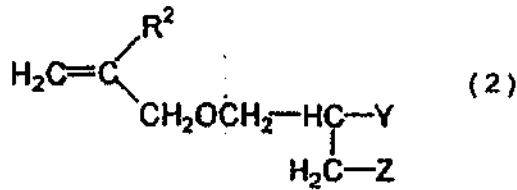
**【0018】**



(式中， $\text{R}^1$  表示氫原子或甲基，X 表示氫原子、金屬原子、銨

基或有機胺基)

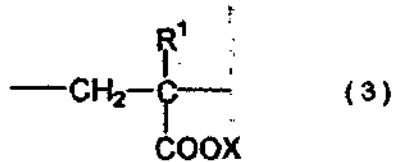
【0019】



(式中， $\text{R}^2$  表示氫原子或甲基，Y 及 Z 分別獨立為羥基、磷酸基或其鹽，且 Y 及 Z 中的至少一個表示磷酸基或其鹽)

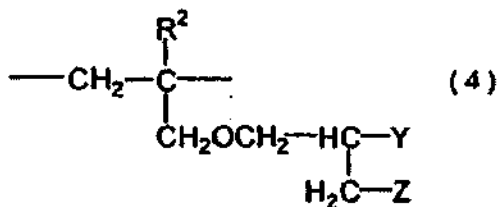
上述結構單元 (a)、結構單元 (b) 具體而言分別是指下述通式 (3)、通式 (4) 所表示的結構單元。

【0020】



(式中， $\text{R}^1$  及 X 與上述通式 (1) 相同)

【0021】



(式中， $R^2$ 、Y 及 Z 與上述通式 (2) 相同)

**【0022】** ((甲基)丙烯酸系單體 (A))

該(甲基)丙烯酸系單體 (A) 為上述通式 (1) 所表示者，作為通式 (1) 中的 X 的金屬原子的具體例例如可列舉鋰、鈉、鉀等，有機胺基的具體例例如可列舉單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

該(甲基)丙烯酸系單體 (A) 的具體例例如可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸及該等的鹽 (例如鈉鹽、鉀鹽、銨鹽等)，該等中，特佳為丙烯酸、丙烯酸鈉、甲基丙烯酸。該等可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

再者，上述「(甲基)丙烯酸系」是指丙烯酸系及甲基丙烯酸系兩者。其他類似用語亦相同。

**【0023】** ((甲基)烯丙醚系單體 (B))

該(甲基)烯丙醚系單體 (B) 為上述通式 (2) 所表示者，通式 (2) 中，作為 Y 及 Z 的磺酸基或其鹽中，金屬鹽的具體例例如可列舉鈉、鉀、鋰等的鹽，有機胺基的鹽的具體例例如可列舉單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

上述(甲基)烯丙醚系單體 (B) 的具體例例如可列舉：3-(甲基)烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸及其鹽、3-(甲基)烯丙氧基-1-羥基-2-丙磺酸及其鹽，該等中，特佳為 3-(甲基)烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉。該等可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

再者，上述「(甲基)烯丙醚系」是指烯丙醚系及甲基烯丙醚系兩者。其他類似用語亦相同。

**【0024】** <莫耳比>

該(甲基)丙烯酸系共聚物為含有來源於(甲基)丙烯酸系單體 (A) 的結構單元 (a)、及來源於(甲基)烯丙醚系單體 (B) 的結構單元 (b) 的共聚物，於所有來源於單體的結構單元 100 mol% 中，結構單元 (a) 的含量為 80 mol%~90 mol% 的比例，結構單元 (b) 的含量為 10 mol%~20 mol% 的比例。若結構單元 (a) 的含量超過 90 mol%，則與鈣的親和性變得過強，於應用於鈣硬度高的水系統中的情形時，聚合物容易凝膠化而沈澱，無法發揮性能，若結構單元 (a) 的含量小於 80 mol%，則有助於防蝕的羧基的比例小，故防蝕性能降低。

**【0025】** <分子量>

該(甲基)丙烯酸系共聚物的重量平均分子量較佳為 1000~40000 左右。若該(甲基)丙烯酸系共聚物的重量平均分子量超過 40000，則耐凝膠性能降低，若該(甲基)丙烯酸系共聚物的重量平均分子量小於 1000，則防水垢能力降低。再者，該(甲基)丙烯酸系共聚物的重量平均分子量更佳為 5000~38000。

再者，上述重量平均分子量為由凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography, GPC 法) 所得的標準聚丙烯酸換算的值。

**【0026】** (其他單體 (C))

該(甲基)丙烯酸系共聚物只要至少以上述比例而含有上述結構單元 (a) 及上述結構單元 (b) 即可，除了該等以外，亦可含

有結構單元 (c)，該結構單元 (c) 來源於可與(甲基)丙烯酸系單體 (A) 或(甲基)烯丙醚系單體 (B) 共聚合的其他單體 (C)。於該情形時，相對於所有來源於單體的結構單元 100 mol%，結構單元 (c) 的比率較佳為 10 mol%以下，更佳為 5 mol%以下。

【0027】 其他單體 (C) 例如可列舉：2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、甲基丙烯酸-2-磺酸基乙酯等含磺酸基的不飽和單體及該等的鹽；N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基-N-甲基甲醯胺、N-乙烯基-甲基乙醯胺、N-乙烯基噁唑啉酮 (N-vinyl oxazolidone) 等 N-乙烯基單體；(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺等含氮的非離子性不飽和單體；3-(甲基)烯丙氧基-1,2-二羥基丙烷、(甲基)烯丙醇、異戊二烯醇 (isoprenol) 等含羥基的不飽和單體；於 3-(甲基)烯丙氧基-1,2-二羥基丙烷上加成 1 莫耳~200 莫耳左右的環氧乙烷所得的化合物 (3-(甲基)烯丙氧基-1,2-二(聚)氧伸乙基醚丙烷)、於(甲基)烯丙醇上加成 1 莫耳~100 莫耳左右的環氧乙烷而成的化合物等含有聚氧伸乙基的不飽和單體；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯等(甲基)丙烯酸酯；衣康酸等不飽和二羧酸單體；苯乙烯等芳香族不飽和單體等。

該些單體 (C) 可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0028】 (製造方法)

該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法可列舉：使含有上述單體

(A)、單體(B)及視需要而使用的單體(C)的單體混合物(以下簡稱為「單體混合物」)於聚合起始劑的存在下聚合的方法。

**【0029】** < 聚合起始劑 >

聚合起始劑可使用公知者。例如較佳為：過氧化氫；過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽；二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]<sub>n</sub>水合物、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸鹽二水合物、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)等偶氮系化合物；過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過乙酸、過氧化二-第三丁基、氫過氧化枯烯(cumene hydroperoxide)等有機過氧化物等。該些聚合起始劑中，就提高所得的聚合物的耐凝膠性的觀點而言，較佳為使用後述過硫酸鹽。

**【0030】** 該聚合起始劑的使用量只要為可引發單體混合物的共聚合的量，則並無特別限制，除了以下特別記載的情形以外，理想的是相對於單體混合物 1 莫耳而較佳為 15 g 以下，更佳為 1 g ~ 12 g。

**【0031】** < 鏈轉移劑 >

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，視需要亦可於不對聚合造成不良影響的範圍內，使用鏈轉移劑作為聚合物的分子量



調整劑。

鏈轉移劑具體可列舉：巯基乙醇、硫代甘油 (thioglycerol)、硫代乙醇酸 (thioglycolic acid)、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、硫代蘋果酸、硫代乙醇酸辛酯、3-巯基丙酸辛酯、2-巯基乙磺酸、正十二烷基硫醇、辛基硫醇、丁基硫代乙醇酸酯等硫醇系鏈轉移劑；四氯化碳、二氯甲烷 (methylene chloride)、溴仿、溴三氯乙烷等鹵化物；異丙醇、甘油等二級醇；亞磷酸 (phosphorous acid)、次磷酸 (hypophosphorous acid) 及其鹽 (次磷酸鈉、次磷酸鉀等) 或亞硫酸、重亞硫酸 (bisulfurous acid)、二亞硫磺酸 (dithionous acid)、焦亞硫酸 (metabisulfurous acid) 及其鹽 (以下亦稱為「重亞硫酸 (鹽) 類」。例如重亞硫酸鈉、重亞硫酸鉀、二亞硫磺酸鈉、二亞硫磺酸鉀、焦亞硫酸鈉、焦亞硫酸鉀等) 等低級氧化物及其鹽等。上述鏈轉移劑可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

**【0032】** 若使用該鏈轉移劑，則可抑制所製造的共聚物以必要程度以上進行高分子量化，可高效地製造低分子量的共聚物。該等中，於本發明的共聚合反應中，較佳為使用重亞硫酸 (鹽) 類。藉此，可於所得的共聚物的主鏈末端高效地導入磺酸基，並且可提高耐凝膠性。另外，藉由使用重亞硫酸 (鹽) 類作為鏈轉移劑，可改善共聚物 (組成物) 的色調，故較佳。

鏈轉移劑的添加量只要為單體混合物良好地聚合的量，則並無限制，除了以下特別記載的情形以外，較佳為相對於單體混合物 1 莫耳而較佳為 1 g~20 g，更佳為 2 g~15 g。

**【0033】** <起始劑系>

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，較佳為將過硫酸鹽及重亞硫酸(鹽)類各一種以上組合而用作起始劑系(聚合起始劑與鏈轉移劑的組合)。藉此，可於聚合物主鏈末端高效地導入磺酸基，獲得除了分散能力或螯合(chelate)能力以外耐凝膠性亦優異的低分子量的水溶性聚合物，有效地表現出本發明的作用效果。藉由除了過硫酸鹽以外，亦將重亞硫酸(鹽)類添加至起始劑系中，可抑制所得的聚合物以必要程度以上進行高分子量化，高效地製造低分子量的聚合物。

上述過硫酸鹽具體可列舉過硫酸鈉、過硫酸鉀及過硫酸銨等。

另外，本發明中所謂重亞硫酸(鹽)類，如上所述，其中較佳為重亞硫酸鈉、重亞硫酸鉀、重亞硫酸銨。

**【0034】** 關於併用上述過硫酸鹽及重亞硫酸(鹽)類的情形時的添加比率，相對於過硫酸鹽 1 質量份，重亞硫酸(鹽)類較佳為 0.1 質量份~5 質量份，更佳為 0.2 質量份~3 質量份，進而佳為 0.2 質量份~2 質量份的範圍內。若相對於過硫酸鹽 1 質量份而重亞硫酸(鹽)類小於 0.1 質量份，則有重亞硫酸(鹽)的效果變少的傾向。因此，有聚合物的末端的磺酸基的導入量減少、共聚物的耐凝膠性降低的傾向。另外，有(甲基)丙烯酸系共聚物的重量平均分子量亦變高的傾向。另一方面，若相對於過硫酸鹽 1 質量份而重亞硫酸(鹽)類超過 5 質量份，則有以下傾向：於無法與添加比率相應地獲得重亞硫酸(鹽)類的效果的狀態下，於聚合反

應系中過剩地供給（浪費地消耗）重亞硫酸（鹽）類。因此，過剩的重亞硫酸（鹽）類於聚合反應系內分解，大量產生亞硫酸氣體（ $\text{SO}_2$  氣體）。除此以外，有(甲基)丙烯酸系共聚物中的雜質大量生成、所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的性能降低的傾向。另外，有低溫保持時的雜質容易析出的傾向。

【0035】 關於使用上述過硫酸鹽及重亞硫酸（鹽）類的情形時的添加量，相對於單體混合物 1 莫耳，過硫酸鹽及重亞硫酸（鹽）類的合計量較佳為 2 g~20 g，更佳為 2 g~15 g，進而佳為 3 g~10 g，進而更佳為 4 g~9 g。於上述過硫酸鹽及重亞硫酸（鹽）類的添加量小於 2 g 的情形時，有所得的聚合物的分子量增加的傾向。除此以外，有導入至所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的末端的磺酸基減少的傾向。另一方面，於添加量超過 20 g 的情形時，有以下傾向：無法與添加量相應地獲得過硫酸鹽及重亞硫酸（鹽）類的效果，反而所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的純度降低。

【0036】 上述過硫酸鹽亦可溶解於後述溶劑、較佳為溶解於水中而以過硫酸鹽的溶液（較佳為水溶液）的形態添加。以該過硫酸鹽溶液（較佳為水溶液）的形式使用的情形時的濃度較佳為 1 質量%~35 質量%，更佳為 5 質量%~35 質量%，進而佳為 10 質量%~30 質量%。此處，於過硫酸鹽溶液的濃度小於 1 質量%的情形時，產品的濃度降低，運輸及保管變煩雜。另一方面，於過硫酸鹽溶液的濃度超過 35 質量%的情形時，操作變困難。

【0037】 上述重亞硫酸（鹽）類亦可溶解於後述溶劑、較佳為溶

解於水中而以重亞硫酸（鹽）類的溶液（較佳為水溶液）的形態添加。以該重亞硫酸（鹽）類溶液（較佳為水溶液）的形式使用的情形時的濃度較佳為 10 質量%~42 質量%，更佳為 20 質量%~42 質量%，進而佳為 32 質量%~42 質量%。此處，於重亞硫酸（鹽）類溶液的濃度小於 10 質量%的情形時，產品的濃度降低，運輸及保管變煩雜。另一方面，於重亞硫酸（鹽）類溶液的濃度超過 42 質量%的情形時，操作變困難。

**【0038】** <其他添加劑>

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，作為將上述單體混合物於水溶液中聚合時可用於聚合反應系的起始劑或鏈轉移劑以外的其他添加劑，可於不對本發明的作用效果造成影響的範圍內，適量添加適當的添加劑，例如重金屬濃度調整劑、pH 調整劑等。

**【0039】** 上述重金屬濃度調整劑並無特別限制，例如可利用多價金屬化合物或單體。具體可列舉：三氯氧釩（vanadium trichloride oxide）、三氯化釩、草酸氧釩、硫酸氧釩、無水釩酸、偏釩酸銨、硫酸銨硫酸釩（ammonium sulfate hypovanadas）  
 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硫酸銨釩 $[(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 、乙酸銅（II）、銅（II）、溴化銅（II）、乙醯乙酸銅（II）、氯化銅（II）銨、氯化銅銨、碳酸銅、氯化銅（II）、檸檬酸銅（II）、甲酸銅（II）、氫氧化銅（II）、硝酸銅、環烷酸銅、油酸銅（II）、馬來酸銅、磷酸銅、硫酸銅（II）、氯化亞銅（cuprous chloride）、氰化銅（I）、

碘化銅、氧化銅 (I)、硫氰酸銅、乙醯アセナート鐵、檸檬酸鐵銨、草酸鐵(III)銨( ferric ammonium oxalate)、硫酸鐵( II)銨( ferrous ammonium sulfate)、硫酸鐵 ( III) 銨 ( ferric ammonium sulfate)、檸檬酸鐵、富馬酸鐵、馬來酸鐵、乳酸亞鐵 ( ferrous lactate)、硝酸鐵 ( ferric nitrate)、五羰基鐵、磷酸鐵 ( ferric phosphate)、焦磷酸鐵 ( ferric pyrophosphate) 等水溶性多價金屬鹽；五氧化釩、氧化銅 ( II)、氧化亞鐵 ( ferrous oxide)、氧化鐵 ( ferric oxide) 等多價金屬氧化物；硫化鐵 ( III)、硫化鐵 ( II)、硫化銅等多價金屬硫化物；銅粉末、鐵粉末等。

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，由於較佳為所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的重金屬離子濃度為 0.05 ppm~10 ppm，故理想的是視需要而適量添加上述重金屬濃度調整劑。

#### 【0040】 ( 聚合溶劑 )

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造中，通常將上述單體混合物於溶劑中聚合，此時用於聚合反應系中的溶劑較佳為水、醇、二醇、甘油、聚乙二醇類等水性的溶劑，特佳為水。該等可單獨使用一種或組合使用兩種以上。另外，為了提高上述單體混合物於溶劑中的溶解性，亦可於不對各單體的聚合造成不良影響的範圍內適當添加有機溶劑。

【0041】 上述有機溶劑具體可自以下化合物中適當選擇使用一種或兩種以上：甲醇、乙醇等低級醇；二甲基甲醛等醯胺類；二乙醚、二噁烷等醚類等。

相對於單體混合物總量，上述溶劑的使用量較佳為 40 質量% ~ 200 質量%，更佳為 45 質量% ~ 180 質量%，進而佳為 50 質量% ~ 150 質量%的範圍。於該溶劑的使用量小於 40 質量%的情形時，分子量變高。另一方面，於該溶劑的使用量超過 200 質量%的情形時，所製造的(甲基)丙烯酸系共聚物的濃度變低，視情況不同有時必須去除溶劑。再者，該溶劑的大部分或總量只要於聚合初期添加至反應容器內即可，例如可將一部分溶劑單獨於聚合中適當添加（滴加）至反應系內，亦能以使單體混合物成分、起始劑成分或其他添加劑預先溶解於溶劑中的形態，與該些成分一併於聚合中適當添加（滴加）至反應系內。

**【0042】**（聚合溫度）

上述單體混合物的聚合溫度並無特別限定。就高效地製造聚合物的觀點而言，聚合溫度較佳為 50℃ 以上，更佳為 70℃ 以上，或較佳為 99℃ 以下，更佳為 95℃ 以下。於聚合溫度低於 50℃ 的情形時，除了分子量上升、雜質增加以外，聚合時間耗費過長，故生產性降低。另一方面，於將聚合溫度設定為 99℃ 以下的情形時，於使用重亞硫酸(鹽)作為起始劑系的情形時可抑制重亞硫酸(鹽)分解而大量產生亞硫酸氣體的情況，故較佳。此處所謂聚合溫度，是指反應系內的反應溶液溫度。

**【0043】** 尤其於自室溫起開始聚合的方法（室溫開始法）的情況下，例如若為每 1 批次以 180 分鐘進行聚合的情形（180 分鐘處方（prescription）），則於 70 分鐘以內、較佳為以 0 分鐘 ~ 50 分鐘、

更佳為以 0 分鐘～30 分鐘達到設定溫度（只要在上述聚合溫度的範圍內即可，較佳為 70℃～90℃，更佳為 80℃～90℃左右）。其後，理想的是維持該設定溫度至聚合結束為止。於升溫時間偏離上述範圍的情形時，所得的(甲基)丙烯酸系共聚物有進行高分子量化之虞。再者，示出了聚合時間為 180 分鐘的例子，但於聚合時間的處方不同的情形時，理想的是參照該例，以升溫時間相對於聚合時間的比例相同的方式設定升溫時間。

#### 【0044】（反應系的壓力、反應環境）

於上述單體混合物的聚合時，反應系內的壓力並無特別限定，可為常壓（大氣壓）下、減壓下、加壓下的任一壓力下。較佳為於使用重亞硫酸（鹽）作為起始劑系的情形時，於聚合中防止亞硫酸氣體的釋放而可實現低分子量化，故較佳為於常壓下進行或將反應系內密閉而於加壓下進行。另外，若於常壓（大氣壓）下進行聚合，則無需一併設置加壓裝置或減壓裝置，另外無需使用耐壓製的反應容器或配管。因此，就製造成本的觀點而言，較佳為常壓（大氣壓）。即，只要根據所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的使用目的來適當設定最佳的壓力條件即可。

反應系內的環境可保持空氣環境，但較佳為設定為惰性環境。例如理想的是於聚合開始前以氮氣等惰性氣體對反應系內進行置換。藉此，可防止反應系內的環境氣體（例如氧氣等）溶解於液相內而作為聚合抑制劑發揮作用的情況。結果，可防止起始劑（過硫酸鹽等）失活而減少的情況，可實現更低分子量化。

**【0045】**（聚合中的中和度）

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，上述單體混合物的聚合反應理想的是於酸性條件下進行。藉由在酸性條件下進行反應，可抑制聚合反應系的水溶液的黏度上升，良好地製造低分子量的(甲基)丙烯酸系共聚物。而且，由於可於濃度較先前高的條件下進行聚合反應，故可大幅度地提高製造效率。特別是藉由將聚合中的中和度降低至 0 mol%~25 mol%，可加倍地提高由上述起始劑量減少所帶來的效果，可格外地提高雜質的減少效果。進而，理想的是以聚合中的反應溶液於 25℃ 下的 pH 值成爲 1~6 的方式調整。藉由在此種酸性條件下進行聚合反應，能以高濃度且以一階段進行聚合，故可省略濃縮步驟。因此，生產性大幅度地提高，亦可抑制製造成本的上升。

**【0046】** 上述酸性條件中，聚合中的反應溶液於 25℃ 下的 pH 值較佳爲 1~6，更佳爲 1~5，進而佳爲 1~4。於該 pH 值小於 1 的情形時，例如於使用重亞硫酸（鹽）作爲起始劑系的情形時，可能產生亞硫酸氣體而產生裝置的腐蝕。另一方面，於 pH 值超過 6 的情形時，於使用重亞硫酸（鹽）類作爲起始劑系的情形時，重亞硫酸（鹽）類的效率降低，分子量增大。

用以調整反應溶液的 pH 值的 pH 調整劑可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬的氫氧化物，氫氧化鈣、氫氧化鎂等鹼土金屬的氫氧化物，氨，單乙醇胺、三乙醇胺等有機胺鹽等。該等可單獨使用一種或組合使用兩種以上。該等中，較佳爲氫氧化鈉、氫



氧化鉀等鹼金屬的氫氧化物，特佳為氫氧化鈉。本說明書中，有時將該等簡稱為「pH 調整劑」或「中和劑」。

【0047】 聚合中的中和度較佳為 0 mol%~25 mol%，更佳為 1 mol%~15 mol%，進而佳為 2 mol%~10 mol%的範圍內。若聚合中的中和度為該範圍內，則可最良好地共聚合，可減少雜質而製造耐凝膠性良好的聚合物。另外，可於聚合反應系的水溶液的黏度不上升的情況下良好地製造低分子量的聚合物。而且，由於可於濃度較先前高的條件下進行聚合反應，故可大幅度地提高製造效率。

另一方面，於聚合中的中和度超過 25 mol%的情形時，有時重亞硫酸（鹽）類的鏈轉移效率降低，分子量增大。除此以外，伴隨著聚合進行，聚合反應系的水溶液的黏度上升變明顯。結果，所得的聚合物的分子量增大至必要程度以上，無法獲得低分子量的聚合物。進而，有時無法充分發揮由上述中和度降低所得的效果，難以大幅度地減少雜質。

【0048】 此處的中和方法並無特別限制。例如，可將(甲基)丙烯酸鈉等(甲基)丙烯酸鹽用作原料的一部分，亦可將氫氧化鈉等鹼金屬的氫氧化物等用作中和劑而於聚合中進行中和，亦可將該等併用。另外，中和時的中和劑的添加形態可為固體，亦可為溶解於適當的溶劑中的水溶液、較佳為溶解於水中的水溶液。

使用水溶液的情形時的水溶液濃度較佳為 10 質量%~60 質量%，更佳為 20 質量%~55 質量%，進而佳為 30 質量%~50 質量%。

於該水溶液濃度小於 10 質量%的情形時，產品的濃度降低，運輸及保管變煩雜，於該水溶液濃度超過 60 質量%的情形時，可能發生析出（precipitation），且黏度亦變高，故送液變繁雜。

**【0049】**（原料的添加條件）

於聚合時，上述單體混合物、起始劑、鏈轉移劑及其他添加劑較佳為將該等預先溶解於適當的溶劑（較佳為種類與被滴加液用的溶劑相同的溶劑）中，製成單體混合物溶液、起始劑溶液及鏈轉移劑溶液及其他添加劑溶液，一面對已添加至反應容器內的（水性的）溶劑（視需要經調節為既定溫度者）以既定的滴加時間連續地滴加各溶液，一面進行聚合。進而，水性的溶劑的一部分亦可與反應系內的容器中預先添加的初期添加的溶劑不同而於之後滴加。然而，不限制於該製造方法。

例如，關於滴加方法，可連續地滴加，亦可間斷地多次少量滴加。亦可初期添加一種或兩種以上的單體的一部分或總量。另外，一種或兩種以上的單體的滴加速度（滴加量）可自滴加的開始至結束為止，一直固定（一定量）地滴加，或亦可根據聚合溫度等而使滴加速度（滴加量）隨時間變化。另外，即便同樣地滴加所有的滴加成分，亦可使各滴加成分開始時或結束時錯開，或者縮短或延長滴加時間。

**【0050】** 於使用重亞硫酸（鹽）類作為起始劑系的情形時，聚合初期的分子量對最終分子量有大的影響。因此，為了降低初期分子量，理想的是自聚合開始起於較佳為 60 分鐘以內、更佳為 30

分鐘以內、進而佳為 10 分鐘以內添加（滴加）5 質量%~20 質量%的重亞硫酸（鹽）類或其溶液。尤其如下文將述般，於自室溫起開始聚合的情形時有效。

另外，聚合時的滴加成分中，關於使用重亞硫酸（鹽）類作為起始劑系的情形時的重亞硫酸（鹽）類或其溶液的滴加時間，較佳為較單體（A）、單體（B）的滴加結束早較佳為 1 分鐘~30 分鐘、更佳為 1 分鐘~20 分鐘、進而佳為 1 分鐘~15 分鐘結束滴加。藉此，可減少聚合結束後的重亞硫酸（鹽）類量，可有效且高效地抑制由該重亞硫酸（鹽）類所致的亞硫酸氣體的產生或雜質的形成。因此，於聚合結束後，可格外地減少氣相部的亞硫酸氣體溶解於液相中而成的雜質。於聚合結束後重亞硫酸（鹽）類殘存的情形時，會生成雜質而導致聚合物的性能降低或低溫保持時的雜質析出等。因此，理想的是於聚合的結束時含有重亞硫酸（鹽）類的起始劑系被消耗而不殘存。

**【0051】** 此處，於使重亞硫酸（鹽）類（溶液）的滴加結束時間較單體（A）、單體（B）的滴加結束時間可僅提早少於 1 分鐘的情形時，有時於聚合結束後重亞硫酸（鹽）類殘存。此種情形包括：重亞硫酸（鹽）類或其溶液的滴加結束與單體（A）、單體（B）的滴加結束為同時的情形，或重亞硫酸（鹽）類（溶液）的滴加結束較遲於單體（A）、單體（B）的滴加結束的情形。於此種情形時，有難以有效且高效地抑制亞硫酸氣體的產生或雜質的形成的傾向，有時殘存的起始劑對所得的聚合物的熱穩定性造成不良影

響。另一方面，於重亞硫酸（鹽）類或其溶液的滴加結束時間較單體（A）、單體（B）的滴加結束時間提早超過 30 分鐘的情形時，重亞硫酸（鹽）類被消耗至聚合結束。因此，有分子量增大的傾向。此外，聚合中重亞硫酸（鹽）類的滴加速度較單體（A）、單體（B）的滴加速度快，於短時間內被大量滴加，故有於其滴加期間中大量產生雜質或亞硫酸氣體的傾向。

【0052】 另外，於聚合時的滴加成分中，使用重亞硫酸（鹽）類作為起始劑系的情形時的過硫酸鹽（溶液）的滴加結束時間理想的是較單體（A）、單體（B）的滴加結束時間延遲較佳為 1 分鐘～30 分鐘、更佳為 1 分鐘～25 分鐘、進而佳為 1 分鐘～20 分鐘。藉此，可減少聚合結束後殘存的單體分量等，可格外地減少由殘存單體引起的雜質。

【0053】 此處，於過硫酸鹽（溶液）的滴加結束時間較單體（A）、單體（B）的滴加結束時間可僅延遲小於 1 分鐘的情形時，有時聚合結束後單體成分殘存。此種情形包括：過硫酸鹽（溶液）的滴加結束與單體（A）、單體（B）的滴加結束為同時的情形，或過硫酸鹽（溶液）的滴加結束早於單體（A）、單體（B）的滴加結束的情形。於此種情形時，有難以有效且高效地抑制雜質的形成的傾向。另一方面，於過硫酸鹽（溶液）的滴加結束時間較單體（A）、單體（B）的滴加結束時間延遲超過 30 分鐘的情形時，可能聚合結束後過硫酸鹽或其分解物殘存，形成雜質。

【0054】 （聚合時間）

聚合時，於降低聚合溫度且使用重亞硫酸（鹽）作為起始劑系的情形時，更重要的是抑制亞硫酸氣體的產生，防止雜質的形成。因此，聚合時的總滴加時間理想的是長至較佳為 150 分鐘～600 分鐘、更佳為 160 分鐘～450 分鐘、進而佳為 180 分鐘～300 分鐘。

於總滴加時間小於 150 分鐘的情形時，有作為起始劑系而添加的過硫酸鹽溶液及重亞硫酸（鹽）溶液的效果下降的傾向，故對於所得的(甲基)丙烯酸系共聚物，有導入至主鏈末端的磺酸基等含硫基的量減少的傾向。結果，有該聚合物的重量平均分子量變高的傾向。

另外，藉由在短期間滴加至反應系內，有可能引起重亞硫酸（鹽）過剩地存在。因此，有時此種過剩的重亞硫酸（鹽）分解而產生亞硫酸氣體，被釋放至系外或形成雜質。然而，可藉由在聚合溫度及起始劑量低的特定範圍內實施滴加來改善上述情況。

另一方面，於總滴加時間超過 600 分鐘的情形時，亞硫酸氣體的產生得到抑制，故所得的聚合物的性能良好，但有時生產性降低，使用用途受到限制。此處所謂總滴加時間，是指自最初的滴加成分（不限於一種成分）的滴加開始時起，直至最後的滴加成分（不限於一種成分）的滴加結束為止的時間。

#### 【0055】（單體的聚合固體成分濃度）

於上述單體、聚合起始劑及鏈轉移劑總量的滴加結束的時刻，水溶液中的固體成分濃度（即單體的聚合固體成分濃度）較

佳為 35 質量%以上，更佳為 40 質量%~70 質量%，進而佳為 45 質量%~65 質量%。若聚合反應結束時的固體成分濃度為 35 質量%以上，則能以高濃度且以一階段進行聚合，故可高效地獲得低分子量的(甲基)丙烯酸系共聚物，例如可省略濃縮步驟。因此，可大幅度地提高其製造效率、生產性，可抑制製造成本。

此處，若於聚合反應系中提高固體成分濃度，則有伴隨著聚合反應的進行的反應溶液的黏度上升變明顯，所得的聚合物的重量平均分子量亦大幅度地變高的傾向。然而，藉由在酸性側（25℃ 下的 pH 值為 1~6，羧酸的中和度為 0 mol%~25 mol%的範圍）進行聚合反應，可抑制伴隨著聚合反應的進行的反應溶液的黏度上升。因此，即便於高濃度的條件下進行聚合反應，亦可獲得低分子量的聚合物，可大幅度地提高聚合物的製造效率。

#### 【0056】（熟化步驟）

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，於所有使用原料的添加結束之後，亦能以提高單體的聚合率等為目的而設置熟化步驟。熟化時間通常為 1 分鐘~120 分鐘，較佳為 5 分鐘~90 分鐘，更佳為 10 分鐘~60 分鐘。於熟化時間小於 1 分鐘的情形時，有時熟化不充分而導致單體成分殘留，可能形成由殘存單體引起的雜質而導致性能降低等。另一方面，於熟化時間超過 120 分鐘的情形時，聚合物溶液可能會著色。

熟化步驟中的較佳的聚合物溶液的溫度為與上述聚合溫度相同的範圍。因此，此處的溫度亦是可於一定溫度（較佳為滴加結

束時刻的溫度)下保持，亦可於熟化中使溫度隨時間變化。

【0057】 (聚合後的步驟)

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，聚合較佳為如上述般於酸性條件下進行。因此，所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的羧酸的中和度(羧酸最終中和度)亦可於聚合結束後，視需要藉由適當添加適當的鹼成分作為後處理而設定於既定的範圍內。上述鹼成分可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬的氫氧化物；氫氧化鈣、氫氧化鎂等鹼土金屬的氫氧化物；氨，單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等有機胺類等。

最終中和度是根據其使用用途而不同，故並無特別限制。

尤其於用作酸性的聚合物的情形時的羧酸最終中和度較佳為 0 mol%~75 mol%，更佳為 0 mol%~70 mol%。於用作中性或鹼性的聚合物的情形時的羧酸最終中和度較佳為 75 mol%~100 mol%，更佳為 85 mol%~99 mol%。另外，於用作中性或鹼性的聚合物的情形時的最終中和度超過 99 mol%的情形時，聚合物水溶液可能會著色。

另外，於不中和而欲直接以酸性使用的情形時，由於反應系內為酸性，故有時於反應系內及其環境中殘存具有毒性的亞硫酸氣體。於此種情形時，理想的是加入過氧化氫等過氧化物而將其分解，或預先導入(吹入)空氣或氮氣而將其趕出。

再者，該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法可為批次式，亦可為連續式。

【0058】 如此而獲得的(甲基)丙烯酸系共聚物發揮以下效果：防止冷卻水系統的水垢障礙，並且抑制金屬的腐蝕。關於其機制，雖未必明確，但可認為：來源於(甲基)丙烯酸系單體(A)的結構單元(a)的羧基與作為水垢成分的鈣離子的親和性強，吸附於結晶的成長點，由此妨礙成長。另外，亦已知含有羧基的原材料具有防蝕性能，藉由將結構單元(a)設定為一定以上的 mol%，可兼具防水垢、防蝕效果。

其中，為了防止凝膠化，必須將來源於與鈣離子的相互作用小、溶解性高的(甲基)烯丙醚系單體(B)的結構單元(b)設定為一定以上的莫耳數，並且必須使主鏈末端為磺酸基而提高耐凝膠性能。

【0059】 繼而，對本發明的冷卻水系統的處理方法加以說明。

[冷卻水系統的處理方法]

於本發明的冷卻水系統的處理方法中，將含有上述(甲基)丙烯酸系共聚物的處理劑添加至具有下述水質的冷卻水系統中，防止冷卻水系統的水垢障礙，並且抑制金屬的腐蝕。

(甲基)丙烯酸系共聚物如上所述，特佳為包含結構單元(a)及結構單元(b)的共聚物，上述結構單元(a)來源於選自丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)及丙烯酸鈉(SA)中的一種或兩種以上的(甲基)丙烯酸系單體(A)，上述結構單元(b)來源於3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉(HAPS)。更具體而言，(甲基)丙烯酸系共聚物為 AA/HAPS、MAA/HAPS、AA/SA/HAPS、



AA/MAA/HAPS 等共聚物。

再者，於應用本發明的處理方法的情形時的運轉條件並無特別限制。

**【0060】**（冷卻水系統的水質）

本發明的冷卻水系統的處理方法是應用於具有以下水質的冷卻水系統：鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上，且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上。

添加至此種冷卻水系統中的包含上文所述的該(甲基)丙烯酸系共聚物的防水垢劑/防蝕劑（以下亦稱為「共聚物系防水垢劑/防蝕劑」）的添加方法並無特別限制，可添加於欲防止腐蝕、水垢的部位或其正前方等。

另外，其添加量並無特別限制，可根據要添加的冷卻水系統的水質而適當選擇，理想的是以該共聚物系防水垢劑/防蝕劑的濃度成為通常為 0.01 mg/L~100 mg/L、較佳為 2 mg/L~50 mg/L 的方式添加。

**【0061】** 該共聚物系防水垢劑/防蝕劑視需要可與其他防水垢劑或防蝕劑、黏泥控制劑（slime control agent）併用。

（可併用的防蝕劑）

可併用的防蝕劑例如可列舉：羥基亞乙基二膦酸或膦醯基丁烷三羧酸、乙二胺四亞甲基膦酸、氮基三甲基膦酸（nitrilo trimethyl phosphonic acid）等膦酸，正磷酸鹽，聚合磷酸鹽，磷酸酯，鋅鹽，鎳鹽，鉬鹽，鎢鹽，氧基羧酸鹽，三唑類，胺類等。

**【0062】**（可併用的防水垢劑）

可併用的防水垢劑例如可列舉：羥基亞乙基二膦酸或膦醯基丁烷三羧酸、乙二胺四亞甲基膦酸、氮基三甲基膦酸等膦酸，正磷酸鹽，聚合磷酸鹽，聚馬來酸，聚丙烯酸，馬來酸共聚物，馬來酸/丙烯酸，馬來酸/異丁烯，馬來酸/磺酸、丙烯酸/磺酸，丙烯酸/含非離子基的單體的共聚物，丙烯酸/磺酸/含非離子基的單體的三聚物等。

上述防水垢劑中的磺酸例如可列舉：乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、異戊二烯磺酸、3-烯丙氧基-2-羥基丙磺酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲基烯丙氧基苯磺酸及該等的金屬鹽等。

另外，上述防水垢劑中的含非離子基的單體例如可列舉：烷基醯胺（C1～C5 烷基醯胺）、甲基丙烯酸羥乙酯、加成莫耳數為 1～30 的(聚)環氧乙烷/丙烷的單(甲基)丙烯酸酯、加成莫耳數為 1～30 的單乙烯醚環氧乙烷/丙烷等。

**【0063】**（可併用的黏泥控制劑）

作為可併用的黏泥控制劑，例如可列舉氯化烷基二甲基苄基銨等四級銨鹽、氯甲基三噻唑啉、氯甲基異噻唑啉、甲基異噻唑啉或乙基胺基異丙基胺基甲基噻三嗪、次氯酸（hypochlorous acid）、次溴酸（hypobromous acid）、次氯酸與胺磺酸（sulfamic acid）的混合物等，亦可含有酵素、殺菌劑、著色劑、香料、水溶性有機溶劑及消泡劑等。

上述防水垢劑、防蝕劑、黏泥控制劑分別可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

#### 【0064】 [實施例]

以下，藉由實施例對本發明加以更詳細說明，但本發明不受該些例的任何限定。

再者，利用下述方法來進行防蝕性試驗、磷酸鈣水垢析出抑制試驗，並且利用下述方法來進行分子量的測定及末端磺酸基的有無的確認。

#### 【0065】 (1) 防蝕性試驗

將對尺寸為 50 mm×30 mm×1 mm、表面積為 0.31 dm<sup>2</sup> 的低碳鋼（日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）G3141SPSS-SB）進行#400 研磨並經甲苯脫脂的試片作為試樣，測定質量並將該質量作為試驗前質量。

於 5000 ml 的聚合物容器中，加入由 5000 ml 減去各試劑添加量所得的量的對野木鎮水進行脫氯所得的水，添加碳酸氫鈉水溶液、矽酸鈉水溶液、聚合物溶液、硫酸鎂水溶液、氯化鈉水溶液、磷酸溶液、氯化鈣水溶液、硫酸鈉水溶液、硫酸鋅水溶液後，利用少量的氫氧化鈉水溶液及硫酸水溶液來調整 pH 值而製成試驗水。將試驗水約 1000 ml 移至 1000 ml 燒杯中，設置於經保持為 40°C 的腐蝕試驗裝置的恆溫槽中，將上述試片螺固於旋轉軸上並浸漬於試驗水中，以 170 rpm 旋轉。試驗水的殘液是利用滾輪泵（roller pump）以 0.8 ml/min 向 1000 ml 燒杯中連續注入。

自浸漬試片起 3 天後取出試片，以酸清洗試片表面而將附著的腐蝕產物去除，測定經乾燥後的質量，將該質量作為試驗後質量。其後，根據試片的質量變化且藉由下式來計算腐蝕速度 (mdd)，評價防蝕性能。

$$\text{腐蝕速度 (mdd)} = \{ \text{試驗前質量 (mg)} - \text{試驗後質量 (mg)} \} / \{ \text{試片的表面積 (dm}^2\text{)} \times \text{試驗天數 (天)} \}$$

將腐蝕速度小於 10 mdd 的情況評價為◎，將腐蝕速度為 10 mdd 以上且小於 20 mdd 的情況評價為○，將腐蝕速度為 20 mdd 以上且小於 30 mdd 的情況評價為△，將腐蝕速度為 30 mdd 以上的情況評價為×。將水質條件示於表 1 中。

#### 【0066】 (2) 磷酸鈣水垢析出抑制試驗

於 500 ml 的錐形燒杯 (conical beaker) 中，加入由 500 ml 減去各試劑添加量所得的量的超純水，添加碳酸氫鈉水溶液、矽酸鈉水溶液、聚合物溶液、硫酸鎂水溶液、氯化鈉水溶液、磷酸溶液、氯化鈣水溶液、硫酸鈉水溶液後，利用少量的氫氧化鈉水溶液及硫酸水溶液來調整 pH 值，密封後，於 60°C 的恆溫槽中靜置 20 小時。其後，使用 0.1 μm 的濾紙來測定濾液的磷酸濃度，根據下述式來算出磷酸的檢測率。

$$\text{磷酸檢測率 (\%)} = (\text{試驗後的磷酸濃度} / \text{試驗前的磷酸濃度})$$

×100

將磷酸的檢測率為 90%以上的情況評價為◎，將磷酸的檢測率為 80%以上且小於 90%的情況評價為○，將磷酸的檢測率為 50%以上且小於 80%的情況評價為△，將磷酸的檢測率小於 50%的情況評價為×。將水質條件示於表 1 中。

【0067】 [表 1]

項目		回收水 A	回收水 B
pH 值	-	8.2	7.8
鈣硬度	mg/L 以 CaCO <sub>3</sub> 計	300	1200
磷酸	mg/L 以 PO <sub>4</sub> 計	3	20
鎂硬度	mg/L 以 CaCO <sub>3</sub> 計	150	600
M 鹼度	mg/L 以 CaCO <sub>3</sub> 計	150	60
二氧化矽	mg/L 以 SiO <sub>2</sub> 計	15	80
氯化物離子	mg/L 以 Cl 計	1200	2500
硫酸根離子	mg/L 以 SO <sub>4</sub> 計	1200	1000
鋅離子	mg/L 以 Zn 計	3	3
聚合物	mg/L 以固體成分計	10	10

回收水 A：設想以回收水作為補充水的水質

回收水 B：設想以回收水作為補充水的水質

## 【0068】 (3) 分子量

重量平均分子量是使用凝膠滲透層析儀（東曹股份有限公司製造的「HLC-8320GPC」）於以下條件下測定。

檢測器：示差折射計（Differential refractometer）RI

管柱：昭和電工股份有限公司製造，Shodex Asahipak GF-310-HQ、Shodex Asahipak GF-710-HQ、Shodex Asahipak GF-1G

溶析液 (eluent) : 0.1 N 乙酸鈉水溶液

流速 : 0.5 ml/min

管柱溫度 : 40°C

標準曲線 (standard curve) : 聚丙烯酸標準 (POLYACRYLIC ACID STANDARD) (創和科學股份有限公司製造)

**【0069】 (4) 末端磺酸基**

將 pH 值經調整為 1 的共聚物 (水溶液) 於室溫下減壓乾燥而將水蒸餾去除後, 將重水 (heavy water) 用作溶劑來進行 <sup>1</sup>H 核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 測定, 根據由在聚合物主鏈末端導入磺酸基所致的 2.7 ppm 的峰值的有無, 來確認末端磺酸基。

**【0070】 實施例 1~實施例 8 及比較例 1~比較例 9**

實施例 1~實施例 8 及比較例 1~比較例 9 中所用的聚合物溶液中的聚合物分別為使表 2 及表 3 所示的比例的單體聚合所得的共聚物, 且重量平均分子量及末端磺酸基的有無分別如表 2 及表 3 所示。

另外, 使用該共聚物進行防蝕能力評價試驗的結果所得的腐蝕速度 (mdd) 及進行磷酸鈣水垢抑制試驗的結果所得的磷酸檢測率 (%) 分別如表 2 及表 3 所示。

【0071】 [表 2]

	(甲基)丙烯酸系共聚物						防蝕能力評價 試驗腐蝕速度 (mdd)		磷酸鈣水垢抑 制試驗磷酸檢 測率(%)	
	構成	單體 (mol%)			重量 平均 分子 量	末端 磷酸 基	回收 水 A	回收 水 B	回收 水 A	回收 水 B
		AA	HAPS	HAPS/AA (莫耳比)						
實施例 1	AA/HAPS	82	18	0.22	8500	有	◎	◎	◎	◎
實施例 2	AA/HAPS	82	18	0.22	10500	有	◎	◎	◎	◎
實施例 3	AA/HAPS	82	18	0.22	13500	有	◎	◎	◎	◎
實施例 4	AA/HAPS	82	18	0.22	5500	有	◎	◎	○	◎
實施例 5	AA/HAPS	82	18	0.22	20000	有	◎	○	○	◎
實施例 6	AA/HAPS	88	12	0.14	9000	有	○	○	○	○
實施例 7	AA/HAPS	88	12	0.14	22000	有	○	○	○	○
實施例 8	AA/HAPS	88	12	0.14	36000	有	○	○	○	○

AA：丙烯酸

HAPS：3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉

【0072】 [表 3]

	(甲基)丙烯酸系共聚物							防蝕能力評價試驗腐蝕速度 (mdd)		磷酸鈣水垢抑制試驗磷酸檢測率 (%)	
	構成	單體 (mol%)				重量平均分子量	末端磺酸基	回收水 A	回收水 B	回收水 A	回收水 B
		AA	MA	HAPS	HAPS/AA (莫耳比)						
比較例 1	AA	100	-	-	-	5000	-	○	○	△	△
比較例 2	AA	100	-	-	-	10000	-	○	○	△	△
比較例 3	AA	100	-	-	-	50000	-	○	○	△	△
比較例 4	MA/AA	50	50	-	-	5000	-	○	○	×	×
比較例 5	MA/AA	50	50	-	-	11000	-	○	○	×	×
比較例 6	AA/HAPS	80	-	20	0.25	5000	無	○	△	△	△
比較例 7	AA/HAPS	91	-	9	0.10	3000	無	○	△	△	△
比較例 8	AA/HAPS	72	-	28	0.39	17000	有	△	△	○	◎
比較例 9	AA/HAPS	60	-	40	0.67	15000	有	△	△	◎	◎

AA：丙烯酸

MA：馬來酸

HAPS：3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉

【0073】 根據表 2 及表 3，於設想補充回收水的水質的磷酸鈣抑制試驗中，若比較磷酸檢測率，則依序為比較例 4、比較例 5 < 比較例 1~比較例 3、比較例 6、比較例 7 < 實施例、比較例 8、比較例 9。由該結果得知，於具有來源於丙烯酸 (AA) 及 3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉 (HAPS) 的結構單元的聚合物的主鏈末端具有磺酸基的實施例、比較例 8、比較例 9 中，於設想回收水為補充水的嚴格的水質中，顯示出優異的防水垢效果。可認為其原因在於：藉由導入主鏈末端磺酸基，不易引起與鈣離子的凝膠化。

得知比較例 1~比較例 5 由於不具有磺酸基，故防磷酸鈣水垢



的效果差。得知比較例 6、比較例 7 雖然具有來源於 HAPS 的結構單元，但於主鏈末端不具有磺酸基，故於設想回收水為補充水的水質中，防水垢效果變差。如此，可認為比較例 1~比較例 7 由於在主鏈末端不具有磺酸基，故引起與鈣離子的凝膠化，防水垢效果較實施例、比較例 8、比較例 9 差。

【0074】 於防蝕能力評價試驗中，若比較腐蝕速度，則依序為比較例 8、比較例 9 > 比較例 6、比較例 7 > 比較例 1~比較例 5 > 實施例。由該結果得知，羧基多的實施例、比較例 1~比較例 5 的防蝕效果高。可認為其原因在於：若羧基多，則容易吸附於腐蝕面上，故可抑制腐蝕的進行。

得知比較例 8、比較例 9 雖然顯示出與實施例同樣的優異的防水垢效果，但防蝕能力較實施例差。由該結果得知，若磺酸的比例超過 20 mol%，則防蝕效果降低，於設想回收水的水質中無法抑制腐蝕，無法兼具防水垢效果與防蝕效果。

由以上結果得知，於具有 AA、HAPS 的聚合物的主鏈末端具有磺酸基且 HAPS 的比例為 10 mol%~20 mol%的聚合物，其於設想回收水為補充水的水質中顯示出優異的防水垢效果與防蝕效果。

#### [產業上之可利用性]

【0075】 本發明的冷卻水系統的處理方法可於將回收水（再處理水）用於補充水的水垢成分及腐蝕性離子高的水質中，防止鈣系水垢對配管或熱交換器的附著而防止傳熱障礙、流量降低等障

礙，並且防止配管或熱交換器等的金屬的腐蝕。

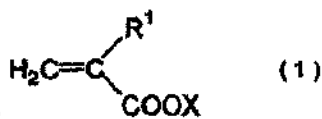
**【符號說明】**

**【0076】**

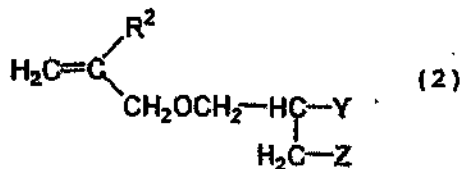
無

## 申請專利範圍

1. 一種冷卻水系統的處理方法，其是於鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上的冷卻水系統中，添加含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成的處理劑的冷卻水系統的處理方法，並且上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有來源於下述通式(1)所表示的(甲基)丙烯酸系單體(A)的結構單元(a)、及來源於下述通式(2)所表示的(甲基)烯丙醚系單體(B)的結構單元(b)，且所有來源於單體的結構單元 100 mol% 中，上述結構單元(a)的含量為 80 mol%~90 mol%，上述結構單元(b)的含量為 10 mol%~20 mol%，上述(甲基)丙烯酸系共聚物的至少一個主鏈末端為磺酸基或其鹽，



(式中， $\text{R}^1$  表示氫原子或甲基，X 表示氫原子、金屬原子、銨基或有機胺基)，



(式中， $\text{R}^2$  表示氫原子或甲基，Y 及 Z 分別獨立為羥基、磺酸基或其鹽，且 Y 及 Z 中的至少一個表示磺酸基或其鹽)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的冷卻水系統的處理方法，其中上述(甲基)丙烯酸系共聚物為包含上述結構單元 (a) 及上述結構單元 (b) 者，上述結構單元 (a) 來源於選自丙烯酸、甲基丙烯酸及丙烯酸鈉中的一種或兩種以上的(甲基)丙烯酸系單體 (A)，上述結構單元 (b) 來源於 3-(甲基)烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉。

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類： C02F 5/0 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

### 【發明名稱】

冷卻水系統的處理方法

PROCESSING METHOD OF COOLING WATER SYSTEM

### ○ 【中文】

本發明的冷卻水系統的處理方法是於鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上的冷卻水系統中，添加含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成的處理劑的冷卻水系統的處理方法，並且上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有來源於(甲基)丙烯酸系單體 (A) 的結構單元 (a)、及來源於特定的(甲基)烯丙醚系單體 (B) 的結構單元 (b)，且於所有來源於單體的結構單元 100 mol% 中，結構單元 (a) 的含量為 80 mol%~90 mol%，結構單元 (b) 的含量為 10 mol%~20 mol%，上述(甲基)丙烯酸系共聚物的至少一個主鏈末端為磺酸基或其鹽。

### 【英文】

A processing method of a cooling water system of the invention is the processing method of the cooling water system which a processing agent formed by containing a (meth)acrylic acid

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類： C02F 5/0 (2006.01)

C08F 229/06 (2006.01)

### 【發明名稱】

冷卻水系統的處理方法

PROCESSING METHOD OF COOLING WATER SYSTEM

### ○ 【中文】

本發明的冷卻水系統的處理方法是於鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上的冷卻水系統中，添加含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成的處理劑的冷卻水系統的處理方法，並且上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有來源於(甲基)丙烯酸系單體 (A) 的結構單元 (a)、及來源於特定的(甲基)烯丙醚系單體 (B) 的結構單元 (b)，且於所有來源於單體的結構單元 100 mol% 中，結構單元 (a) 的含量為 80 mol%~90 mol%，結構單元 (b) 的含量為 10 mol%~20 mol%，上述(甲基)丙烯酸系共聚物的至少一個主鏈末端為磺酸基或其鹽。

### 【英文】

A processing method of a cooling water system of the invention is the processing method of the cooling water system which a processing agent formed by containing a (meth)acrylic acid

copolymer is added to the cooling water system in which a calcium hardness is 300 mg/L or more by  $\text{CaCO}_3$ , and a concentration of a chloride ion and/or a sulfate ion is 1000 mg/L or more, and the (meth)acrylic acid copolymer contains a structure unit (a) derived from a (meth)acrylic acid monomer (A) and a structure unit (b) derived from a specific (meth)allyl ether monomer (B). Further, in all structure units 100 mol% derived from the monomers, a content of the structure unit (a) ranges from 80 mol% to 90 mol% and a content of the structure unit (b) ranges from 10 mol% to 20 mol%. At least one end of a main chain of the (meth)acrylic acid copolymer is a sulfonic acid group or its salt.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

copolymer is added to the cooling water system in which a calcium hardness is 300 mg/L or more by  $\text{CaCO}_3$ , and a concentration of a chloride ion and/or a sulfate ion is 1000 mg/L or more, and the (meth)acrylic acid copolymer contains a structure unit (a) derived from a (meth)acrylic acid monomer (A) and a structure unit (b) derived from a specific (meth)allyl ether monomer (B). Further, in all structure units 100 mol% derived from the monomers, a content of the structure unit (a) ranges from 80 mol% to 90 mol% and a content of the structure unit (b) ranges from 10 mol% to 20 mol%. At least one end of a main chain of the (meth)acrylic acid copolymer is a sulfonic acid group or its salt.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

冷卻水系統的處理方法

PROCESSING METHOD OF COOLING WATER SYSTEM

## 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種冷卻水系統的處理方法，詳細而言，本發明是有關於一種於鈣硬度高的冷卻水系統中，防止因鈣系水垢（scale）附著或沈積於配管或熱交換器的傳熱面上而產生的傳熱障礙、流量降低、金屬腐蝕的冷卻水系統的處理方法。

## 【先前技術】

【0002】 於開放循環冷卻水系統中，於與水接觸的傳熱面、配管上產生水垢障礙。另外，就省資源、省能源的立場而言，於進行高濃縮運轉的情形時，溶解的鹽類經濃縮，形成難溶性的鹽而成爲水垢。熱交換部中生成的水垢會引起傳熱障礙，附著於配管上的水垢會引起流量降低。另外已知，所生成的水垢剝離，並於系統內循環，由此泵、配管、熱交換部堵塞，並且伴隨著堵塞而促進配管、熱交換部中的水垢化等。

【0003】 所生成的水垢種類有碳酸鈣、硫酸鈣、亞硫酸鈣、磷酸鈣、矽酸鈣、矽酸鎂、氫氧化鎂、磷酸鋅、氫氧化鋅、鹼性碳酸鋅等。

爲了防止此種水垢的產生，可以使用防水垢劑。該防水垢劑通常使用：六偏磷酸鈉或三聚磷酸鈉等無機聚磷酸類，羥基亞乙基二膦酸 (hydroxy ethylidene phosphonic acid) 或膦醯基丁烷三羧酸 (phosphonobutane tricarboxylic acid) 等膦酸類，馬來酸、丙烯酸、衣康酸等含有羧基的原材料，視需要將其與乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、2-甲基丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸等具有磺酸基的乙烯系單體或丙烯醯胺等非離子性乙烯系單體組合而成的共聚物。

【0004】 另外，設於開放循環冷卻水系統中的金屬構件、例如碳鋼、銅或銅合金製的熱交換器或反應釜、配管由於與冷卻水接觸而受到腐蝕，故通常藉由添加化學藥劑來實施防蝕處理。

作為該化學藥劑，通常將正磷酸鹽、六偏磷酸鹽、羥基亞乙基膦酸鹽、膦醯基丁烷三羧酸鹽等磷化合物添加至冷卻水中。有時亦單獨或併用添加如鋅鹽或重鉻酸鹽般的重金屬鹽。

【0005】 再者，近年來，受到全球性的環境負荷降低與資源有效利用的趨勢的影響，將回收水（再處理水）用於補充水的冷卻水不斷增加。回收水具有鈣硬度、磷濃度、氯化物離子、硫酸根離子濃度高的特徵。由於該回收水的鈣硬度高，故將該回收水用於補充水時的課題可列舉：即便添加上述防水垢劑，亦無法防止水垢的產生。因此，爲了使冷卻水的鹽類濃縮降低，必須增大流動水量 (blow water amount)，難以節減用水。

【0006】 另一課題爲由氯化物離子、硫酸根離子濃度高所致的冷卻水系統的金屬腐蝕的加快。因此，將回收水作為冷卻水的補充

水時的課題在於：於水垢成分濃度及腐蝕性離子濃度高的水質中，同時實現防水垢與防蝕。

就防水垢的觀點而言，有注入硫酸等酸而使冷卻水的 pH 值降低的方法，但該方法由於添加酸而進一步提高作為腐蝕性離子的氯化物離子或硫酸根離子的濃度，故實際應用困難。

【0007】 已揭示有藉由軟水器將補充水中的鈣硬度去除，調整總鹼度及 pH 值的方法（專利文獻 1），但必須頻繁進行軟水器的再生，實際應用困難。

另外，作為於鈣硬度高的水系統中不發揮防水垢劑的效果的理由，於專利文獻 2 中可列舉聚合物與鈣的凝膠化反應，說明聚合物失去溶存性而沈澱，由此無法防水垢。作為其對策，提出有一種於主鏈末端具有磺酸基的(甲基)丙烯酸系聚合物，已記載由此提高耐凝膠性能，於高鈣濃度的水系統中亦發揮優異的防水垢效果。

根據該技術，即便於鈣硬度高的水質中亦可防水垢，但即便併用通常所使用的防蝕處理，於將腐蝕性離子的濃度高的回收水作為補充水的冷卻水系統中，亦未必可獲得充分的防蝕效果。另外實際情況為，即便欲提高防蝕性能而提高防蝕劑的濃度，其自身亦以磷酸鹽或氫氧化鋅等的形式成為水垢，故無法獲得效果。

【0008】 [先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利第 3928182 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 3650724 號公報

### 【發明內容】

【0009】 本發明是於此種狀況下所成，其目的在於提供一種冷卻水系統的處理方法，其於將回收水（再處理水）用於補充水的水垢成分及腐蝕性離子濃度高的水質中，防止鈣系水垢對配管或熱交換器的附著而防止傳熱障礙、流量降低等障礙，並且防止配管或熱交換器等的金屬的腐蝕。

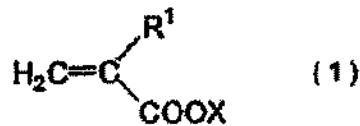
【0010】 本發明者等人爲了達成上述目的而反覆進行了努力研究，結果發現，藉由將處理劑添加至鈣硬度及氯化物離子或硫酸根離子的濃度高的冷卻水系統中，可達成上述目的，從而完成了本發明，上述處理劑是含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成，該(甲基)丙烯酸系共聚物以特定的比例而含有來源於特定的(甲基)丙烯酸系單體的結構單元(a)、及來源於特定的(甲基)烯丙醚系單體的結構單元(b)，並且至少一個主鏈末端爲磺酸基或其鹽。

【0011】 即，本發明提供一種冷卻水系統的處理方法，其是於鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而爲 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度爲 1000 mg/L 以上的冷卻水系統中，添加含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成的處理劑的冷卻水系統的處理方法，並且上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有來源於下述通式(1)所表示的(甲基)丙烯酸系單體(A)的結構單元(a)、及來源於下述通式(2)所表示的(甲基)烯丙醚系單體(B)的結構單元(b)，且於所有來源於單體的結構單元 100 mol% (莫耳百分比) 中，結構單元(a)的含量

為 80 mol%~90 mol%，結構單元 (b) 的含量為 10 mol%~20

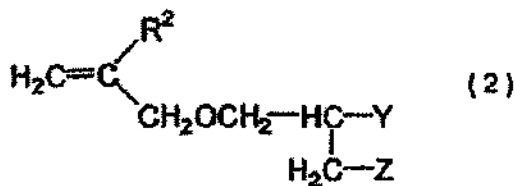
mol%，上述(甲基)丙烯酸系共聚物的至少一個主鏈末端為磺酸基或其鹽，

【0012】



(式中， $\text{R}^1$  表示氫原子或甲基， $\text{X}$  表示氫原子、金屬原子、銨基或有機胺基)，

【0013】



(式中， $\text{R}^2$  表示氫原子或甲基， $\text{Y}$  及  $\text{Z}$  分別獨立為羥基、磺酸基或其鹽，且  $\text{Y}$  及  $\text{Z}$  中的至少一個表示磺酸基或其鹽)。

[發明的效果]

【0014】 根據本發明，可提供一種冷卻水系統的處理方法，其於將回收水（再處理水）用於補充水的水垢成分及腐蝕性離子濃度高的水質中，防止鈣系水垢對配管或熱交換器的附著而防止傳熱障礙、流量降低等障礙，並且防止配管或熱交換器等的金屬的腐

蝕。

### 【圖式簡單說明】

【0015】

無

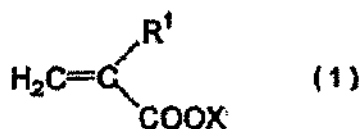
### 【實施方式】

【0016】 本發明的冷卻水系統的處理方法的特徵在於：於具有鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上的水質的冷卻水系統中，添加處理劑，防止冷卻水系統的水垢障礙並且抑制金屬的腐蝕，上述處理劑含有具有特定結構的(甲基)丙烯酸系共聚物。

【0017】 [(甲基)丙烯酸系共聚物]

本發明的冷卻水系統的處理方法中所用的處理劑中所含有的(甲基)丙烯酸系共聚物為含有結構單元(a)及結構單元(b)的共聚物，上述結構單元(a)來源於下述通式(1)所表示的(甲基)丙烯酸系單體(A)，上述結構單元(b)來源於下述通式(2)所表示的(甲基)烯丙醚系單體(B)。

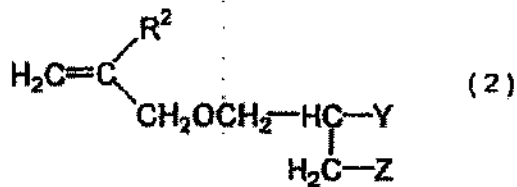
【0018】



(式中， $\text{R}^1$  表示氫原子或甲基，X 表示氫原子、金屬原子、銨

基或有機胺基)

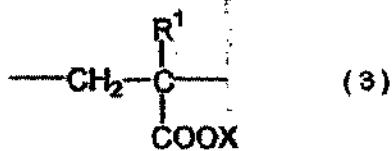
【0019】



(式中， $\text{R}^2$  表示氫原子或甲基，Y 及 Z 分別獨立為羥基、磺酸基或其鹽，且 Y 及 Z 中的至少一個表示磺酸基或其鹽)

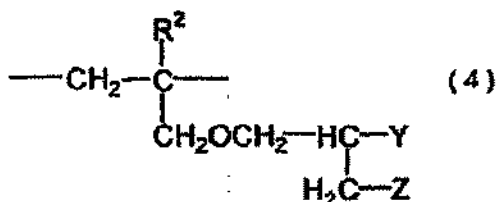
上述結構單元 (a)、結構單元 (b) 具體而言分別是指下述通式 (3)、通式 (4) 所表示的結構單元。

【0020】



(式中， $\text{R}^1$  及 X 與上述通式 (1) 相同)

【0021】



(式中， $R^2$ 、Y 及 Z 與上述通式 (2) 相同)

**【0022】 ((甲基)丙烯酸系單體 (A))**

該(甲基)丙烯酸系單體 (A) 為上述通式 (1) 所表示者，作為通式 (1) 中的 X 的金屬原子的具體例例如可列舉鋰、鈉、鉀等，有機胺基的具體例例如可列舉單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

該(甲基)丙烯酸系單體 (A) 的具體例例如可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸及該等的鹽 (例如鈉鹽、鉀鹽、鉍鹽等)，該等中，特佳為丙烯酸、丙烯酸鈉、甲基丙烯酸。該等可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

再者，上述「(甲基)丙烯酸系」是指丙烯酸系及甲基丙烯酸系兩者。其他類似用語亦相同。

**【0023】 ((甲基)烯丙醚系單體 (B))**

該(甲基)烯丙醚系單體 (B) 為上述通式 (2) 所表示者，通式 (2) 中，作為 Y 及 Z 的磺酸基或其鹽中，金屬鹽的具體例例如可列舉鈉、鉀、鋰等的鹽，有機胺基的鹽的具體例例如可列舉單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

上述(甲基)烯丙醚系單體 (B) 的具體例例如可列舉：3-(甲基)烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸及其鹽、3-(甲基)烯丙氧基-1-羥基-2-丙磺酸及其鹽，該等中，特佳為 3-(甲基)烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉。該等可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

再者，上述「(甲基)烯丙醚系」是指烯丙醚系及甲基烯丙醚系兩者。其他類似用語亦相同。



**【0024】** <莫耳比>

該(甲基)丙烯酸系共聚物為含有來源於(甲基)丙烯酸系單體 (A) 的結構單元 (a)、及來源於(甲基)烯丙醚系單體 (B) 的結構單元 (b) 的共聚物，於所有來源於單體的結構單元 100 mol%中，結構單元 (a) 的含量為 80 mol%~90 mol%的比例，結構單元 (b) 的含量為 10 mol%~20 mol%的比例。若結構單元 (a) 的含量超過 90 mol%，則與鈣的親和性變得過強，於應用於鈣硬度高的水系統中的情形時，聚合物容易凝膠化而沈澱，無法發揮性能，若結構單元 (a) 的含量小於 80 mol%，則有助於防蝕的羧基的比例小，故防蝕性能降低。

**【0025】** <分子量>

該(甲基)丙烯酸系共聚物的重量平均分子量較佳為 1000~40000 左右。若該(甲基)丙烯酸系共聚物的重量平均分子量超過 40000，則耐凝膠性能降低，若該(甲基)丙烯酸系共聚物的重量平均分子量小於 1000，則防水垢能力降低。再者，該(甲基)丙烯酸系共聚物的重量平均分子量更佳為 5000~38000。

再者，上述重量平均分子量為由凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography, GPC 法) 所得的標準聚丙烯酸換算的值。

**【0026】** (其他單體 (C))

該(甲基)丙烯酸系共聚物只要至少以上述比例而含有上述結構單元 (a) 及上述結構單元 (b) 即可，除了該等以外，亦可含

有結構單元 (c)，該結構單元 (c) 來源於可與(甲基)丙烯酸系單體 (A) 或(甲基)烯丙醚系單體 (B) 共聚合的其他單體 (C)。於該情形時，相對於所有來源於單體的結構單元 100 mol%，結構單元 (c) 的比率較佳為 10 mol%以下，更佳為 5 mol%以下。

【0027】 其他單體 (C) 例如可列舉：2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、甲基丙烯酸-2-磺酸基乙酯等含磺酸基的不飽和單體及該等的鹽；N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基-N-甲基甲醯胺、N-乙烯基-甲基乙醯胺、N-乙烯基噁唑啉酮 (N-vinyl oxazolidone) 等 N-乙烯基單體；(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺等含氮的非離子性不飽和單體；3-(甲基)烯丙氧基-1,2-二羥基丙烷、(甲基)烯丙醇、異戊二烯醇 (isoprenol) 等含羥基的不飽和單體；於 3-(甲基)烯丙氧基-1,2-二羥基丙烷上加成 1 莫耳~200 莫耳左右的環氧乙烷所得的化合物 (3-(甲基)烯丙氧基-1,2-二(聚)氧伸乙基醚丙烷)、於(甲基)烯丙醇上加成 1 莫耳~100 莫耳左右的環氧乙烷而成的化合物等含有聚氧伸乙基的不飽和單體；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯等(甲基)丙烯酸酯；衣康酸等不飽和二羧酸單體；苯乙烯等芳香族不飽和單體等。

該些單體 (C) 可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0028】 (製造方法)

該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法可列舉：使含有上述單體

(A)、單體 (B) 及視需要而使用的單體 (C) 的單體混合物 (以下簡稱為「單體混合物」) 於聚合起始劑的存在下聚合的方法。

**【0029】** < 聚合起始劑 >

聚合起始劑可使用公知者。例如較佳為：過氧化氫；過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等過硫酸鹽；二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]<sub>n</sub>水合物、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸鹽二水合物、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)等偶氮系化合物；過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過乙酸、過氧化二-第三丁基、氫過氧化枯烯 (cumene hydroperoxide) 等有機過氧化物等。該些聚合起始劑中，就提高所得的聚合物的耐凝膠性的觀點而言，較佳為使用後述過硫酸鹽。

**【0030】** 該聚合起始劑的使用量只要為可引發單體混合物的共聚合的量，則並無特別限制，除了以下特別記載的情形以外，理想的是相對於單體混合物 1 莫耳而較佳為 15 g 以下，更佳為 1 g ~ 12 g。

**【0031】** < 鏈轉移劑 >

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，視需要亦可於不對聚合造成不良影響的範圍內，使用鏈轉移劑作為聚合物的分子量

調整劑。

鏈轉移劑具體可列舉：巯基乙醇、硫代甘油 (thioglycerol)、硫代乙醇酸 (thioglycolic acid)、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、硫代蘋果酸、硫代乙醇酸辛酯、3-巯基丙酸辛酯、2-巯基乙磺酸、正十二烷基硫醇、辛基硫醇、丁基硫代乙醇酸酯等硫醇系鏈轉移劑；四氯化碳、二氯甲烷 (methylene chloride)、溴仿、溴三氯乙烷等鹵化物；異丙醇、甘油等二級醇；亞磷酸 (phosphorous acid)、次磷酸 (hypophosphorous acid) 及其鹽 (次磷酸鈉、次磷酸鉀等) 或亞硫酸、重亞硫酸 (bisulfurous acid)、二亞硫磺酸 (dithionous acid)、焦亞硫酸 (metabisulfurous acid) 及其鹽 (以下亦稱為「重亞硫酸 (鹽) 類」。例如重亞硫酸鈉、重亞硫酸鉀、二亞硫磺酸鈉、二亞硫磺酸鉀、焦亞硫酸鈉、焦亞硫酸鉀等) 等低級氧化物及其鹽等。上述鏈轉移劑可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

**【0032】** 若使用該鏈轉移劑，則可抑制所製造的共聚物以必要程度以上進行高分子量化，可高效地製造低分子量的共聚物。該等中，於本發明的共聚合反應中，較佳為使用重亞硫酸 (鹽) 類。藉此，可於所得的共聚物的主鏈末端高效地導入磺酸基，並且可提高耐凝膠性。另外，藉由使用重亞硫酸 (鹽) 類作為鏈轉移劑，可改善共聚物 (組成物) 的色調，故較佳。

鏈轉移劑的添加量只要為單體混合物良好地聚合的量，則並無限制，除了以下特別記載的情形以外，較佳為相對於單體混合物 1 莫耳而較佳為 1 g~20 g，更佳為 2 g~15 g。

**【0033】** <起始劑系>

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，較佳為將過硫酸鹽及重亞硫酸（鹽）類各一種以上組合而用作起始劑系（聚合起始劑與鏈轉移劑的組合）。藉此，可於聚合物主鏈末端高效地導入磺酸基，獲得除了分散能力或螯合（chelate）能力以外耐凝膠性亦優異的低分子量的水溶性聚合物，有效地表現出本發明的作用效果。藉由除了過硫酸鹽以外，亦將重亞硫酸（鹽）類添加至起始劑系中，可抑制所得的聚合物以必要程度以上進行高分子量化，高效地製造低分子量的聚合物。

上述過硫酸鹽具體可列舉過硫酸鈉、過硫酸鉀及過硫酸銨等。

另外，本發明中所謂重亞硫酸（鹽）類，如上所述，其中較佳為重亞硫酸鈉、重亞硫酸鉀、重亞硫酸銨。

**【0034】** 關於併用上述過硫酸鹽及重亞硫酸（鹽）類的情形時的添加比率，相對於過硫酸鹽 1 質量份，重亞硫酸（鹽）類較佳為 0.1 質量份～5 質量份，更佳為 0.2 質量份～3 質量份，進而佳為 0.2 質量份～2 質量份的範圍內。若相對於過硫酸鹽 1 質量份而重亞硫酸（鹽）類小於 0.1 質量份，則有重亞硫酸（鹽）的效果變少的傾向。因此，有聚合物的末端的磺酸基的導入量減少、共聚物的耐凝膠性降低的傾向。另外，有(甲基)丙烯酸系共聚物的重量平均分子量亦變高的傾向。另一方面，若相對於過硫酸鹽 1 質量份而重亞硫酸（鹽）類超過 5 質量份，則有以下傾向：於無法與添加比率相應地獲得重亞硫酸（鹽）類的效果的狀態下，於聚合反

應系中過剩地供給（浪費地消耗）重亞硫酸（鹽）類。因此，過剩的重亞硫酸（鹽）類於聚合反應系內分解，大量產生亞硫酸氣體（ $\text{SO}_2$  氣體）。除此以外，有(甲基)丙烯酸系共聚物中的雜質大量生成、所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的性能降低的傾向。另外，有低溫保持時的雜質容易析出的傾向。

【0035】 關於使用上述過硫酸鹽及重亞硫酸（鹽）類的情形時的添加量，相對於單體混合物 1 莫耳，過硫酸鹽及重亞硫酸（鹽）類的合計量較佳為 2 g~20 g，更佳為 2 g~15 g，進而佳為 3 g~10 g，進而更佳為 4 g~9 g。於上述過硫酸鹽及重亞硫酸（鹽）類的添加量小於 2 g 的情形時，有所得的聚合物的分子量增加的傾向。除此以外，有導入至所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的末端的磺酸基減少的傾向。另一方面，於添加量超過 20 g 的情形時，有以下傾向：無法與添加量相應地獲得過硫酸鹽及重亞硫酸（鹽）類的效果，反而所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的純度降低。

【0036】 上述過硫酸鹽亦可溶解於後述溶劑、較佳為溶解於水中而以過硫酸鹽的溶液（較佳為水溶液）的形態添加。以該過硫酸鹽溶液（較佳為水溶液）的形式使用的情形時的濃度較佳為 1 質量%~35 質量%，更佳為 5 質量%~35 質量%，進而佳為 10 質量%~30 質量%。此處，於過硫酸鹽溶液的濃度小於 1 質量%的情形時，產品的濃度降低，運輸及保管變煩雜。另一方面，於過硫酸鹽溶液的濃度超過 35 質量%的情形時，操作變困難。

【0037】 上述重亞硫酸（鹽）類亦可溶解於後述溶劑、較佳為溶

解於水中而以重亞硫酸（鹽）類的溶液（較佳為水溶液）的形態添加。以該重亞硫酸（鹽）類溶液（較佳為水溶液）的形式使用的情形時的濃度較佳為 10 質量%~42 質量%，更佳為 20 質量%~42 質量%，進而佳為 32 質量%~42 質量%。此處，於重亞硫酸（鹽）類溶液的濃度小於 10 質量%的情形時，產品的濃度降低，運輸及保管變煩雜。另一方面，於重亞硫酸（鹽）類溶液的濃度超過 42 質量%的情形時，操作變困難。

### ○ 【0038】 < 其他添加劑 >

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，作為將上述單體混合物於水溶液中聚合時可用於聚合反應系的起始劑或鏈轉移劑以外的其他添加劑，可於不對本發明的作用效果造成影響的範圍內，適量添加適當的添加劑，例如重金屬濃度調整劑、pH 調整劑等。

○ 【0039】 上述重金屬濃度調整劑並無特別限制，例如可利用多價金屬化合物或單體。具體可列舉：三氯氧釩（vanadium trichloride oxide）、三氯化釩、草酸氧釩、硫酸氧釩、無水釩酸、偏釩酸銨、硫酸銨硫酸釩（ammonium sulfate hypovanadas） $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硫酸銨釩 $[(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 、乙酸銅（II）、銅（II）、溴化銅（II）、乙醯乙酸銅（II）、氯化銅（II）銨、氯化銅銨、碳酸銅、氯化銅（II）、檸檬酸銅（II）、甲酸銅（II）、氫氧化銅（II）、硝酸銅、環烷酸銅、油酸銅（II）、馬來酸銅、磷酸銅、硫酸銅（II）、氯化亞銅（cuprous chloride）、氰化銅（I）、

碘化銅、氧化銅 (I)、硫氰酸銅、乙醯丙酮酸鐵、檸檬酸鐵銨、草酸鐵(III)銨 (ferric ammonium oxalate)、硫酸鐵 (II) 銨 (ferrous ammonium sulfate)、硫酸鐵 (III) 銨 (ferric ammonium sulfate)、檸檬酸鐵、富馬酸鐵、馬來酸鐵、乳酸亞鐵 (ferrous lactate)、硝酸鐵 (ferric nitrate)、五羰基鐵、磷酸鐵 (ferric phosphate)、焦磷酸鐵 (ferric pyrophosphate) 等水溶性多價金屬鹽；五氧化釩、氧化銅 (II)、氧化亞鐵 (ferrous oxide)、氧化鐵 (ferric oxide) 等多價金屬氧化物；硫化鐵 (III)、硫化鐵 (II)、硫化銅等多價金屬硫化物；銅粉末、鐵粉末等。

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，由於較佳為所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的重金屬離子濃度為 0.05 ppm~10 ppm，故理想的是視需要而適量添加上述重金屬濃度調整劑。

#### 【0040】 (聚合溶劑)

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造中，通常將上述單體混合物於溶劑中聚合，此時用於聚合反應系中的溶劑較佳為水、醇、二醇、甘油、聚乙二醇類等水性的溶劑，特佳為水。該等可單獨使用一種或組合使用兩種以上。另外，為了提高上述單體混合物於溶劑中的溶解性，亦可於不對各單體的聚合造成不良影響的範圍內適當添加有機溶劑。

【0041】 上述有機溶劑具體可自以下化合物中適當選擇使用一種或兩種以上：甲醇、乙醇等低級醇；二甲基甲醛等醯胺類；二乙醚、二噁烷等醚類等。



相對於單體混合物總量，上述溶劑的使用量較佳為 40 質量%~200 質量%，更佳為 45 質量%~180 質量%，進而佳為 50 質量%~150 質量%的範圍。於該溶劑的使用量小於 40 質量%的情形時，分子量變高。另一方面，於該溶劑的使用量超過 200 質量%的情形時，所製造的(甲基)丙烯酸系共聚物的濃度變低，視情況不同有時必須去除溶劑。再者，該溶劑的大部分或總量只要於聚合初期添加至反應容器內即可，例如可將一部分溶劑單獨於聚合中適當添加（滴加）至反應系內，亦能以使單體混合物成分、起始劑成分或其他添加劑預先溶解於溶劑中的形態，與該些成分一併於聚合中適當添加（滴加）至反應系內。

#### 【0042】（聚合溫度）

上述單體混合物的聚合溫度並無特別限定。就高效地製造聚合物的觀點而言，聚合溫度較佳為 50℃ 以上，更佳為 70℃ 以上，或較佳為 99℃ 以下，更佳為 95℃ 以下。於聚合溫度低於 50℃ 的情形時，除了分子量上升、雜質增加以外，聚合時間耗費過長，故生產性降低。另一方面，於將聚合溫度設定為 99℃ 以下的情形時，於使用重亞硫酸(鹽)作為起始劑系的情形時可抑制重亞硫酸(鹽)分解而大量產生亞硫酸氣體的情況，故較佳。此處所謂聚合溫度，是指反應系內的反應溶液溫度。

【0043】 尤其於自室溫起開始聚合的方法（室溫開始法）的情況下，例如若為每 1 批次以 180 分鐘進行聚合的情形（180 分鐘處方（prescription）），則於 70 分鐘以內、較佳為以 0 分鐘~50 分鐘、

更佳為以 0 分鐘～30 分鐘達到設定溫度（只要在上述聚合溫度的範圍內即可，較佳為 70℃～90℃，更佳為 80℃～90℃ 左右）。其後，理想的是維持該設定溫度至聚合結束為止。於升溫時間偏離上述範圍的情形時，所得的(甲基)丙烯酸系共聚物有進行高分子量化之虞。再者，示出了聚合時間為 180 分鐘的例子，但於聚合時間的處方不同的情形時，理想的是參照該例，以升溫時間相對於聚合時間的比例相同的方式設定升溫時間。

#### 【0044】（反應系的壓力、反應環境）

於上述單體混合物的聚合時，反應系內的壓力並無特別限定，可為常壓（大氣壓）下、減壓下、加壓下的任一壓力下。較佳為於使用重亞硫酸（鹽）作為起始劑系的情形時，於聚合中防止亞硫酸氣體的釋放而可實現低分子量化，故較佳為於常壓下進行或將反應系內密閉而於加壓下進行。另外，若於常壓（大氣壓）下進行聚合，則無需一併設置加壓裝置或減壓裝置，另外無需使用耐壓製的反應容器或配管。因此，就製造成本的觀點而言，較佳為常壓（大氣壓）。即，只要根據所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的使用目的來適當設定最佳的壓力條件即可。

反應系內的環境可保持空氣環境，但較佳為設定為惰性環境。例如理想的是於聚合開始前以氮氣等惰性氣體對反應系內進行置換。藉此，可防止反應系內的環境氣體（例如氧氣等）溶解於液相內而作為聚合抑制劑發揮作用的情況。結果，可防止起始劑（過硫酸鹽等）失活而減少的情況，可實現更低分子量化。

**【0045】**（聚合中的中和度）

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，上述單體混合物的聚合反應理想的是於酸性條件下進行。藉由在酸性條件下進行反應，可抑制聚合反應系的水溶液的黏度上升，良好地製造低分子量的(甲基)丙烯酸系共聚物。而且，由於可於濃度較先前高的條件下進行聚合反應，故可大幅度地提高製造效率。特別是藉由將聚合中的中和度降低至 0 mol%~25 mol%，可加倍地提高由上述起始劑量減少所帶來的效果，可格外地提高雜質的減少效果。進而，理想的是以聚合中的反應溶液於 25°C 下的 pH 值成爲 1~6 的方式調整。藉由在此種酸性條件下進行聚合反應，能以高濃度且以一階段進行聚合，故可省略濃縮步驟。因此，生產性大幅度地提高，亦可抑制製造成本的上升。

**【0046】** 上述酸性條件中，聚合中的反應溶液於 25°C 下的 pH 值較佳爲 1~6，更佳爲 1~5，進而佳爲 1~4。於該 pH 值小於 1 的情形時，例如於使用重亞硫酸（鹽）作爲起始劑系的情形時，可能產生亞硫酸氣體而產生裝置的腐蝕。另一方面，於 pH 值超過 6 的情形時，於使用重亞硫酸（鹽）類作爲起始劑系的情形時，重亞硫酸（鹽）類的效率降低，分子量增大。

用以調整反應溶液的 pH 值的 pH 調整劑可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬的氫氧化物，氫氧化鈣、氫氧化鎂等鹼土金屬的氫氧化物，氨，單乙醇胺、三乙醇胺等有機胺鹽等。該等可單獨使用一種或組合使用兩種以上。該等中，較佳爲氫氧化鈉、氫

氧化鉀等鹼金屬的氫氧化物，特佳為氫氧化鈉。本說明書中，有時將該等簡稱為「pH 調整劑」或「中和劑」。

**【0047】** 聚合中的中和度較佳為 0 mol%~25 mol%，更佳為 1 mol%~15 mol%，進而佳為 2 mol%~10 mol%的範圍內。若聚合中的中和度為該範圍內，則可最良好地共聚合，可減少雜質而製造耐凝膠性良好的聚合物。另外，可於聚合反應系的水溶液的黏度不上升的情況下良好地製造低分子量的聚合物。而且，由於可於濃度較先前高的條件下進行聚合反應，故可大幅度地提高製造效率。

另一方面，於聚合中的中和度超過 25 mol%的情形時，有時重亞硫酸（鹽）類的鏈轉移效率降低，分子量增大。除此以外，伴隨著聚合進行，聚合反應系的水溶液的黏度上升變明顯。結果，所得的聚合物的分子量增大至必要程度以上，無法獲得低分子量的聚合物。進而，有時無法充分發揮由上述中和度降低所得的效果，難以大幅度地減少雜質。

**【0048】** 此處的中和方法並無特別限制。例如，可將(甲基)丙烯酸鈉等(甲基)丙烯酸鹽用作原料的一部分，亦可將氫氧化鈉等鹼金屬的氫氧化物等用作中和劑而於聚合中進行中和，亦可將該等併用。另外，中和時的中和劑的添加形態可為固體，亦可為溶解於適當的溶劑中的水溶液、較佳為溶解於水中的水溶液。

使用水溶液的情形時的水溶液濃度較佳為 10 質量%~60 質量%，更佳為 20 質量%~55 質量%，進而佳為 30 質量%~50 質量%。

於該水溶液濃度小於 10 質量%的情形時，產品的濃度降低，運輸及保管變煩雜，於該水溶液濃度超過 60 質量%的情形時，可能發生析出（precipitation），且黏度亦變高，故送液變繁雜。

**【0049】**（原料的添加條件）

於聚合時，上述單體混合物、起始劑、鏈轉移劑及其他添加劑較佳為將該等預先溶解於適當的溶劑（較佳為種類與被滴加液用的溶劑相同的溶劑）中，製成單體混合物溶液、起始劑溶液及鏈轉移劑溶液及其他添加劑溶液，一面對已添加至反應容器內的（水性的）溶劑（視需要經調節為既定溫度者）以既定的滴加時間連續地滴加各溶液，一面進行聚合。進而，水性的溶劑的一部分亦可與反應系內的容器中預先添加的初期添加的溶劑不同而於之後滴加。然而，不限制於該製造方法。

例如，關於滴加方法，可連續地滴加，亦可間斷地多次少量滴加。亦可初期添加一種或兩種以上的單體的一部分或總量。另外，一種或兩種以上的單體的滴加速度（滴加量）可自滴加的開始至結束為止，一直固定（一定量）地滴加，或亦可根據聚合溫度等而使滴加速度（滴加量）隨時間變化。另外，即便同樣地滴加所有的滴加成分，亦可使各滴加成分開始時或結束時錯開，或者縮短或延長滴加時間。

**【0050】** 於使用重亞硫酸（鹽）類作為起始劑系的情形時，聚合初期的分子量對最終分子量有大的影響。因此，為了降低初期分子量，理想的是自聚合開始起於較佳為 60 分鐘以內、更佳為 30

分鐘以內、進而佳為 10 分鐘以內添加（滴加）5 質量%~20 質量%的重亞硫酸（鹽）類或其溶液。尤其如下文將述般，於自室溫起開始聚合的情形時有效。

另外，聚合時的滴加成分中，關於使用重亞硫酸（鹽）類作為起始劑系的情形時的重亞硫酸（鹽）類或其溶液的滴加時間，較佳為較單體（A）、單體（B）的滴加結束早較佳為 1 分鐘~30 分鐘、更佳為 1 分鐘~20 分鐘、進而佳為 1 分鐘~15 分鐘結束滴加。藉此，可減少聚合結束後的重亞硫酸（鹽）類量，可有效且高效地抑制由該重亞硫酸（鹽）類所致的亞硫酸氣體的產生或雜質的形成。因此，於聚合結束後，可格外地減少氣相部的亞硫酸氣體溶解於液相中而成的雜質。於聚合結束後重亞硫酸（鹽）類殘存的情形時，會生成雜質而導致聚合物的性能降低或低溫保持時的雜質析出等。因此，理想的是於聚合的結束時含有重亞硫酸（鹽）類的起始劑系被消耗而不殘存。

**【0051】** 此處，於使重亞硫酸（鹽）類（溶液）的滴加結束時間較單體（A）、單體（B）的滴加結束時間可僅提早少於 1 分鐘的情形時，有時於聚合結束後重亞硫酸（鹽）類殘存。此種情形包括：重亞硫酸（鹽）類或其溶液的滴加結束與單體（A）、單體（B）的滴加結束為同時的情形，或重亞硫酸（鹽）類（溶液）的滴加結束較遲於單體（A）、單體（B）的滴加結束的情形。於此種情形時，有難以有效且高效地抑制亞硫酸氣體的產生或雜質的形成的傾向，有時殘存的起始劑對所得的聚合物的熱穩定性造成不良影

響。另一方面，於重亞硫酸（鹽）類或其溶液的滴加結束時間較單體（A）、單體（B）的滴加結束時間提早超過 30 分鐘的情形時，重亞硫酸（鹽）類被消耗至聚合結束。因此，有分子量增大的傾向。此外，聚合中重亞硫酸（鹽）類的滴加速度較單體（A）、單體（B）的滴加速度快，於短時間內被大量滴加，故有於其滴加期間中大量產生雜質或亞硫酸氣體的傾向。

○ **【0052】** 另外，於聚合時的滴加成分中，使用重亞硫酸（鹽）類作為起始劑系的情形時的過硫酸鹽（溶液）的滴加結束時間理想的是較單體（A）、單體（B）的滴加結束時間延遲較佳為 1 分鐘～30 分鐘、更佳為 1 分鐘～25 分鐘、進而佳為 1 分鐘～20 分鐘。藉此，可減少聚合結束後殘存的單體分量等，可格外地減少由殘存單體引起的雜質。

○ **【0053】** 此處，於過硫酸鹽（溶液）的滴加結束時間較單體（A）、單體（B）的滴加結束時間可僅延遲小於 1 分鐘的情形時，有時聚合結束後單體成分殘存。此種情形包括：過硫酸鹽（溶液）的滴加結束與單體（A）、單體（B）的滴加結束為同時的情形，或過硫酸鹽（溶液）的滴加結束早於單體（A）、單體（B）的滴加結束的情形。於此種情形時，有難以有效且高效地抑制雜質的形成的傾向。另一方面，於過硫酸鹽（溶液）的滴加結束時間較單體（A）、單體（B）的滴加結束時間延遲超過 30 分鐘的情形時，可能聚合結束後過硫酸鹽或其分解物殘存，形成雜質。

**【0054】** （聚合時間）

聚合時，於降低聚合溫度且使用重亞硫酸（鹽）作為起始劑系的情形時，更重要的是抑制亞硫酸氣體的產生，防止雜質的形成。因此，聚合時的總滴加時間理想的是長至較佳為 150 分鐘～600 分鐘、更佳為 160 分鐘～450 分鐘、進而佳為 180 分鐘～300 分鐘。

於總滴加時間小於 150 分鐘的情形時，有作為起始劑系而添加的過硫酸鹽溶液及重亞硫酸（鹽）溶液的效果下降的傾向，故對於所得的(甲基)丙烯酸系共聚物，有導入至主鏈末端的磺酸基等含硫基的量減少的傾向。結果，有該聚合物的重量平均分子量變高的傾向。

另外，藉由在短期間滴加至反應系內，有可能引起重亞硫酸（鹽）過剩地存在。因此，有時此種過剩的重亞硫酸（鹽）分解而產生亞硫酸氣體，被釋放至系外或形成雜質。然而，可藉由在聚合溫度及起始劑量低的特定範圍內實施滴加來改善上述情況。

另一方面，於總滴加時間超過 600 分鐘的情形時，亞硫酸氣體的產生得到抑制，故所得的聚合物的性能良好，但有時生產性降低，使用用途受到限制。此處所謂總滴加時間，是指自最初的滴加成分（不限於一種成分）的滴加開始時起，直至最後的滴加成分（不限於一種成分）的滴加結束為止的時間。

#### 【0055】（單體的聚合固體成分濃度）

於上述單體、聚合起始劑及鏈轉移劑總量的滴加結束的時刻，水溶液中的固體成分濃度（即單體的聚合固體成分濃度）較



佳為 35 質量%以上，更佳為 40 質量%~70 質量%，進而佳為 45 質量%~65 質量%。若聚合反應結束時的固體成分濃度為 35 質量%以上，則能以高濃度且以一階段進行聚合，故可高效地獲得低分子量的(甲基)丙烯酸系共聚物，例如可省略濃縮步驟。因此，可大幅度地提高其製造效率、生產性，可抑制製造成本。

此處，若於聚合反應系中提高固體成分濃度，則有伴隨著聚合反應的進行的反應溶液的黏度上升變明顯，所得的聚合物的重量平均分子量亦大幅度地變高的傾向。然而，藉由在酸性側（25℃下的 pH 值為 1~6，羧酸的中和度為 0 mol%~25 mol%的範圍）進行聚合反應，可抑制伴隨著聚合反應的進行的反應溶液的黏度上升。因此，即便於高濃度的條件下進行聚合反應，亦可獲得低分子量的聚合物，可大幅度地提高聚合物的製造效率。

#### 【0056】（熟化步驟）

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中，於所有使用原料的添加結束之後，亦能以提高單體的聚合率等為目的而設置熟化步驟。熟化時間通常為 1 分鐘~120 分鐘，較佳為 5 分鐘~90 分鐘，更佳為 10 分鐘~60 分鐘。於熟化時間小於 1 分鐘的情形時，有時熟化不充分而導致單體成分殘留，可能形成由殘存單體引起的雜質而導致性能降低等。另一方面，於熟化時間超過 120 分鐘的情形時，聚合物溶液可能會著色。

熟化步驟中的較佳的聚合物溶液的溫度為與上述聚合溫度相同的範圍。因此，此處的溫度亦是可於一定溫度（較佳為滴加結

束時刻的溫度)下保持,亦可於熟化中使溫度隨時間變化。

**【0057】 (聚合後的步驟)**

於該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法中,聚合較佳為如上述般於酸性條件下進行。因此,所得的(甲基)丙烯酸系共聚物的羧酸的中和度(羧酸最終中和度)亦可於聚合結束後,視需要藉由適當添加適當的鹼成分作為後處理而設定於既定的範圍內。上述鹼成分可列舉:氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬的氫氧化物;氫氧化鈣、氫氧化鎂等鹼土金屬的氫氧化物;氨,單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等有機胺類等。

最終中和度是根據其使用用途而不同,故並無特別限制。

尤其於用作酸性的聚合物的情形時的羧酸最終中和度較佳為 0 mol%~75 mol%,更佳為 0 mol%~70 mol%。於用作中性或鹼性的聚合物的情形時的羧酸最終中和度較佳為 75 mol%~100 mol%,更佳為 85 mol%~99 mol%。另外,於用作中性或鹼性的聚合物的情形時的最終中和度超過 99 mol%的情形時,聚合物水溶液可能會著色。

另外,於不中和而欲直接以酸性使用的情形時,由於反應系內為酸性,故有時於反應系內及其環境中殘存具有毒性的亞硫酸氣體。於此種情形時,理想的是加入過氧化氫等過氧化物而將其分解,或預先導入(吹入)空氣或氮氣而將其趕出。

再者,該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法可為批次式,亦可為連續式。

【0058】 如此而獲得的(甲基)丙烯酸系共聚物發揮以下效果：防止冷卻水系統的水垢障礙，並且抑制金屬的腐蝕。關於其機制，雖未必明確，但可認為：來源於(甲基)丙烯酸系單體 (A) 的結構單元 (a) 的羧基與作為水垢成分的鈣離子的親和性強，吸附於結晶的成長點，由此妨礙成長。另外，亦已知含有羧基的原材料具有防蝕性能，藉由將結構單元 (a) 設定為一定以上的 mol%，可兼具防水垢、防蝕效果。

○ 其中，為了防止凝膠化，必須將來源於與鈣離子的相互作用小、溶解性高的(甲基)烯丙醚系單體 (B) 的結構單元 (b) 設定為一定以上的莫耳數，並且必須使主鏈末端為磺酸基而提高耐凝膠性能。

【0059】 繼而，對本發明的冷卻水系統的處理方法加以說明。

[冷卻水系統的處理方法]

○ 於本發明的冷卻水系統的處理方法中，將含有上述(甲基)丙烯酸系共聚物的處理劑添加至具有下述水質的冷卻水系統中，防止冷卻水系統的水垢障礙，並且抑制金屬的腐蝕。

(甲基)丙烯酸系共聚物如上所述，特佳為包含結構單元 (a) 及結構單元 (b) 的共聚物，上述結構單元 (a) 來源於選自丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸 (MAA) 及丙烯酸鈉 (SA) 中的一種或兩種以上的(甲基)丙烯酸系單體 (A)，上述結構單元 (b) 來源於 3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉 (HAPS)。更具體而言，(甲基)丙烯酸系共聚物為 AA/HAPS、MAA/HAPS、AA/SA/HAPS、

AA/MAA/HAPS 等共聚物。

再者，於應用本發明的處理方法的情形時的運轉條件並無特別限制。

**【0060】**（冷卻水系統的水質）

本發明的冷卻水系統的處理方法是應用於具有以下水質的冷卻水系統：鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上，且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上。

添加至此種冷卻水系統中的包含上文所述的該(甲基)丙烯酸系共聚物的防水垢劑/防蝕劑（以下亦稱為「共聚物系防水垢劑/防蝕劑」）的添加方法並無特別限制，可添加於欲防止腐蝕、水垢的部位或其正前方等。

另外，其添加量並無特別限制，可根據要添加的冷卻水系統的水質而適當選擇，理想的是以該共聚物系防水垢劑/防蝕劑的濃度成為通常為 0.01 mg/L~100 mg/L、較佳為 2 mg/L~50 mg/L 的方式添加。

**【0061】** 該共聚物系防水垢劑/防蝕劑視需要可與其他防水垢劑或防蝕劑、黏泥控制劑（slime control agent）併用。

（可併用的防蝕劑）

可併用的防蝕劑例如可列舉：羥基亞乙基二膦酸或膦醯基丁烷三羧酸、乙二胺四亞甲基膦酸、氨基三甲基膦酸(nitrilo trimethyl phosphonic acid)等膦酸，正磷酸鹽，聚合磷酸鹽，磷酸酯，鋅鹽，鎳鹽，鉬鹽，鎢鹽，氧基羧酸鹽，三唑類，胺類等。

**【0062】**（可併用的防水垢劑）

可併用的防水垢劑例如可列舉：羥基亞乙基二膦酸或膦醯基丁烷三羧酸、乙二胺四亞甲基膦酸、氮基三甲基膦酸等膦酸，正磷酸鹽，聚合磷酸鹽，聚馬來酸，聚丙烯酸，馬來酸共聚物，馬來酸/丙烯酸，馬來酸/異丁烯，馬來酸/磺酸、丙烯酸/磺酸，丙烯酸/含非離子基的單體的共聚物，丙烯酸/磺酸/含非離子基的單體的三聚物等。

○ 上述防水垢劑中的磺酸例如可列舉：乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、異戊二烯磺酸、3-烯丙氧基-2-羥基丙磺酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、烯丙氧基苯磺酸、甲基烯丙氧基苯磺酸及該等的金屬鹽等。

另外，上述防水垢劑中的含非離子基的單體例如可列舉：烷基醯胺（C1~C5 烷基醯胺）、甲基丙烯酸羥乙酯、加成莫耳數為 1~30 的(聚)環氧乙烷/丙烷的單(甲基)丙烯酸酯、加成莫耳數為 1~30 的單乙烯醚環氧乙烷/丙烷等。

**【0063】**（可併用的黏泥控制劑）

作為可併用的黏泥控制劑，例如可列舉氯化烷基二甲基苄基銨等四級銨鹽、氯甲基三噻唑啉、氯甲基異噻唑啉、甲基異噻唑啉或乙基胺基異丙基胺基甲基噻三嗪、次氯酸（hypochlorous acid）、次溴酸（hypobromous acid）、次氯酸與胺磺酸（sulfamic acid）的混合物等，亦可含有酵素、殺菌劑、著色劑、香料、水溶性有機溶劑及消泡劑等。

上述防水垢劑、防蝕劑、黏泥控制劑分別可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

#### 【0064】 [實施例]

以下，藉由實施例對本發明加以更詳細說明，但本發明不受該些例的任何限定。

再者，利用下述方法來進行防蝕性試驗、磷酸鈣水垢析出抑制試驗，並且利用下述方法來進行分子量的測定及末端磺酸基的有無的確認。

#### 【0065】 (1) 防蝕性試驗

將對尺寸為 50 mm×30 mm×1 mm、表面積為 0.31 dm<sup>2</sup> 的低碳鋼（日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）G3141SPSS-SB）進行#400 研磨並經甲苯脫脂的試片作為試樣，測定質量並將該質量作為試驗前質量。

於 5000 ml 的聚合物容器中，加入由 5000 ml 減去各試劑添加量所得的量的對野木鎮水進行脫氯所得的水，添加碳酸氫鈉水溶液、矽酸鈉水溶液、聚合物溶液、硫酸鎂水溶液、氯化鈉水溶液、磷酸溶液、氯化鈣水溶液、硫酸鈉水溶液、硫酸鋅水溶液後，利用少量的氫氧化鈉水溶液及硫酸水溶液來調整 pH 值而製成試驗水。將試驗水約 1000 ml 移至 1000 ml 燒杯中，設置於經保持為 40℃ 的腐蝕試驗裝置的恆溫槽中，將上述試片螺固於旋轉軸上並浸漬於試驗水中，以 170 rpm 旋轉。試驗水的殘液是利用滾輪泵（roller pump）以 0.8 ml/min 向 1000 ml 燒杯中連續注入。

自浸漬試片起 3 天後取出試片，以酸清洗試片表面而將附著的腐蝕產物去除，測定經乾燥後的質量，將該質量作為試驗後質量。其後，根據試片的質量變化且藉由下式來計算腐蝕速度 (mdd)，評價防蝕性能。

$$\text{腐蝕速度 (mdd)} = \{ \text{試驗前質量 (mg)} - \text{試驗後質量 (mg)} \} / \{ \text{試片的表面積 (dm}^2\text{)} \times \text{試驗天數 (天)} \}$$

○

將腐蝕速度小於 10 mdd 的情況評價為◎，將腐蝕速度為 10 mdd 以上且小於 20 mdd 的情況評價為○，將腐蝕速度為 20 mdd 以上且小於 30 mdd 的情況評價為△，將腐蝕速度為 30 mdd 以上的情況評價為×。將水質條件示於表 1 中。

#### 【0066】 (2) 磷酸鈣水垢析出抑制試驗

○

於 500 ml 的錐形燒杯 (conical beaker) 中，加入由 500 ml 減去各試劑添加量所得的量的超純水，添加碳酸氫鈉水溶液、矽酸鈉水溶液、聚合物溶液、硫酸鎂水溶液、氯化鈉水溶液、磷酸溶液、氯化鈣水溶液、硫酸鈉水溶液後，利用少量的氫氧化鈉水溶液及硫酸水溶液來調整 pH 值，密封後，於 60°C 的恆溫槽中靜置 20 小時。其後，使用 0.1 μm 的濾紙來測定濾液的磷酸濃度，根據下述式來算出磷酸的檢測率。

$$\text{磷酸檢測率 (\%)} = (\text{試驗後的磷酸濃度} / \text{試驗前的磷酸濃度})$$

×100

將磷酸的檢測率為 90%以上的情況評價為◎，將磷酸的檢測率為 80%以上且小於 90%的情況評價為○，將磷酸的檢測率為 50%以上且小於 80%的情況評價為△，將磷酸的檢測率小於 50%的情況評價為×。將水質條件示於表 1 中。

【0067】 [表 1]

項目		回收水 A	回收水 B
pH 值	-	8.2	7.8
鈣硬度	mg/L 以 CaCO <sub>3</sub> 計	300	1200
磷酸	mg/L 以 PO <sub>4</sub> 計	3	20
鎂硬度	mg/L 以 CaCO <sub>3</sub> 計	150	600
M 鹼度	mg/L 以 CaCO <sub>3</sub> 計	150	60
二氧化矽	mg/L 以 SiO <sub>2</sub> 計	15	80
氯化物離子	mg/L 以 Cl 計	1200	2500
硫酸根離子	mg/L 以 SO <sub>4</sub> 計	1200	1000
鋅離子	mg/L 以 Zn 計	3	3
聚合物	mg/L 以固體成分計	10	10

回收水 A：設想以回收水作為補充水的水質

回收水 B：設想以回收水作為補充水的水質

## 【0068】 (3) 分子量

重量平均分子量是使用凝膠滲透層析儀（東曹股份有限公司製造的「HLC-8320GPC」）於以下條件下測定。

檢測器：示差折射計（Differential refractometer）RI

管柱：昭和電工股份有限公司製造，Shodex Asahipak

GF-310-HQ、Shodex Asahipak GF-710-HQ、Shodex Asahipak GF-1G



溶析液 (eluent): 0.1 N 乙酸鈉水溶液

流速: 0.5 ml/min

管柱溫度: 40°C

標準曲線 (standard curve): 聚丙烯酸標準 (POLYACRYLIC ACID STANDARD) (創和科學股份有限公司製造)

**【0069】 (4) 末端磺酸基**

將 pH 值經調整為 1 的共聚物 (水溶液) 於室溫下減壓乾燥而將水蒸餾去除後, 將重水 (heavy water) 用作溶劑來進行  $^1\text{H}$  核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 測定, 根據由在聚合物主鏈末端導入磺酸基所致的 2.7 ppm 的峰值的有無, 來確認末端磺酸基。

**【0070】 實施例 1~實施例 8 及比較例 1~比較例 9**

實施例 1~實施例 8 及比較例 1~比較例 9 中所用的聚合物溶液中的聚合物分別為使表 2 及表 3 所示的比例的單體聚合所得的共聚物, 且重量平均分子量及末端磺酸基的有無分別如表 2 及表 3 所示。

另外, 使用該共聚物進行防蝕能力評價試驗的結果所得的腐蝕速度 (mdd) 及進行磷酸鈣水垢抑制試驗的結果所得的磷酸檢測率 (%) 分別如表 2 及表 3 所示。

【0071】 [表 2]

	(甲基)丙烯酸系共聚物						防蝕能力評價 試驗腐蝕速度 (mdd)		磷酸鈣水垢抑 制試驗磷酸檢 測率 (%)	
	構成	單體 (mol%)			重量 平均 分子 量	末端 磺酸 基	回收 水 A	回收 水 B	回收 水 A	回收 水 B
		AA	HAPS	HAPS/AA (莫耳比)						
實施例 1	AA/HAPS	82	18	0.22	8500	有	◎	◎	◎	◎
實施例 2	AA/HAPS	82	18	0.22	10500	有	◎	◎	◎	◎
實施例 3	AA/HAPS	82	18	0.22	13500	有	◎	◎	◎	◎
實施例 4	AA/HAPS	82	18	0.22	5500	有	◎	◎	○	◎
實施例 5	AA/HAPS	82	18	0.22	20000	有	◎	○	○	◎
實施例 6	AA/HAPS	88	12	0.14	9000	有	○	○	○	○
實施例 7	AA/HAPS	88	12	0.14	22000	有	○	○	○	○
實施例 8	AA/HAPS	88	12	0.14	36000	有	○	○	○	○

AA：丙烯酸

HAPS：3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉

【0072】 [表 3]

	(甲基)丙烯酸系共聚物							防蝕能力評價試驗腐蝕速度 (mdd)		磷酸鈣水垢抑制試驗磷酸檢測率 (%)	
	構成	單體 (mol%)				重量平均分子量	末端磺酸基				
		AA	MA	HAPS	HAPS/AA (莫耳比)						
比較例 1	AA	100	-	-	-	5000	-	○	○	△	△
比較例 2	AA	100	-	-	-	10000	-	○	○	△	△
比較例 3	AA	100	-	-	-	50000	-	○	○	△	△
比較例 4	MA/AA	50	50	-	-	5000	-	○	○	×	×
比較例 5	MA/AA	50	50	-	-	11000	-	○	○	×	×
比較例 6	AA/HAPS	80	-	20	0.25	5000	無	○	△	△	△
比較例 7	AA/HAPS	91	-	9	0.10	3000	無	○	△	△	△
比較例 8	AA/HAPS	72	-	28	0.39	17000	有	△	△	○	◎
比較例 9	AA/HAPS	60	-	40	0.67	15000	有	△	△	◎	◎

AA：丙烯酸

MA：馬來酸

HAPS：3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉

【0073】 根據表 2 及表 3，於設想補充回收水的水質的磷酸鈣抑制試驗中，若比較磷酸檢測率，則依序為比較例 4、比較例 5 < 比較例 1~比較例 3、比較例 6、比較例 7 < 實施例、比較例 8、比較例 9。由該結果得知，於具有來源於丙烯酸 (AA) 及 3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉 (HAPS) 的結構單元的聚合物的主鏈末端具有磺酸基的實施例、比較例 8、比較例 9 中，於設想回收水為補充水的嚴格的水質中，顯示出優異的防水垢效果。可認為其原因在於：藉由導入主鏈末端磺酸基，不易引起與鈣離子的凝膠化。

得知比較例 1~比較例 5 由於不具有磺酸基，故防磷酸鈣水垢

的效果差。得知比較例 6、比較例 7 雖然具有來源於 HAPS 的結構單元，但於主鏈末端不具有磺酸基，故於設想回收水為補充水的水質中，防水垢效果變差。如此，可認為比較例 1~比較例 7 由於在主鏈末端不具有磺酸基，故引起與鈣離子的凝膠化，防水垢效果較實施例、比較例 8、比較例 9 差。

**【0074】** 於防蝕能力評價試驗中，若比較腐蝕速度，則依序為比較例 8、比較例 9 > 比較例 6、比較例 7 > 比較例 1~比較例 5 > 實施例。由該結果得知，羧基多的實施例、比較例 1~比較例 5 的防蝕效果高。可認為其原因在於：若羧基多，則容易吸附於腐蝕面上，故可抑制腐蝕的進行。

得知比較例 8、比較例 9 雖然顯示出與實施例同樣的優異的防水垢效果，但防蝕能力較實施例差。由該結果得知，若磺酸的比例超過 20 mol%，則防蝕效果降低，於設想回收水的水質中無法抑制腐蝕，無法兼具防水垢效果與防蝕效果。

由以上結果得知，於具有 AA、HAPS 的聚合物的主鏈末端具有磺酸基且 HAPS 的比例為 10 mol%~20 mol%的聚合物，其於設想回收水為補充水的水質中顯示出優異的防水垢效果與防蝕效果。

#### [產業上之可利用性]

**【0075】** 本發明的冷卻水系統的處理方法可於將回收水（再處理水）用於補充水的水垢成分及腐蝕性離子高的水質中，防止鈣系水垢對配管或熱交換器的附著而防止傳熱障礙、流量降低等障

礙，並且防止配管或熱交換器等的金屬的腐蝕。

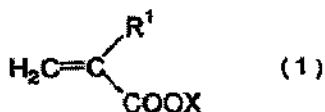
## 【符號說明】

### 【0076】

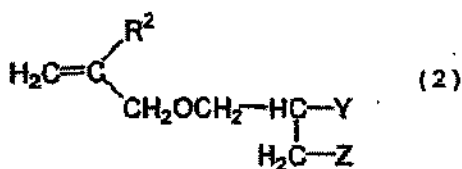
無

## 申請專利範圍

1. 一種冷卻水系統的處理方法，其是於鈣硬度以  $\text{CaCO}_3$  計而為 300 mg/L 以上、且氯化物離子及/或硫酸根離子濃度為 1000 mg/L 以上的冷卻水系統中，添加含有(甲基)丙烯酸系共聚物而成的處理劑的冷卻水系統的處理方法，並且上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有來源於下述通式(1)所表示的(甲基)丙烯酸系單體(A)的結構單元(a)、及來源於下述通式(2)所表示的(甲基)烯丙醚系單體(B)的結構單元(b)，且所有來源於單體的結構單元 100 mol%中，上述結構單元(a)的含量為 80 mol%~90 mol%，上述結構單元(b)的含量為 10 mol%~20 mol%，上述(甲基)丙烯酸系共聚物的至少一個主鏈末端為磺酸基或其鹽，



(式中， $\text{R}^1$  表示氫原子或甲基，X 表示氫原子、金屬原子、銨基或有機胺基)，



(式中， $\text{R}^2$  表示氫原子或甲基，Y 及 Z 分別獨立為羥基、磺酸基或其鹽，且 Y 及 Z 中的至少一個表示磺酸基或其鹽)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的冷卻水系統的處理方法，其中上述(甲基)丙烯酸系共聚物為包含上述結構單元 (a) 及上述結構單元 (b) 者，上述結構單元 (a) 來源於選自丙烯酸、甲基丙烯酸及丙烯酸鈉中的一種或兩種以上的(甲基)丙烯酸系單體 (A)，上述結構單元 (b) 來源於 3-(甲基)烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸鈉。