

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4298927号
(P4298927)

(45) 発行日 平成21年7月22日(2009.7.22)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 F 14/02 (2006.01)	C 2 3 F 14/02 A
C O 2 F 5/00 (2006.01)	C O 2 F 5/00 6 2 O B
C O 2 F 5/08 (2006.01)	C O 2 F 5/08 F
C O 2 F 5/10 (2006.01)	C O 2 F 5/10 6 2 O B
C O 2 F 5/12 (2006.01)	C O 2 F 5/10 6 2 O D

請求項の数 11 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-595940 (P2000-595940)	(73) 特許権者	505301103
(86) (22) 出願日	平成12年1月26日(2000.1.26)		アシュランド・ライセンシング・アンド・
(65) 公表番号	特表2004-509227 (P2004-509227A)		インテレクトチュアル・プロパティー・エル
(43) 公表日	平成16年3月25日(2004.3.25)		エルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/001945		アメリカ合衆国・43017・オハイオ・
(87) 国際公開番号	W02000/044677		ダブリン・ブラザー・パークウェイ・52
(87) 国際公開日	平成12年8月3日(2000.8.3)		00
審査請求日	平成18年8月10日(2006.8.10)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	09/238,850		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成11年1月28日(1999.1.28)	(74) 代理人	100089037
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スケール及び腐食抑制用組成物

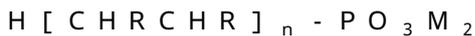
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の(a)及び(b)成分から成ることを特徴とするスケール及び/または腐食抑制用組成物:

(a) ポリアスパラギン酸;及び

(b) 次の一般式を有する水溶性ホスホン化オリゴマ - :

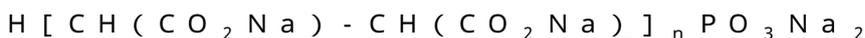


〔式中、各単位における少なくとも1つのRは、COOM, CH₂OH、スルホノ、またはホスホノ基であって、第1のR基と同一または異なる他のRは、水素、COOM, ヒドロキシ、ホスホノ、スルホノ、スルファト、C₁₋₇アルキル、C₂₋₇アルケニル基、またはカルボキシレ - ト、ホスホノ、スルホノ、スルファト、及び/またはヒドロキシ置換C₁₋₇アルキルまたは、C₂₋₇アルケニル基であり、各Mはホスホン化オリゴマ - が水溶性であるようなカチオンであり、nは1~6である〕であって、

(b) : (a) の重量比が 4 : 1 ~ 1 : 9 である、組成物。

【請求項2】

水溶性ホスホン化オリゴマ - が、次式を有することを特徴とする請求項1記載の組成物:



(式中、nは1~5である。)

【請求項3】

前記ポリアスパラギン酸は、ポリアスパラギン酸、その塩類、その誘導體、及びそれらの混合体から成る群から選択することを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

前記ポリアスパラギン酸の平均分子量が、ゲル浸透クロマトグラフィ - で測定して 500 ~ 10,000 であることを特徴とする請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】

さらに、アクリル酸 / スルホン酸共重合体、アクリル酸 / マレイン酸共重合体、及びそれらの混合体から成る群から選択される少くとも 1 つの成分から成ることを特徴とする請求項 4 記載の組成物。

【請求項 6】

ホスホン化オリゴマ - : ポリアスパラギン酸の重量比が 1 : 4 ~ 1 : 9 であることを特徴とする請求項 5 記載の組成物。

【請求項 7】

前記ポリアスパラギン酸の平均分子量が、ゲル浸透クロマトグラフィ - で測定して 2,000 ~ 4,000 であることを特徴とする請求項 6 記載の組成物。

【請求項 8】

さらに、トリルトリアゾ - ル、ベンゾトリアゾ - ル、オルトリン酸塩、及びポリリン酸塩から成る群から選択される少くとも 1 つの成分から成ることを特徴とする請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】

請求項 1、2、3、4、5、6、7 または 8 の組成物を水性系統にスケ - ル形成および / または腐食を抑制するのに有効な量で添加することから成ることを特徴とする水性系統におけるスケ - ル形成および / または腐食の抑制法。

【請求項 10】

前記組成物が、5 ~ 200 ppm の濃度で使用されることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記スケ - ルが炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項 10 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、(a) ポリアスパラギン酸、及び (b) 水溶性ホスホン化オリゴマ - から成る水性系統用スケ - ル及び / または腐食抑制組成物に関する。該組成物は、有効なスケ - ル抑制剤及び腐食抑制剤であると共に、それらが無毒であり、重金属を含まず、リンがほとんどないので環境の見地から有利である。また、それらは、著しいカルシウム / 硬度許容度を有し、塩素 / 臭素に安定である。

【0002】

【従来の技術】

産業用冷却又は採鉱系統に使用される水は、川、湖、池又は地下貯蔵所からくる。かかる水は溶解無機塩類を含有する。この水が冷却系統における熱交換器及び冷却塔を通過して循環するとき、一部の水は蒸発のために失われる。これは、冷却系統における無機塩類の濃度を増す。水におけるこれら塩類の溶解度が越えると、沈殿が生じる。

【0003】

冷却系統の内表面に塩類が沈殿すると、それらはスケ - ル又は析出物を形成する。そのスケ - ルは、効果的な熱交換を抑制し、水流を拘束し、アンダ - デポジット腐食の成長を促進する。その結果、洗浄によってスケ - ルを除去する必要がある。かかる洗浄は、装置を停止しなければならないし、労働コストを招き、生産が遅れるから費用がかかる。これらの問題を考えると、スケ - ルの形成防止はスケ - ル除去に望ましい。

【0004】

スケ - ルの形成は、水処理系統に封鎖又はキレ - ト化合物を添加することによって抑制

10

20

30

40

50

できる。必要なキレ-ト化/封鎖化合物の量は、洗浄する水性系統におけるカルシウム及びマグネシウムの量に依存した化学量論量である。このスケ-ル抑制法は費用がかかり一般には使用されない。

【0005】

50年以上前に、ある化合物が高効率のスケ-ル抑制剤として作用することが発見された。かかる化合物は化学量論量より著しく低い量で使用され、「しきい値(限界)抑制剤」として知られる。しきい値抑制剤の例は、ホスホン酸塩及び水溶性アクリル酸/マレイン酸/スルホン酸重合体又は共重合体である。ホスホン酸塩、無機リン酸塩、アゾ-ル、亜鉛、及びモリブデン酸塩のような腐食抑制剤が、しばしば併用される。

【0006】

効果的な性能に加えて、水処理化学薬品は環境的に許容されなければならない。環境規制は、クロム酸塩のような腐食抑制剤の使用を禁止し、全ての重金属の使用に対する規制は広く行き渡っている。水処理化学薬品の傾向は、無毒性であり、リンを有さず、高カルシウム/硬度許容度を有し、塩素/臭素に安定、そして同時に高スケ-ル及び腐食効果を有することにある。これらの要求のために、水のコストは高くなり、高再使用/高冷却サイクルをもたらす、それは高硬度及びアルカリ度含量の冷却水をもたらすことになる。

【0007】

米国特許第5,523,023号はポリアスパラギン酸及びホスホノブタントリカルボン酸(それらはアルカリクリナ-に使用される)から成る組成物に関する。米国特許第5,386,038号は、次式を有するホスホン化オリゴマ-の水溶性混合体を開示している。

【0008】



【0009】

[式中、各単位における少なくとも1つのRは、COOM, CH₂OH、スルホノ、またはホスホノ基であって、第1のR基と同一または異なる他のRは、水素、COOM, ヒドロキシ、ホスホノ、スルホノ、スルファト、C₁₋₇アルキル、C₁₋₇アルケニル基、またはカルボキシレ-ト、ホスホノ、スルホノ、スルファト、及び/またはヒドロキシ置換C₁₋₇アルキルまたは、C₁₋₇アルケニル基であり、各Mはホスホン化オリゴマ-が水溶性であるようなカチオンであり、nは1~6である]これらの組成物は水性系統にさらされる金属のスケ-ル形成及び/又は腐食を抑制する。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、冷却水、採鉱水、及び高レベルの硬度及びアルカリ度を有する地熱水のような水性系用のスケ-ル抑制及び腐食抑制組成物に関する。該組成物はスケ-ル形成を抑制する有効量において、

(a) ポリアスパラギン酸;及び

(b) 次の一般式を有する水溶性ホスホン化オリゴマ-から成る:

【0011】



【0012】

[式中、各単位における少なくとも1つのRは、COOM, CH₂OH、スルホノ、またはホスホノ基であって、第1のR基と同一または異なる他のRは、水素、COOM, ヒドロキシ、ホスホノ、スルホノ、スルファト、C₁₋₇アルキル、C₁₋₇アルケニル基、またはカルボキシレ-ト、ホスホノ、スルホノ、スルファト、及び/またはヒドロキシ置換C₁₋₇アルキルまたは、C₁₋₇アルケニル基であり、各Mはホスホン化オリゴマ-が水溶性であるようなカチオンであり、nは1~6,典型的に>1で<6である]。

【0013】

その組成物は、個々の成分のスケ-ル抑制活性を考慮して期待されるよりも著しくスケ-ルを抑制するので相乗的である。その組成物は、無毒で、重金属を含まず、低又は無リンの

10

20

30

40

50

ために環境的に望ましい。それらは、優れたカルシウム / 硬度許容度を有し、塩素 / 臭素に安定であると共に効果的に腐食を抑制する。

【 0 0 1 4 】

【 発明の実施の形態 】

スケ - ル抑制剤組成物の成分 (a) は、水溶性ポリアスパラギン酸である。本発明のために、用語「ポリアスパラギン酸」は、ポリアスパラギン酸の塩類及び誘導体を含むと解釈すべきである。ポリアスパラギン酸、その塩類及び誘導体は周知であって、米国特許第 5 , 5 2 3 , 0 2 3 号に記載されている。ゲル浸透クロマトグラフィ - によると、分子量が 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0、好適には 1 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0、最適には 2 , 0 0 0 ~ 4 , 0 0 0 のポリアスパラギン酸を使用するのが望ましい。そのポリアスパラギン酸は、塩、特にナトリウム塩またはカリウム塩として使用が望ましい。ポリアスパラギン酸を酸又は塩の形態で使用するかは、処理する水性系の pH に依存する。ポリアスパラギン酸の塩は、ナトリウム塩である。ポリアスパラギン酸の誘導体は、例えば、無水ポリアスパラギン酸 (それは使用条件下で加水分解の結果としてアルパラギン酸に添加できる) も使用できる。

10

【 0 0 1 5 】

スケ - ル抑制剤組成物の成分 (b) は、水溶性ホスホノカルボン酸オリゴマ - 塩であって、ナトリウム塩が望ましく、典型的にオリゴマ - の混合体として見出された。これらのオリゴマ - は米国特許第 5 , 3 8 6 , 0 3 8 号に記載されている。これらの水溶性ホスホノカルボン酸オリゴマ - 塩の一般構造式は次式で表される：

20

【 0 0 1 6 】



【 0 0 1 7 】

〔 式中、各単位における少くとも 1 つの R は、C O O M , C H _ 2 O H、スルホノ、またはホスホノ基であって、第 1 の R 基と同一または異なる他の R は、水素、C O O M , ヒドロキシ、ホスホノ、スルホノ、スルファト、C _ 1 - 7 アルキル、C _ 1 - 7 アルケニル基、またはカルボキシレ - ト、ホスホノ、スルホノ、スルファト、及び / またはヒドロキシ置換 C _ 1 - 7 アルキルまたは、C _ 1 - 7 アルケニル基であり、各 M はホスホン化オリゴマ - が水溶性であるようなカチオンであり、n は 1 ~ 6 , 典型的に > 1 で < 6 である 〕。

【 0 0 1 8 】

水溶性ホスホノカルボン酸オリゴマ - 塩として、上記一般式は次の特定変型を有する塩を使用することが望ましい。

30

【 0 0 1 9 】



【 0 0 2 0 】

(式中、n は 1 ~ 5 である) 。

ホスホン化オリゴマ - : ポリアスパラギン酸の重量比は 8 : 1 ~ 1 : 1 2 , 好適には 4 : 1 ~ 1 : 9、最適には 1 : 4 ~ 1 : 9 である。

【 0 0 2 1 】

用途によっては、スケ - ル抑制組成物に水溶性共重合体、例えば、ホスフィノカルボン酸重合体、マレイン酸又は無水マレイン酸重合体、アクリル重合体、メタクリル酸重合体およびスルホン酸及び / またはホスフィノ官能価との共重合体、望ましくはアクリル酸 / スルホン酸共重合体又はアクリル酸 / マレイン酸共重合体を添加することが望ましい。

40

【 0 0 2 2 】

他の任意の成分はホスホノブタントリカルボン酸、トリルトリアゾ - ル、オルトリン酸塩、ポリリン酸塩、ヒドロキシエチルジエンジホスホン酸、アミノトリ (メチレンホスホン酸) を含む。

【 0 0 2 3 】

スケ - ル抑制組成物は、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、及び他のスケ - ル形成物質の形成を抑制する。それらは特に 8 . 0 ~ 9 . 0 の pH 範囲及び 4 0 ~

50

65 の温度で有用である。スケール抑制組成物は、0.1 ppmの最少用量で使用されるが、好適には5.0 ~ 500.0 ppm、最適には10.0 ~ 200.0 ppmである。

【0024】

略語

次は、実施例に使用される略語である：

AA : AAMP S Rohm & Haas社製造の商品名ACUMER 2000
のアクリル酸/スルホン酸共重合体。

AR-540 Alco Chemical社製造のアクリル酸/スルホン酸共重合体。

BTC Bayer社製造のBayhibit AMとしても知られるホスホノブタントリカルボン酸

MPY ミリメータ・パイヤでの腐食速度。

PAA Bayer社製造の商品名VPOC 2401として知られるポリアスパラギン酸。

PCM Albright & Wilson社製造の商品名BRICORRとして知られるホスホノカルボン酸オリゴマー塩の水性混合体。

【0025】

【実施例】

次の実施例は、本発明の特定の実施態様を説明する。それらは本発明の用途を限定すると考えない。他の実施態様も有用であると考ええる。

【0026】

実施例1 (CaCO₃スケールしきい値抑制)

PCM及びPAAを含有する数種のスケール抑制配合物のスケール抑制を標準炭酸カルシウム振とう試験で評価した。その方法は、試験スケール抑制剤組成物(表1及び2の特定の量)を、125 mlの振とうフラスコに90.0 mlの脱イオン水、5.0 mlのカルシウム・ストック溶液(14.7 gのCaCl₂・2H₂O/L)、及び5.0 mlのアルカリ度ストック溶液(1.59 gのNa₂CO₃+14.8 gのNaHCO₃/L)から成る溶液に添加することを含んだ。得られた初期試験水パラメータは、CaCO₃としてのカルシウム=500 ppm, CaCO₃としての全アルカリ度500 ppm, pH=8.8であった。次にそのフラスコに蓋をして振とう機に50で16~18時間かけた。振とう時間の終了後、全試験溶液をろ紙(Whatman #5)で濾過した。次にそのろ液を0.01 MEDTA溶液で滴定して試験溶液中に残留するカルシウムの量を測定した。それらの結果を表1及び2に示す、各抑制%は5回繰返しの平均であり、カルシウム抑制%は次のように計算した。

【0027】

%しきい値抑制(%TI) =

$$[(\text{ppm A} - \text{ppm B}) \div (500 - \text{ppm B})] \times 100$$

【0028】

(式中、500 = CaCO₃としての500 ppmの初期カルシウム濃度；ppm A = 試験後、ろ液におけるCaCO₃のppmとしてのカルシウム濃度；及びppm B = 試験後、ブランクにおけるCaCO₃のppmとしてのカルシウム濃度)。

【0029】

【表1】

10

20

30

40

PCM/PAA配合物の%TI

PCM ppm固体分	PAA ppm固体分	PCM:PAA 比	%TI
25.0	0.0	25:0	54.1±7.5
20.0	5.0	4:1	56.4±6.5
12.5	12.5	1:1	56.8±4.9
5.0	20.0	1:4	60.0±6.0
3.1	21.9	1:7	70.6±3.1
2.5	22.5	1:9	57.4±4.0
0.0	25.0	0:25	12.0±1.7

10

【0030】

表1の結果は、PCM/PAA配合物の%TIを示す。相乗作用が、4:1~1:9固体分比、特に1:4~1:9 ppm固体分比を有するPCM/PAA配合物に明示されている。

【0031】

表2は、表1から選択した結果と追加試験の結果を示す。試験結果はPCM/PAA配合物が相乗作用を示すかどうかを決めるように配列されている。

【0032】

【表2】

配合物の相乗作用

20

PCM単独		PAA単独		PCM/PAA配合物					
ppm	%TI	ppm	%TI	PCM+PAA ppm+ppm	比	予想 %TI	達成 %TI	増加差 %TI	
5.0	39.0	20.0	12.9	5+20	1:4	51.9	60.0	+8.1	
3.1	21.0	21.9	11.1	3.1+21.9	1:7	32.1	70.6	+38.5	
2.5	8.5	22.5	11.9	2.5+22.5	1:9	20.4	57.4	+37.0	

30

【0033】

表2のデータは、PCM及びPAAの配合物が理論的に予想される値よりも著しく高い%TI値を達成したことを示す。達成値と予想値との差は8.1%~38.5%に及ぶ。

【0034】

実施例2 (スピナ - 浴腐食試験法)

組成物を腐食抑制剤として軟鋼(C1010)について試験した。「スピナ - 浴腐食試験」を使用して組成物を評価した。その方法は、試験腐食抑制剤組成物(表IIIに特定した量)を、試験ジャ - に7.8Lの脱イオン水、100.0mlの硬度ストック溶液(70.6gのCaCl₂・2H₂O+42.0gのMgCl₂・6H₂O/L)、及び100.0mlのアルカリ度ストック溶液(8.5gのNa₂CO₃+20.2gのNaHCO₃+35.5gのNa₂SO₄) / Lから成る溶液に添加することを含んだ。水のpHは8.5であった。その軟鋼ク - ポンをドライブレ - ンに結合されたスピンドル上の試験ジャ - 内の水中に吊り下げた。熱を加えてその水の温度を50に維持した。そのドライブレ - ンをその標準速度で回転した。4日後、装置をとめて、ク - ポンを取り出し、洗浄し、秤量、そしてMPYとして腐食速度を計算した。それらの結果を表3に示す。

40

【0035】

50

【表 3】

(スピナー浴腐食試験)

<u>PCM, ppm固体分</u>	<u>PAA, ppm固体分</u>	<u>MPY</u>
25.0	0.0	20.1
20.0	5.0	9.8
15.0	10.0	6.5
10.0	15.0	6.1
5.0	20.0	10.8
0.0	25.0	NA1

【0036】

1) : PAA 単独の腐食速度は、クーポンに厚いスケールが沈積し、従って残りの試験（スケールの無いクーポン）との比較が妥当でないので表 2 に示していない。

【0037】

PAA は、単独使用の場合には極めて弱く、不十分な腐食抑制剤であることが分かる。この試験結果は、PCM が弱く不十分な抑制剤であることも示す。しかしながら、PCM と PAA の混合物は極めて低い腐食速度を有することを示し、PCM と PAA 間の腐食抑制相乗作用をしめす。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 2 F	5/14	(2006.01)	C 0 2 F	5/10 6 2 0 F
C 2 3 F	11/12	(2006.01)	C 0 2 F	5/10 6 2 0 Z
C 2 3 F	11/14	(2006.01)	C 0 2 F	5/12
C 2 3 F	11/167	(2006.01)	C 0 2 F	5/14 A
			C 0 2 F	5/14 B
			C 0 2 F	5/14 C
			C 2 3 F	11/12 1 0 1
			C 2 3 F	11/12 1 0 2
			C 2 3 F	11/14
			C 2 3 F	11/167

(74)代理人 230000722

弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール

(72)発明者 ケメック、パボル

アメリカ合衆国ニュージャージー州07419 ハンバーグ ファルコン リッジ 95

(72)発明者 エメリック、ライト イー

アメリカ合衆国ニュージャージー州07035 リンカン パーク コムリー ロード 109

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平07-275892(JP,A)

特開平10-072476(JP,A)

特開平04-334392(JP,A)

特開平02-227195(JP,A)

特開平10-057940(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23F 11/00 ~ 11/18

C23F 14/00 ~ 17/00

C02F 5/00 ~ 5/14