(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0113329
(43) 공개일자 2013년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 33/04 (2006.01) *C08L 33/26* (2006.01)
C08L 35/00 (2006.01) *B01D 65/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7032678
(22) 출원일자(국제) 2011년04월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년12월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/033533
(87) 국제공개번호 WO 2011/142954
국제공개일자 2011년11월17일
(30) 우선권주장
201010175200.2 2010년05월14일 중국(CN)

(71) 출원인
날코 컴퍼니
미합중국, 일리노이주 60563-1198, 네이퍼빌, 웨스트 딜 로드 1601
(72) 발명자
무사레, 디파크, 에이.
미국 일리노이 60502 아오로라 하버힐 드라이브 3240
야오, 벤자민 빙 지아
중국 214112 지앙수 우시 시앙군 얀 뉴 디스트릭트 32-801
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

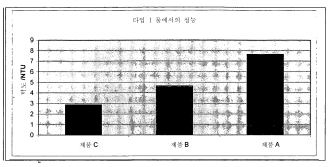
전체 청구항 수 : 총 28 항

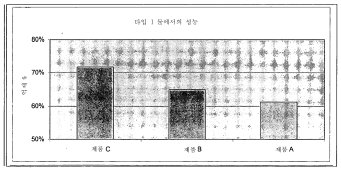
(54) 발명의 명칭 **AA-AMPS 코폴리머 및 PMA를 함유하는 조성물 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 막 시스템을 통해서 통과하는 공급 스트림으로부터 스케일 형성 및 침착을 억제하는 조성물 및 방법을 개시하고 있다. 스케일 형성을 억제하기 위해서 사용되는 조성물은 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA를 함유하는 조성물을 포함한다.

대 표 도 - 도1





특허청구의 범위

청구항 1

AA-AMPS 코폴리머 및 PMA를 포함하는 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 AA-AMPS 코폴리머가 활성물질을 기준으로 하여 5 내지 40중량%이고, PMA가 활성물질을 기준으로 하여 5 내지 40중량%인 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 AA-AMPS 코폴리머가 활성물질을 기준으로 하여 13중량%이고, PMA가 활성물질을 기준으로 하여 18중량%인 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 적어도 PTSA를 임의로 함유하는 유효량의 형광원을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 PTSA가 활성물질을 기준으로 하여 0.1 내지 0.8중량%인 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 조성물이 하나 이상의 인 화합물을 포함하지 않는 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 AA-AMPS 코폴리머가 2:98 내지 98:2의 AA 및 AMPS 코모노머의 몰비를 지니는 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 AA-AMPS 코폴리머가 약 1,000 내지 약 100,000 달톤의 중량평균 분자량을 지니는 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 PMA의 분자량이 400 내지 50,000 달톤인 조성물.

청구항 10

막 시스템을 통해서 통과하는 공급 스트림으로부터 스케일 형성 및 침착을 억제하는 방법으로서,

c. 임의로, 상기 공급 스트림의 pH를 약 7.0 내지 약 10 범위 내로 조절하는 단계;

d. 임의로, 막 시스템이 RO 시스템, NF 시스템, ED 시스템, EDI 시스템 또는 이들의 조합 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 5℃ 내지 약 40℃ 범위 내로 조절하는 단계;

e. 임의로, 막 시스템이 MD 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 40℃ 내지 약 80℃ 범위 내로 조절하는 단계; 및

f. 유효량의 제 1항의 조성물을 상기 공급 스트림에 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 조성물이 하나 이상의 인 화합물을 포함하지 않는 방법.

청구항 12

제 10항에 있어서, 상기 AA-AMPS 코폴리머가 활성물질을 기준으로 하여 5 내지 40중량%이고, PMA가 활성물질을

기준으로 하여 5 내지 40중량%인 방법.

청구항 13

제 10항에 있어서, 상기 AA-AMPS 코폴리머가 활성물질을 기준으로 하여 13중량%이고, PMA가 활성물질을 기준으로 하여 18중량%인 방법.

청구항 14

제 10항에 있어서, 제 1항의 조성물이 적어도 PTSA를 임의로 함유하는 유효량의 하나 이상의 형광원을 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

제 10항에 있어서, 상기 조성물의 상기 유효량이 폴리머 활성물질을 기준으로 하여 약 0.01ppm 내지 약 30ppm인 방법.

청구항 16

제 10항에 있어서, PMA의 분자량이 400 내지 50,000 달톤인 방법.

청구항 17

막 시스템을 통해서 통과하는 공급 스트림으로부터 칼슘 카르보네이트 스케일 형성 및 침착을 억제하는 방법으로서,

(a) 임의로, 상기 공급 스트림의 pH를 약 7.0 내지 약 10 범위 내로 조절하는 단계;

(b) 임의로, 막 시스템이 RO 시스템, NF 시스템, ED 시스템, EDI 시스템 또는 이들의 조합 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 5℃ 내지 약 40℃ 범위 내로 조절하는 단계;

(c) 임의로, 막 시스템이 MD 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 40℃ 내지 약 80℃ 범위 내로 조절하는 단계; 및

(d) 유효량의 제 1항의 조성물을 상기 공급 스트림에 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 18

제 10항에 있어서, 공급 스트림의 TDS가 200 내지 40,000ppm인 방법.

청구항 19

제 10항에 있어서, 공급 스트림의 TDS가 200 내지 20,000ppm인 방법.

청구항 20

제 14항에 있어서, PTSA가 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 포뮬레이션에 공지된 비율로 첨가되고, 상기 방법이 상기 PTSA의 형광성을 측정하는 단계, PTSA의 형광성을 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 포뮬레이션의 농도와 상호 연관시키는 단계, 및 상기 공급 스트림 내의 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 양에 대해서 확립된 하나 이상의 설정점 값에 따라 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 공급을 조절하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 21

제 20항에 있어서, 코폴리머가 형광원으로 태깅되고, 임의로, 상기 형광원의 형광성이 상기 공급 스트림에서 측정되고, 임의로, 상기 태깅된 코폴리머의 형광성이 태깅된 코폴리머의 농도와 상호 연관되고, 임의로, 상기 태깅된 코폴리머의 형광성을 통해서 측정된 상기 공급 스트림 내의 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 양에 대해서 확립된 하나 이상의 설정점 값에 따라 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 공급을 조절함을 포함하는 방법.

청구항 22

제 10항에 있어서, 형광원이 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 포뮬레이션에 공지된 비율로 첨가되고, 상기 방법이 상기 형광원의 형광성을 측정하는 단계, 형광원의 형광성을 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 포뮬레이션의 농도와

상호 연관시키는 단계, 및 상기 공급 스트림 내의 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 양에 대해서 확립된 하나 이상의 설정점 값에 따라 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 공급을 조절하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

제 10항에 있어서, 코폴리머가 형광원으로 태깅되고, 임의로, 상기 형광원의 형광성이 상기 공급 스트림에서 측정되고, 임의로, 상기 태깅된 코폴리머의 형광성이 태깅된 코폴리머의 농도와 상호 연관되고, 임의로, 상기 태깅된 코폴리머의 형광성을 통해서 측정된 상기 공급 스트림 내의 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 양에 대해서 확립된 하나 이상의 설정점 값에 따라 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 공급을 조절함을 포함하는 방법.

청구항 24

제 22항에 있어서, 코폴리머가 형광원으로 태깅되고, 임의로, 상기 코폴리머에 태깅된 상기 형광원의 형광성이 상기 공급 스트림에서 측정되고, 임의로, 상기 태깅된 코폴리머의 형광성이 태깅된 코폴리머의 농도와 상호 연관되고, 임의로, 상기 태깅된 코폴리머의 형광성을 통해서 측정된 상기 공급 스트림 내의 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 양에 대해서 확립된 하나 이상의 설정점 값에 따라 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 공급을 조절함을 포함하는 방법.

청구항 25

제 1항에 있어서, 상기 코폴리머가 하나 이상의 분석 기구 또는 공정에 의해서 모니터링될 수 있는 하나 이상의 화학물질로 태깅되는 조성물.

청구항 26

제 25항에 있어서, 상기 화학물질이 형광원인 조성물.

청구항 27

제 25항에 있어서, 태깅된 화학물질이 적어도 다음 모노머 4-메톡시-N-(3-N',N'-디메틸아미노프로필)나프탈이미드, 2-하이드록시-3-알릴옥시-프로필 사차 염을 함유하는 조성물.

청구항 28

제 4항에 있어서, 하나 이상의 분석 기구 또는 공정에 의해서 모니터링될 수 있는 하나 이상의 화학물질로 태깅되는 코폴리머를 추가로 포함하는 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 관련출원에 대한 참조

[0002] 본 출원은 미국특허출원 일련번호 제12/204488호의 일부 계속 출원이며, 본원에서는 이의 전체 내용을 참고로 포함한다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 막 시스템에서 스케일 형성 및 침착을 억제하는 조성물(들) 및 방법(들)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 배경

[0006] 나노여과 (NF), 역삼투 (RO), 전기투석 (ED), 전기탈이온화(EDI) 및 막 증류(MD) 막 공정은 기수(지하수 및 지표수), 해수 및 처리된 해수의 처리를 위해서 사용되어 왔다. 농축 과정 동안에, 난용성 염, 예컨대, 칼슘, 바륨, 마그네슘 및 스트론튬의 설페이트; 칼슘, 마그네슘, 바륨의 카르보네이트; 칼슘의 포스페이트의 용해도 한계가 초과되어서, 막 표면뿐만 아니라 시스템 내에 스케일 형성을 초래한다. 막 스케일링은 막을 통한 투과 플럭스(permeate flux)의 손실, 막을 통한 염 통과의 증가, 및 막 구성요소를 가로지른 압력 강하의 증가를 초래한다. 이들 인자 모두는 상기 언급된 공정을 가동시키는 작동 비용을 더 높게 하며 이들 막 시스템을 통한 물

생산의 손실을 초래한다.

[0007] 스케일방지제(Antiscalant)가 단독으로 또는 pH 조절과 함께(카르보네이트 및 포스페이트 스케일의 경우에) 스케일 형성을 억제하기 위해서 성공적으로 사용된다. 예를 들어, NF 및 RO 공정에서 사용된 시판중의 스케일방지제의 대부분은 폴리아크릴레이트, 유기-포스포네이트, 아크릴아미드 코폴리머 및/또는 이들의 배합물이다.

[0008] 인-기반 물질의 사용에 대한 중국, 미국, 유럽, 호주 및 중동을 포함한 여러 세계 각지에서의 점점 엄격해지는 규제로 인해서(예를 들어, RO 농축물이 배출되는 장소의 수괴(water body)에서 이들이 조류 대증식을 유발시키기 때문에), 현재, 무-인 스케일방지제(phosphorous-free antiscalant)가 요구되고 있다. 무기 양이온, 예컨대, Zn이 $CaCO_3$ 스케일 형성을 억제하는 것으로 공지되어 있지만, 이들은 또한 환경적 우려를 제기한다. 폴리아크릴레이트는 철의 존재하에 기능을 잘 발휘하지 못하며, RO 시스템에서의 생물 부착에 원인인 것으로 공지되어 있다. 따라서, NF, RO, ED, EDI 및 MD 공정을 위한 다른 무-인 스케일방지제를 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

[0009] 발명의 요약

[0010] 본 발명은 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA를 포함하는 조성물을 개시하고 있다.

[0011] 본 발명은 또한 막 시스템을 통해서 통과하는 공급 스트림으로부터 스케일 형성 및 침착을 억제하는 방법으로서, (a) 임의로, 상기 공급 스트림의 pH를 약 7.0 내지 약 10 범위 내로 조절하는 단계; (b) 임의로, 막 시스템이 RO 시스템, NF 시스템, ED 시스템, EDI 시스템 또는 이들의 조합 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 5℃ 내지 약 40℃ 범위 내로 조절하는 단계; (c) 임의로, 막 시스템이 MD 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 40℃ 내지 약 80℃ 범위 내로 조절하는 단계; (d) AA-AMPS 코폴리머 및 PMA를 포함하는 유효량의 조성물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법을 개시하고 있다.

[0012] 본 발명은 추가로 막 시스템을 통해서 통과하는 공급 스트림으로부터 칼슘 카르보네이트 스케일 형성 및 침착을 억제하는 방법으로서, (a) 임의로, 상기 공급 스트림의 pH를 약 7.0 내지 약 10 범위 내로 조절하는 단계; (b) 임의로, 막 시스템이 RO 시스템, NF 시스템, ED 시스템, EDI 시스템 또는 이들의 조합 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 5℃ 내지 약 40℃ 범위 내로 조절하는 단계; (c) 임의로, 막 시스템이 MD 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 40℃ 내지 약 80℃ 범위 내로 조절하는 단계; (d) AA-AMPS 코폴리머 및 PMA를 포함하는 유효량의 조성물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법을 개시하고 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 비교적 단순한 타입 I 물에 대한 용액 탁도(a) 및 $CaCO_3$ 침전물 형성의 억제 백분율(%)(b)을 도시하고 있다.

도 2는 비교적 복잡한 타입 II 물에 대한 용액 탁도(a) 및 $CaCO_3$ 침전물 형성의 억제 백분율(%)(b)을 도시하고 있다.

도 3은 실리카뿐만 아니라 0.8ppm Fe^{3+}를 함유하고 있는 타입 III 물에 대한 대조, 제품 D 및 포스포네이트 제품 E(비교용)의 경우의 용액 탁도를 도시하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 발명의 상세한 설명

[0015] 정의:

[0016] "막 시스템"은 하기 시스템 중 하나 이상을 포함하는 막 시스템을 나타낸다: RO 시스템 및/또는 NF 시스템 및/또는 ED 시스템 및/또는 MD 시스템 및/또는 EDI 시스템 또는 이들의 조합 시스템. 본 기술분야의 전문가라면 알 수 있는 막 시스템의 다양한 구성요소, 예를 들어, 특정 유형의 막 또는 그 조합; 공급 스트림; 농축 스트림; 투과 스트림; 스트림의 전달을 용이하게 하는 하나 이상의 장치; 이들의 조합뿐만 아니라, 본 기술분야의 전문가라면 알 수 있는 다른 시스템 구성요소가 있다. 분리/여과되는 표적 스트림은 다양한 공급원으로부터 유래될 수 있고, 본 기술분야의 전문가라면 특정의 막 시스템이 표적 스트림의 그 구성성분으로의 요망되는 분리/여과를 수행할 수 있는지를 인지하는 것이 가능할 것이다.

[0017] AA: 아크릴산

[0018] AMPS: 2-아크릴아미노, 2-메틸 프로필 설폰산

[0019] RO: 역삼투.

[0020] RO 시스템: 하나 이상의 역삼투 막을 함유하는 막 시스템;

[0021] NF: 나노여과

[0022] NF 시스템: 하나 이상의 나노여과 막을 함유하는 막 시스템.

[0023] ED: 전기투석 또는 역전기투석.

[0024] ED 시스템: 전기투석 또는 역전기투석을 수행할 수 있는 하나 이상의 장치를 함유하는 막 시스템.

[0025] MD: 막 증류.

[0026] MD 시스템: 막 증류를 수행할 수 있는 하나 이상의 장치를 함유하는 막 시스템.

[0027] EDI: 전기탈이온화.

[0028] EDI 시스템: 전기탈이온화를 수행할 수 있는 하나 이상의 장치를 함유하는 막 시스템.

[0029] PMA: 폴리말레산.

[0030] PTSA: 피렌 테트라 설폰산 및/또는 이의 유도체.

[0031] ATMP: 아미노 트리스 메틸렌포스포네이트.

[0032] TDS: 총용존고형물.

[0033] 바람직한 구체예:

[0034] A. 조성물

[0035] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명은 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA를 포함하는 조성물을 개시하고 있다.

[0036] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 하나 이상의 분석 기구 또는 공정에 의해서 모니터링될 수 있는 하나 이상의 화학물질로 태깅(tagging)된다. 태깅 과정은 본 기술분야의 전문가에게는 잘 알려져 있으며, 예를 들어, 태깅 및 태깅의 사용에 관한 일반적인 과정이 미국특허 제5,171,450호, 제5,411,889호, 제6,645,428호 및 미국특허 공보 제2004/0135124호에 기재되어 있고, 본원에서는 상기 특허 및 특허공보를 참조로 포함한다. 추가의 구체예에서, 화학물질은 형광원(fluorophore)이다. 또 다른 추가의 구체예에서, 형광원은 흡광도 분광분석에 의해서 모니터링될 수 있다. 또 다른 추가의 구체예에서, 태깅된 화학물질은 적어도 하기 모노머를 함유한다: 4-메톡시-N-(3-N',N'-디메틸아미노프로필)나프탈이미드, 2-하이드록시-3-알릴옥시-프로필 사차 염.

[0037] AA-AMPS 및 PMA 화학물질을 함유하는 다양한 포뮬레이션(formulation)이 본 발명에 포함되며, 관심 처리 프로그램의 특정한 필요에 맞춰질 수 있다. 당업자는 AA-AMPS 코폴리머를 제조할 수 있고, 당업자에게는 공지된 다양한 수단에 의해서 PMA를 AA-AMPS 코폴리머와 함께 포뮬레이션할 수 있다.

[0038] 한 가지 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 활성물질을 기준으로 하여 5 내지 40 중량%이고, PMA는 활성물질을 기준으로 하여 5 내지 40 중량%이다.

[0039] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 활성물질을 기준으로 하여 13 중량%이고, PMA는 활성물질을 기준으로 하여 18중량%이다.

[0040] 또 다른 구체예에서, 하나 이상의 형광원이 AA-AMPS 및 PMA 포뮬레이션에 첨가될 수 있다. 형광원의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, PTSA, 로다민, 및 플루오레세인(fluorescein)을 포함하며; 포뮬레이션된 형광원 및 이의 사용에 관한 논의는 미국특허 제4,783,314호, 제4,992,380호, 제6,645,428호, 및 제6,255,118호, 및 미국특허공보 제2006/0246595호에서 찾아볼 수 있다. 추가의 구체예에서, PTSA는 활성물질을 기준으로 하여 0.1 내지 0.8중량%이다. 당업자는 과도한 실험 없이도 포뮬레이션에서 필요한 형광원의 양을 결정할 수 있을 것이다. 또 다른 추가의 구체예에서, 하나 이상의 분석 기구 또는 공정에 의해서 모니터링될 수 있는 하나 이상의 화학물질로 태깅되는 코폴리머는 상기 형광원, 예를 들어, PTSA를 함유하는 조성물과 함께 포뮬레이션된다.

[0041] 또 다른 구체예에서, 코모노머 AA 및 AMPS는 코폴리머 중의 산 형태 또는 염 형태로 존재할 수 있다.

[0042] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 80:20의 AA 및 AMPS 코모노머 몰비를 지닌다.

[0043] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 60:40의 AA 및 AMPS 코모노머 몰비를 지닌다.

[0044] 또 다른 구체예에서, 조성물은 하나 이상의 인 화합물을 배제한다.

[0045] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 2:98 내지 98:2의 AA 및 AMPS 코모노머의 몰비를 지닌다.

[0046] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 약 1,000 내지 약 100,000 달톤의 중량평균 분자량을 지닌다.

[0047] 또 다른 구체예에서, PMA는 물 공정 또는 유기 용매(오일) 공정에 의해서 제조될 수 있다.

[0048] 또 다른 구체예에서, PMA는 400 내지 50,000 달톤의 분자량을 지닌다.

[0049] B. 방법

[0050] 상기 언급된 조성물은 하기 방법에 적용될 수 있다.

[0051] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명은 막 시스템을 통해서 통과하는 공급 스트림으로부터 스케일 형성 및 침착을 억제하는 방법으로서, (a) 임의로, 상기 공급 스트림의 pH를 약 7.0 내지 약 10 범위 내로 조절하는 단계; (b) 임의로, 막 시스템이 RO 시스템, NF 시스템, ED 시스템, EDI 시스템 또는 이들의 조합 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 5℃ 내지 약 40℃ 범위 내로 조절하는 단계; (c) 임의로, 막 시스템이 MD 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 40℃ 내지 약 80℃ 범위 내로 조절하는 단계; (d) AA-AMPS 코폴리머 및 PMA를 포함하는 유효량의 조성물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0052] 또 다른 구체예에서, 스케일은 칼슘 카르보네이트로 형성된다. 추가의 구체예에서, 스케일은 칼슘 설페이트, 칼슘 포스페이트, 칼슐 플루오라이드 및/또는 바륨 설페이트를 배제시킨다.

[0053] 또 다른 구체예에서, 본 발명은 추가로 막 시스템을 통해서 통과하는 공급 스트림으로부터 칼슘 카르보네이트 스케일 형성 및 침착을 억제하는 방법으로서, (a) 임의로, 상기 공급 스트림의 pH를 약 7.0 내지 약 10 범위 내로 조절하는 단계; (b) 임의로, 막 시스템이 RO 시스템, NF 시스템, ED 시스템, EDI 시스템 또는 이들의 조합 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 5℃ 내지 약 40℃ 범위 내로 조절하는 단계; (c) 임의로, 막 시스템이 MD 시스템인 경우에, 상기 공급 스트림의 온도를 약 40℃ 내지 약 80℃ 범위 내로 조절하는 단계; (d) AA-AMPS 코폴리머 및 PMA를 포함하는 유효량의 조성물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법을 개시하고 있다.

[0054] 공급 스트림은 다양한 유형의 구성성분, 특히 다양한 양의 총용존고형물(TDS)을 지닐 수 있다.

[0055] 한 가지 구체예에서, 공급 스트림의 TDS는 200-40,000 ppm이다.

[0056] 또 다른 구체예에서, 공급 스트림의 TDS는 200-20,000 ppm이다.

[0057] 단독으로, 또는 다른 화학물질과 함께하는 조성물, 예를 들어, AA-AMPS 및 PMA의 포뮬레이션의 양, 및 조성물이 공급 스트림에 첨가되는 방식은 관심 표적 공급 스트림에 좌우될 수 있다. 당업자는 과도한 실험 없이도 적절한 화학물질을 선택할 수 있을 것이다.

[0058] 한 가지 구체예에서, 공급 스트림에 첨가된 조성물은 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA를 함유하는 포뮬레이션을 함유한다. 포뮬레이션은 당업자에게는 공지된 하나 이상의 공급 원안에 의해서 공급 스트림에 첨가된다. 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 및 PMA는 당업자에 의해서 고려될 수 있는 공급 스트림 환경과 별도로 첨가될 수 있다.

[0059] AA-AMPS 및 PMA를 함유하는 다양한 조성물이 공급 스트림에 첨가될 수 있다.

[0060] 한 가지 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 하나 이상의 분석 기구 또는 공정에 의해서 모니터링될 수 있는 하나 이상의 화학물질로 태깅된다. 태깅 과정은 본 기술분야의 전문가에게는 잘 알려져 있으며, 예를 들어, 태깅 및 태깅의 사용에 관한 일반적인 절차가 미국특허 제5,171,450호, 제5,411,889호, 제6,645,428호, 제7,601,789호, 제7,148,351호 및 미국특허 공보 제2004/0135124호에 기재되어 있고, 본원에서는 상기 특허 및 특허공보를 참조로 포함한다. 추가의 구체예에서, 태깅 화학물질은 형광원이다. 또 다른 추가의 구체예에서, 태깅된 화학물질은 적어도 하기 모노머를 함유한다: 4-메톡시-N-(3-N',N'-디메틸아미노프로필)나프탈이미드, 2-하이드록시-3-알릴옥시-프로필 사차 염.

[0061] AA-AMPS 및 PMA 함유 조성물의 다양한 포뮬레이션이 본 발명에 포함되며, 그러한 조성물 포뮬레이션은 관심 처

리 프로그램 - 본 경우에, 관심 표적 공급 스트림 - 의 특정한 필요에 맞춰질 수 있다. 당업자는 AA-AMPS 코폴리머를 제조할 수 있고, 당업자에게는 공지된 다양한 수단에 의해서 PMA를 AA-AMPS 코폴리머와 함께 포뮬레이션할 수 있다.

[0062] 한 가지 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 활성물질을 기준으로 하여 5 내지 40 중량%이고, PMA는 활성물질을 기준으로 하여 5 내지 40 중량%이다.

[0063] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 활성물질을 기준으로 하여 13 중량%이고, PMA는 활성물질을 기준으로 하여 18중량%이다.

[0064] 또 다른 구체예에서, 하나 이상의 화학물질이 포뮬레이션에 첨가될 수 있다. 또 다른 구체예에서, 하나 이상의 형광원이 AA-AMPS 및 PMA 포뮬레이션에 첨가될 수 있다. 형광원의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, PTSA, 로다민, 및 플루오레세인을 포함하며; 포뮬레시션된 형광원 및 이의 사용에 관한 논의는 미국특허 제4,783,314호, 제4,992,380호, 제6,645,428호, 및 제6,255,118호, 및 미국특허공보 제2006/0246595호에서 찾아볼 수 있고, 본원에서는 상기 특허 또는 특허공보를 모두 참조로 포함한다. 또 다른 추가의 구체예에서, 하나 이상의 분석 기구 또는 공정에 의해서 모니터링될 수 있는 하나 이상의 화학물질로 태깅되는 코폴리머는 상기 형광원, 예를 들어, PTSA를 함유하는 조성물과 함께 포뮬레이션된다. 또 다른 구체예에서, 형광원은 특정의 물 시스템 화학물질에 의해서 인지 가능하게 소비되지 않도록 하기 위해서 표적 물 시스템, 예를 들어, 공급 스트림에서 비활성이다.

[0065] 추가의 구체예에서, PTSA는 활성물질을 기준으로 하여 0.1 내지 0.8중량%이다. 당업자는 과도한 실험 없이도 포뮬레이션에 요구되는 형광원의 양을 측정할 수 있을 것이다.

[0066] 또 다른 구체예에서, 코모노머 AA 및 AMPS는 코폴리머내에 산 형태 또는 염 형태로 존재할 수 있다.

[0067] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 80:20의 AA와 AMPS 코모노머의 몰비를 지닌다.

[0068] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 60:40의 AA와 AMPS 코모노머의 몰비를 지닌다.

[0069] 또 다른 구체예에서, 조성물을 하나 이상의 인 화합물을 배제한다.

[0070] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 2:98 내지 98:2의 AA 및 AMPS 코모노머의 몰비를 지닌다.

[0071] 또 다른 구체예에서, AA-AMPS 코폴리머는 약 1,000 내지 약 100,000 달톤의 중량평균 분자량을 지닌다.

[0072] 또 다른 구체예에서, PMA는 물 공정 또는 유기 용매(오일) 공정에 의해서 제조될 수 있다.

[0073] 또 다른 구체예에서, PMA는 400 내지 50,000 달톤의 분자량을 지닌다.

[0074] 본 발명의 방법은 트레이서를 이용하여 공급 스트림/물 시스템에 적용된 조성물을 모니터링하고/거나 조절할 수 있다. 트레이서 및/또는 태깅된 화학물질, 즉 AA-AMPS의 태깅된 화학물질과 관련된 방법이 이용되어 본 기능을 달성할 수 있다. 적절한 화학물질 또는 시스템 스탭의 피드백 제어는 시스템 내의 화학물질, 예를 들어, 공급물에 대응하여 실행될 수 있다. 트레이서 화학 원안은 미국특허 제4,783,314호, 제4,992,380호, 제6,645,428호 및 제6,255,118호, 및 미국특허 공보 제2006/0246595호에서 논의되어 있으며, 본원에서는 상기 특허 및 특허공보를 참조로 포함한다. 태깅된 폴리머 처리 원안은 미국특허 제5,171,450호, 제5,411,889호, 제6,645,428호, 제7,601,789호, 제7,148,351호 및 미국특허 공보 제2004/0135124호에서 논의되어 있으며, 본원에서는 상기 특허 및 특허 공보를 참조로 포함한다.

[0075] 한 가지 구체예에서, 형광원은 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 포뮬레이션에 공지된 비율로 첨가되며, 상기 방법은 추가로 상기 형광원의 형광성을 측정하는 단계, 형광원의 형광성을 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 포뮬레이션의 농도와 상호 연관시키는 단계, 및 상기 공급 스트림 내의 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 양에 대해서 확립된 하나 이상의 설정점 값에 따라 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 공급을 조절하는 단계를 포함한다.

[0076] 또 다른 구체예에서, PTSA는 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 포뮬레이션에 공지된 비율로 첨가되며, 상기 방법은 추가로 상기 PTSA의 형광성을 측정하는 단계, PTSA의 형광성을 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 포뮬레이션의 농도와 상호 연관시키는 단계, 및 상기 공급 스트림 내의 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 양에 대해서 확립된 하나 이상의 설정점 값에 따라 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 공급을 조절하는 단계를 포함한다. 또 다른 구체예에서, 다른 적절한 트레이서, 예를 들어, 형광원이 이용될 수 있다.

[0077] 또 다른 구체예에서, 코폴리머는 형광원으로 태깅되고, 임의로, 형광원의 형광성이 상기 공급 스트림에서 측정

되고, 임의로, 상기 태깅된 코폴리머의 형광성이 태깅된 코폴리머의 농도와 상호 연관되고, 임의로, 상기 태깅된 코폴리머의 형광성을 통해서 측정된 상기 공급 스트림 내의 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 양에 대해서 확립된 하나 이상의 설정점 값에 따라 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 공급을 조절한다.

[0078] 또 다른 구체예에서, 코폴리머는 형광원으로 태깅되고, 임의로, 상기 형광원의 형광성이 상기 공급 스트림 내에서 측정되고, 임의로, 상기 태깅된 코폴리머의 형광성이 태깅된 코폴리머의 농도와 상호 연관되고, 임의로, 상기 태깅된 코폴리머의 형광성을 통해서 측정된 상기 공급 스트림 내의 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 양에 대해서 확립된 하나 이상의 설정점 값에 따라 상기 AA-AMPS 코폴리머 및 PMA의 공급을 조절한다.

[0079] 또 다른 구체예에서, 형광원/PTSA 피드백 조절 원안은 AA-AMPS 및 PMA를 함유하는 조성물의 농도를 더 잘 이해해서 시스템 조건, 예컨대, 스케일링 잠재성이 검정되고/거나 대응 원안이 설계 및 실행될 수 있게 하기 위해서 태깅된 처리 원안과 조합될 수 있다.

[0080] 실시예:

[0081] $CaCO_3$ 스케일 억제의 성능이 자 테스트(jar test)에서 개별적인 폴리머(PMA 및 AA-AMPS 코폴리머) 및 이들의 혼합물로 측정되었다. 스케일 억제제 포뮬레이션이 표 1에 기재되어 있다. 모든 포뮬레이션 중의 전체 활성 폴리머 농도는 27 내지 31%로 유지되었다.

[0082] 표 1: 무-인(A-D) 및 포스포네이트(E) 기반 스케일 억제제 포뮬레이션(활성물질 기준 중량%)

[0083]

	제품 A	제품 B	제품 C	제품 D	제품 E
PMA	27		18	18	
AA-AMPS 코폴리머		27	13	12.5	
물	73	73	69	69.3	65.6
PTSA				0.2	
Na-ATMP					34.4
전체	100	100	100	100	100
PMA:AA- AMPS 의 비			~4:3	~4:3	

[0084] 하기 3가지 상이한 실시예에 사용된 물의 화학이 표 2에 기재되어 있다. 이들 화학은 기수 RO 시스템의 농도에 대한 물의 화학에 대해서 시뮬레이션되었다.

[0085] 표 2: 세 가지 실시예에서 사용된 물의 화학

이온 (ppm)	물 I (실시예 I)	물 II (실시예 II)	물 III (실시예 III)
Na^{+}	275		1835
Ca^{2+}	355	130.64	320.6
Mg^{2+}		25.92	126.4
Fe^{3+}		0.1	0.8
Cl^{-}	624	104.4	1454
CO_3^{2-}			3.6
HCO_3^{-}	732	494.83	1366.8
SO_4^{--}		190	236.3
SiO_2			72
pH	8.0	9.0	8.1
LSI	1.77	2.18	2.0

[0086]

[0087] 자(jar)내의 시험 물에 특정의 농도의 스케일방지제를 첨가한 후에, 용액을 2 시간 동안 계속 교반하였다. 스케일 억제의 효율을 30분 마다 용액 중의 잔류 가용성 (여과된) Ca^{2+} 수준 및/또는 탁도를 측정함으로써 측정하였다.

[0088] 실시예 1:

[0089] 도 1a 및 도 1b는 비교적 간단한 타입 I 물에 대한 $CaCO_3$ 침전물 형성의 억제 % 및 용액 탁도를 나타낸다. PMA 및 AA-AMPS 코폴리머(제품 C)의 혼합물에 의한 처리는 동일한 용량(활성 폴리머로서 0.54ppm)에서 PMA 단독(제품 A) 또는 AA-AMPS 코폴리머 단독(제품 B)에 비해서 가장 낮은 탁도 및 가장 높은 $CaCO_3$ 형성 억제 %를 생성시켜서, 이들 폴리머의 상승 효과(synergistic effect)를 입증하였음이 자명하다.

[0090] 실시예 2:

[0091] 본 실시예에서, 비교적 복잡한 물의 화학(타입 II 물, 표 2)이 사용되었다. 도 2a 및 도 2b는 본 실험에 대한 용액 탁도 및 % 억제 데이터를 나타낸다. 이러한 결과가 또한 제품 C(폴리머의 혼합물)가 동일한 용량(활성 폴리머로서 0.54ppm)에서 제품 A(PMA) 또는 제품 B((AA-AMPS 코폴리머) 단독보다 더 우수하게 작용함을 입증하고 있다.

[0092] 실시예 3:

[0093] 본 실시예에서, 실리카((72 ppm) 및 Fe^{3+}(0.8 ppm)를 함유하는 타입 III 물이 사용되었다.

[0094] 스케일방지제 첨가 2시간 후의 탁도가 대조 및 제품 D에 대해서 표 3에 기재되어 있으며, 데이터는 또한 $CaCO_3$ 스케일 대조에 대해서 산업에서 현재 사용되는 화학중 하나인 포스포네이트 기반 제품 E와 비교된다. 1.5-3ppm-활성 제품 D(PMA 및 AA-AMPS 코폴리머의 혼합물)에 의해서, 탁도가 0.8ppm Fe^{3+}의 존재하에도 2 NTU 미만으로 유지되었음이 자명하다. 이들 용량은 포스포네이트 기반 제품(1.72 ppm 제품 E)에 대해서 요구된 용량과 동일한 범위에 있다.

[0095] 상기 실시예 모두는 $CaCO_3$ 스케일 조절을 위한 PMA 및 AA-AMPS 코폴리머(제품 C 및 D)를 포함하는 무-인 스케일 방지제 조성물의 효능을 입증하고 있다. 이들 포뮬레이션은 또한 산업에서 주로 사용되는 폴리아미드 RO 막과

양립 가능한 것으로 밝혀졌다.

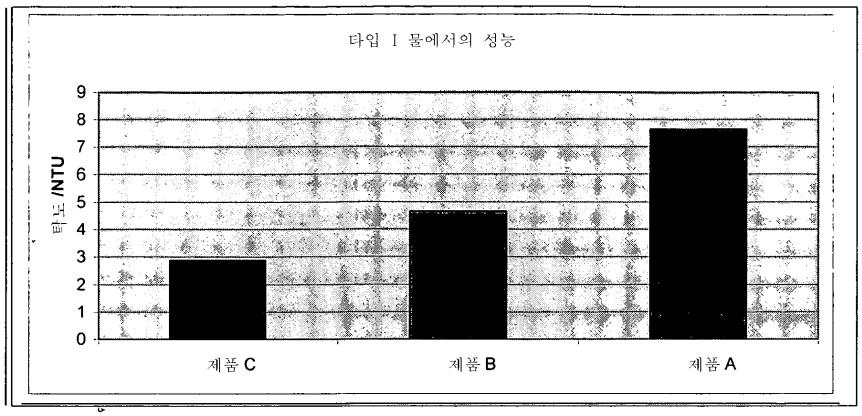
[0096] 특허 출원에 기재된 구성요소의 조합

[0097] 한 가지 구체예에서, 물질 청구항의 조성물은 조성의 다양한 조합, 예컨대, 개별적인 구성요소의 몰비를 포함한다. 추가의 구체예에서, 청구된 조성물은 종속항의 조합을 포함한다. 추가의 구체예에서, 특정의 구성요소의 범위 또는 이의 균등범위는 그 범위 내의 범위 또는 범위들 내의 개별적인 구성요소(들)을 포함할 것이다.

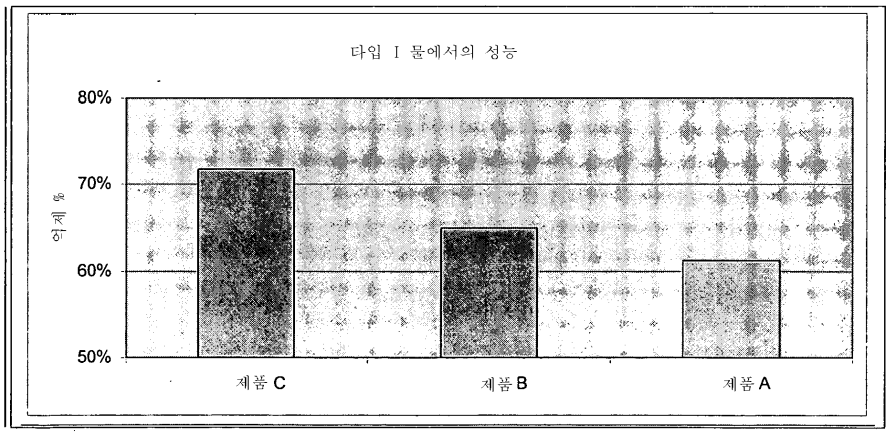
[0098] 또 다른 구체예에서, 용도 청구항의 방법은 조성의 다양한 조합, 예컨대, 개별적인 구성요소의 몰비를 포함한다. 추가의 구체예에서, 청구된 사용 방법은 종속항의 조합을 포함한다. 추가의 구체예에서, 특정의 구성요소의 범위 또는 이의 균등범위는 그 범위 내의 범위 또는 범위들 내의 개별적인 구성요소(들)을 포함할 것이다.

도면

도면1

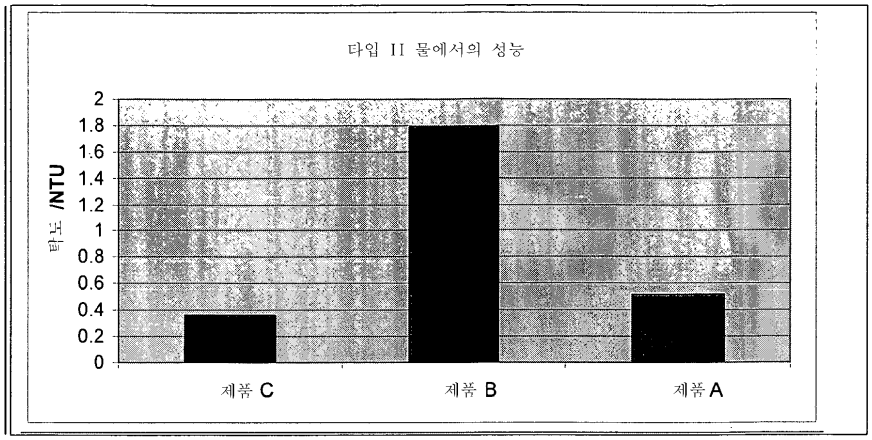


도 1a: 타입 I 물에 의한 2 시간 후의 용액 탁도

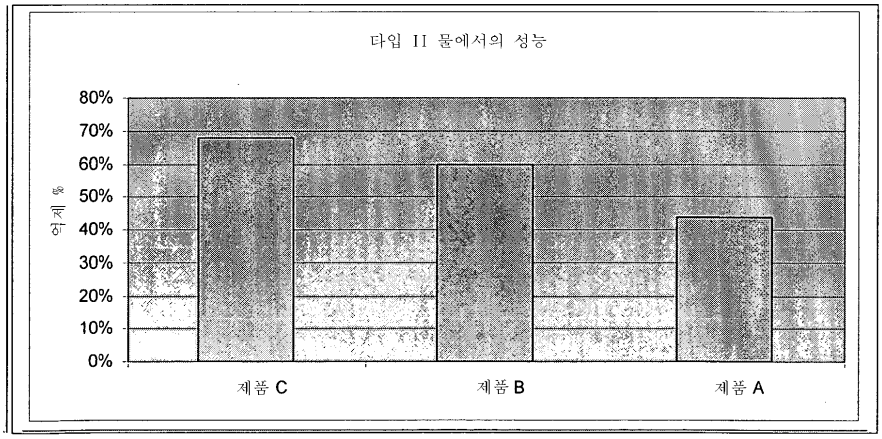


도 1b: 타입 I 물에 의한 2 시간 후의 억제 %

도면2

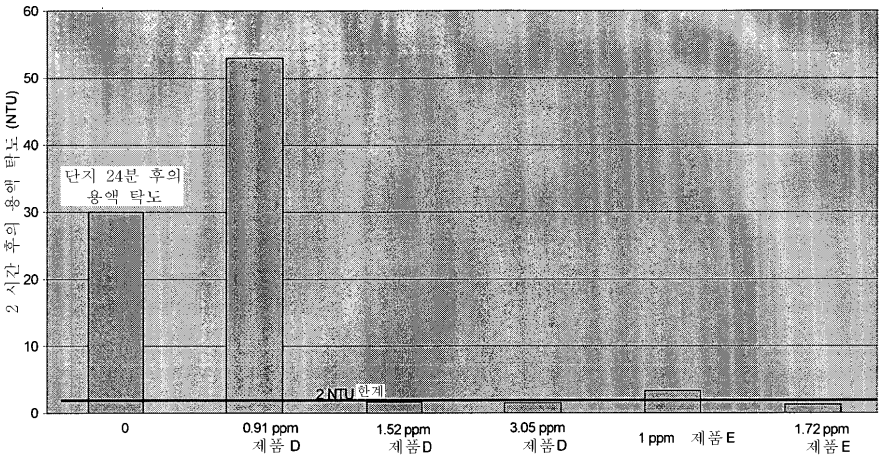


도 2a: 타입 II 물에 의한 2 시간 후의 용액 탁도



도 2b: 타입 II 물에 의한 2 시간 후의 억제 %

도면3



도 3: 타입 III 물에 의한 2 시간 후의 용액 탁도 및 제품 D 및 제품 E(포스포네이트)의 비교