



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월12일

(11) 등록번호 10-1947205

(24) 등록일자 2019년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C02F 5/12 (2006.01) C02F 1/68 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7029816

(22) 출원일자(국제) 2012년04월13일

심사청구일자 2017년04월13일

(85) 번역문제출일자 2013년11월11일

(65) 공개번호 10-2014-0022068

(43) 공개일자 2014년02월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/033496

(87) 국제공개번호 WO 2012/142396

국제공개일자 2012년10월18일

(30) 우선권주장

61/475,531 2011년04월14일 미국(US)

61/494,132 2011년06월07일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US05672578 A*

JP4069443 B2*

WO2009086954 A1

KR1020070032637 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

巴斯프 에스이

독일 루드비히afen 67056, 칼-보슈-스트라세 38

(72) 발명자

잭, 케네스, 엘.

미국 미시간주 48192 와이언도트 월넛 스트리트
1252

보스트, 죄셉, 피.

미국 미시간주 48170 폴리머스 팜브룩 드라이브
15001

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 33 항

심사관 : 박재우

(54) 발명의 명칭 시스템의 표면 상의 스케일의 침착을 억제하고/하거나 용해시키는 방법

(57) 요 약

시스템의 표면 상의 스케일의 침착을 억제하고/하거나 용해시키는 방법은 시스템의 표면을 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 상기 조성물은 칼레이트화 성분 약 3 내지 약 15 중량부를 포함할 수 있다. 칼레이트화 성분은 MGDA, NTA, HEDTA, GLDA, EDTA, DTPA 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 조성물은 칼레이트화 성분과 상이한 산성 성분 약 3 내지 약 15 중량부를 추가로 포함할 수 있다. 상기 조성물은 물 약 60 중량부 이상을 추가로 포함할 수 있다. 상기 중량부 범위 각각은 조성물의 100 중량부를 기준으로 한다. 상기 조성물은 계면활성제 성분 및/또는 부식 억제제를 추가로 포함할 수 있다.

(72) 발명자

듀로셔, 테이비드

미국 미시간주 48185 웨스트랜드 문우드 7815

프리지빌라, 테이비드, 이.

미국 미시간주 48195 사우스게이트 그린뷰 드라이
브 #203 13360

롱, 빅터

미국 뉴저지주 07940 매디슨 우드랜드 로드 349

렉커, 커터

독일 루드비히afen 라시히슈트라쎄 58

명세서

청구범위

청구항 1

시스템의 표면을,

- A) a1) 메틸글리신-N,N-디아세트산 (MGDA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a2) 니트릴로트리아세트산 (NTA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a3) 히드록시에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a4) N,N-비스(카르복시메틸)-L-글루타메이트 (GLDA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a5) 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a6) 디에틸렌트리아민펜타아세트산 (DTPA) 및/또는 그의 알칼리 염, 및
- a7) 그의 혼합물

로 이루어진 군으로부터 선택된 퀄레이트화 성분 3 내지 15 중량부;

B) 퀄레이트화 성분 A)와 상이한 산성 성분 3 내지 15 중량부;

C) 물 60 중량부 이상;

D) 임의로, 계면활성제 성분; 및

E) 임의로, 부식 억제제

를 포함하며, 여기서 중량부는 조성물의 100 중량부를 기준으로 하는 것이고, 3 내지 9의 pH를 갖는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 시스템의 표면 상의 스케일의 침착을 억제하고/하거나 용해시키는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 조성물이 5 내지 7의 pH를 갖는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 산성 성분 B)가 유기 산, 무기 산 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 산성 성분 B)가 메탄술폰산을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 메탄술폰산이 공기 산화 공정에 의해 형성된 것인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 산성 성분 B)가 인산을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 산성 성분 B)가 시트르산을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 산성 성분 B)가 인산을 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 퀼레이트화 성분 A)가 메틸글리신-N,N-디아세트산 (MGDA) 및/또는 그의 알칼리 염을 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 퀼레이트화 성분 A)가 조성물의 100 중량부를 기준으로 5 내지 12.5 중량부의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 산성 성분 B)가 조성물의 100 중량부를 기준으로 5 내지 12.5 중량부의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 계면활성제 성분 D)가 조성물의 100 중량부를 기준으로 3 내지 15 중량부의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 계면활성제 성분 D)가 비이온성 계면활성제인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 계면활성제 성분 D)가 조성물의 100 중량부를 기준으로 5 내지 12.5 중량부의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 부식 억제제 E)가 조성물의 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 5 중량부의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 부식 억제제 E)가 프로파르길 알콜 알콕실레이트인 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 부식 억제제 E)가 조성물의 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 1.5 중량부의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 시스템의 표면이 철, 강, 알루미늄, 크로뮴, 구리 또는 그의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 시스템이 열전달 시스템인 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 시스템이 여과 시스템인 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 시스템이 증발 시스템인 방법.

청구항 23

제1항 및 제3항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 시스템의 표면 상의 스케일의 용해를 촉진시키기 위해 조

성물 및/또는 시스템에 열을 적용하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 24

시스템의 표면을,

- A) a1) 메틸글리신-N,N-디아세트산 (MGDA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a2) 니트릴로트리아세트산 (NTA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a3) 히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a4) N,N-비스(카르복시메틸)-L-글루타메이트 (GLDA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a5) 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a6) 디에틸렌트리아민펜타아세트산 (DTPA) 및/또는 그의 알칼리 염, 및
- a7) 그의 혼합물

로 이루어진 군으로부터 선택된 칼레이트화 성분 3 내지 15 중량부;

- B) 유기 산을 포함하는 산성 성분 3 내지 15 중량부;

- C) 물 60 중량부 이상;

- D) 계면활성제 성분 3 내지 15 중량부; 및

- E) 임의로, 부식 억제제

를 포함하며, 여기서 중량부는 조성물의 100 중량부를 기준으로 하는 것이고, 3 내지 9의 pH를 갖는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 시스템의 표면 상의 스케일의 침착을 억제하고/하거나 용해시키는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 산성 성분 B)가 메탄슬픈산을 포함하는 것인 방법.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서, 부식 억제제 E)가 조성물의 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 5 중량부의 양으로 존재하고, 부식 억제제 E)가 프로파르길 알콜 알콕실레이트를 포함하는 것인 방법.

청구항 27

시스템의 표면을,

- A) 메틸글리신-N,N-디아세트산 (MGDA) 및/또는 그의 알칼리 염을 포함하는 칼레이트화 성분 3 내지 15 중량부;
- B) 메탄슬픈산을 포함하는 산성 성분 3 내지 15 중량부;
- C) 물 60 중량부 이상;
- D) 임의로, 계면활성제 성분; 및
- E) 임의로, 부식 억제제

를 포함하며, 여기서 중량부는 조성물의 100 중량부를 기준으로 하는 것이고, 3 내지 9의 pH를 갖는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 시스템의 표면 상의 스케일의 침착을 억제하고/하거나 용해시키는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 계면활성제 성분 D)가 조성물의 100 중량부를 기준으로 3 내지 15 중량부의 양으로 존재하고, 계면활성제 성분 D)가 비이온성 계면활성제를 포함하는 것인 방법.

청구항 29

제27항 또는 제28항에 있어서, 부식 억제제 E)가 조성물의 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 5 중량부의 양으로

존재하고, 부식 억제제 E)가 프로파르길 알콜 알콕실레이트를 포함하는 것인 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 각각 조성물의 100 중량부를 기준으로, 퀼레이트화 성분 A)가 5 내지 12.5 중량부의 양으로 존재하고, 산성 성분 B)가 5 내지 12.5 중량부의 양으로 존재하고, 계면활성제 성분 D)가 5 내지 12.5 중량부의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 31

시스템의 표면을,

- A) a1) 메틸글리신-N,N-디아세트산 (MGDA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a2) 니트릴로트리아세트산 (NTA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a3) 히드록시에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a4) N,N-비스(카르복시메틸)-L-글루타메이트 (GLDA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a5) 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA) 및/또는 그의 알칼리 염,
- a6) 디에틸렌트리아민펜타아세트산 (DTPA) 및/또는 그의 알칼리 염, 및
- a7) 그의 혼합물

로 이루어진 군으로부터 선택된 퀼레이트화 성분 0.001 내지 15 중량부;

B) 퀼레이트화 성분 A)와 상이한 산성 성분 0.01 내지 15 중량부;

C) 나머지 중량부의 물;

D) 임의로, 계면활성제 성분; 및

E) 임의로, 부식 억제제

를 포함하며, 여기서 중량부는 조성물의 100 중량부를 기준으로 하는 것이고, 3 내지 9의 pH를 갖는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 시스템의 표면 상의 스케일의 침착을 억제하고/하거나 용해시키는 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 퀼레이트화 성분 A)가 메틸글리신-N,N-디아세트산 (MGDA) 및/또는 그의 알칼리 염을 포함하고, 산성 성분 B)가 메탄솔폰산을 포함하는 것인 방법.

청구항 33

제31항 또는 제32항에 있어서, 계면활성제 성분 D)가 조성물의 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 15 중량부의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 34

제1항, 제24항, 제27항 및 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 스케일이 탄산칼슘을 포함하는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] <관련 출원에 대한 교차 참고>

[0002] 본 출원은 2011년 4월 14일에 출원된 미국 가특허출원 일련번호 61/475,531 및 2011년 6월 7일에 출원된 미국 가특허출원 일련번호 61/494,132를 우선권 주장하며, 이러한 가특허출원들은 그 전문이 본원에서 참고로 포함된다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 시스템의 표면에 퀼레이트화 성분, 산성 성분 및 물, 및 임의로 계면활성제 성분 및/또는 부식 억제제를 포함하는 조성물을 적용하여, 시스템의 표면 상의 스케일(scale)의 침착을 억제하고/하거나 용해

시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0004] <관련 분야의 설명>

열 교환기를 사용하는 것과 같은 많은 산업 공정 동안, 종종 스케일이 쌓이게 된다. 스케일이 꾸준히 쌓이면 열 전달, 물 흐름 등이 공정에서 억제되고, 비용이 들고 노동 집약적이며 시간 소모적인 제거 작업이 요구된다. 이러한 작업은 건강 및 안전 문제를 증가시킬 수 있다. 또한, 이러한 작업은 스케일을 성공적으로 제거하기 위해 상당한 정지 시간이 요구되고, 따라서 생산성과 이윤에 있어서 손실을 유도한다.

[0006] 몇 가지 스케일 제거 방법은 제자리 세정 방법, 예컨대 산성 용액과 이어서 염기성 용액을 사용하여 제공된 pH 변동/역전에 의존하는 방법을 포함한다. 그러나, 이러한 용액은 스케일을 공격하고 제거하기 위해 다량의 산 및 염기를 포함하기 때문에, 매우 부식성이다. 또한, 몇몇 방법은 환경에 해로운 성분을 사용하기도 한다.

[0007] 따라서, 시스템으로부터 스케일을 제거하기 위한 향상된 방법을 제공할 기회가 남는다. 또한 시스템으로부터 스케일을 제거하기 위한 향상된 조성물을 제공할 기회가 남는다.

발명의 내용

[0008] <본 발명의 개요 및 이점>

본 발명은 시스템의 표면 상의 스케일의 침착을 억제하고/하거나 용해시키는 방법을 제공한다. 상기 방법은 시스템의 표면을 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 조성물은 칼레이트화 성분 약 3 내지 약 15중량부를 포함한다. 칼레이트화 성분은 메틸글리신-N,N-디아세트산 (MGDA) 및/또는 그의 알칼리 염, 니트릴로트리아세트산 (NTA) 및/또는 그의 알칼리 염, 히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA) 및/또는 그의 알칼리 염, N,N-비스(카르복시메틸)-L-글루타메이트 (GLDA) 및/또는 그의 알칼리 염, 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA) 및/또는 그의 알칼리 염, 디에틸렌트리아민펜타아세트산 (DTPA) 및/또는 그의 알칼리 염, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 조성물은 칼레이트화 성분과는 상이한 산성 성분 약 3 내지 약 15 중량부를 추가로 포함한다. 조성물은 물 약 60 중량부 이상을 추가로 포함한다. 조성물은 계면활성제 성분을 추가로 포함할 수 있다. 조성물은 부식 억제제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 중량부 각각은 조성물의 100 중량부를 기준으로 한다. 다른 실시양태의 조성물이 또한 제공된다.

[0010] 본 발명은 일반적으로 시스템으로부터 스케일을 제거하기 위한 우수한 방법을 제공한다. 조성물은 우수한 스케일 제거 특성을 갖고 생태학적으로 친화적이다. 조성물은 또한 다른 통상적인 조성물에 비해 다루기와 사용하기가 더욱 쉽다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] <본 발명의 상세한 설명>

본 발명은 시스템의 표면 상의 스케일의 침착을 억제하고/하거나 용해시키는 방법을 제공한다. 일반적으로, 상기 방법은 이러한 문제점이 발생했을 때, 적어도 시스템의 표면 상의 스케일을 용해시키기에 유용하고, 시스템의 표면 상의 스케일의 재침착을 억제하기 위해 또한 유용할 수 있다. 스케일은 또한 당업계에서 파울/파울링으로도 칭해질 수 있다.

[0013] 시스템의 표면은 일반적으로 금속 또는 합금, 예컨대 철, 강, 알루미늄, 크로뮴, 구리, 또는 그의 조합으로 형성된다. 표면의 구체적인 예는 아연도금 금속, 예컨대 아연도금 강과 같은 아연도금 금속으로부터 형성된 것이다. 본 발명은 이러한 표면과 함께 사용하기에 특히 유용하다. 알아두어야 할 점은 표면은 다른 물질, 예컨대 합성물, 고무, 플라스틱, 세라믹 등으로부터 형성될 수도 있다는 것이다. 표면은 시스템의 내부 또는 외부 표면일 수 있다. 내부 표면의 예는 화학 공장 등에서 파이프라인, 보일러에서 발견된 것을 포함한다. 내부 표면의 구체적인 예는 고무 라니ング된 용기, 예를 들면 고무 라이닝된 저장 탱크를 포함한다. 외부 표면의 예는 제조 공장, 가정 등에서 중발기, 컨베이어 상에서 발견된 것을 포함한다.

[0014] 일반적으로, 시스템은 스케일이 쌓이는 것이 문제가 되는 것이다. 따라서, 시스템은 다양한 유형의 것일 수 있고, 예컨대 열-전달 시스템, 여과 시스템, 증발 시스템 등일 수 있다. 표면/시스템의 추가의 예는, 비제한적으로, 터빈, 선체, 태양 전지판, 역삼투막, 발열체, 반응기, 석유 저장소(petroleum reservoir), 우물, 온천공, 가스정 및 유정을 포함한다. 시스템은 공업용, 상업용 또는 주거용 환경에 존재할 수 있다.

- [0015] 스케일은 시스템의 유형에 따라 다양한 성분으로 구성될 수 있다. 예를 들면, 열-전달 시스템은 일반적으로 경수를 사용하여 마주치는 스케일을 포함하는 한편, 증발 시스템은 건조되는 제품, 예를 들면 비료로부터 생기는 스케일을 포함할 수 있다. 스케일의 예는 고체 염의 결정, 산화물, 및 수용액으로부터의 수산화물(예를 들어, 탄산칼슘 및 황산칼슘), 부식/녹, 비어스톤(beerstone), 유석(milkstone), 베지터블 스톤(vegetable stone), 인산염, 석회, 규산염 등을 포함한다. 스케일의 구체적인 예는 칼슘 옥살레이트이고, 이는 다양한 경우에, 예를 들면 제지 공장에서 또는 맥주 제조시 마주칠 수 있다. 다른 유형의 스케일은 채광 동안 마주치는 것, 예컨대 인산염의 채광 동안 발생하는 스케일일 수 있다.
- [0016] 한 실시양태에서, 스케일은 인산제1철, 칼륨 플루오로실리케이트, 칼륨 플루오린, 및 실리카 칼륨 헥사플로오로실리케이트의 조합을 포함한다. 스케일에서 원소는 C, O, P, Si, S, K 및 Fe을 포함할 수 있다. 스케일은 더 적은 양의 F, Mg, Al, Na, Ca 및 Ti을 포함할 수 있다. 알아두어야 할 점은 위에서 설명한 바와 같이, 스케일은 다양한 성분으로 만들어질 수 있다는 것이다. 또한, 시스템은 그날그날 똑같을 수 있지만, 시스템의 표면상의 스케일은 시간이 지남에 따라 변화할 수 있다. 예를 들면, 시스템에 사용된 물질에서 변동이 스케일을 형성하는 성분의 양 및 분포에 영향을 미칠 수 있다.
- [0017] 본 발명의 방법은 시스템의 표면을 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 상기 조성물은 다양한 방법에 의해, 예컨대 조성물을 표면에 적용함으로써 (예를 들면, 표면을 조성물 내에 침지함, 조성물을 표면 상에 분사함, 조성물을 표면 상에 롤링(rolling)함 등에 의해) 표면과 접촉할 수 있다. 당업계에서 이해된 다양한 적용 장치, 예컨대 분사 장치, 딥 텅크(dip tank) 등이 사용될 수 있다. 조성물을 스케일이 없는 표면 상보다 스케일 쪽으로 일차적으로 향하도록 표면에 적용하는 것이 효과적이다. 조성물은 또한 파이프라인에서와 같이 표면 상으로 및/또는 표면을 지나 유동할 수도 있다.
- [0018] 일반적으로, 표면은 조성물을 표면과 접촉시키기 전에, 스크래핑(scrapping), 스크러빙(scrubbing) 등에 의해 기계적으로 세척하는 등의 예비처리를 할 필요는 없다. 그러나, 이러한 예비처리가 시스템의 표면으로부터 스케일의 제거를 더 신속히 하기 위해 사용될 수 있다. 표면이 내부 표면, 예컨대 파이프라인에서 발견되는 것이면, 스케일은 시스템을 조성물로 채우고, 임의로 시스템에서 조성물을 예를 들면 펌핑으로 순환시킴으로써 제거될 수 있다. 표면은 또한 조성물을 스케일/표면과 접촉시키기 전에 다른 잔류물을 제거하기 위해 예컨대 물로 미리 세척될 수 있다.
- [0019] 상기 방법은 또한 조성물 및/또는 시스템에 열을 적용하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 단계는 시스템의 표면으로부터 스케일의 용해를 촉진시키기 위해 유용하다. 그러나, 알아두어야 할 점은 조성물이 또한 실온에서 스케일과 접촉될 수 있다는 것이다. 일반적으로, 조성물의 온도를 직접 또는 간접적으로 증가시키면 스케일이 일단 접촉된 조성물에 의해 용해되는 속도가 가속화될 것이다. 가열은 당업계에서 이해되는 다양한 수단에 의해 달성될 수 있다. 예를 들면, 조성물은 시스템에 이미 존재하는 가열 수단에 의해 시스템 내에서 가열될 수 있다. 임의로, 별도의 열 교환기를 사용하여 조성물을 가열할 수 있다.
- [0020] 일반적으로, 전부는 아니더라도 스케일의 적어도 일부를 시스템의 표면으로부터 제거한다. 일반적으로, 조성물이 표면과 더 오래 접촉할수록 표면으로부터 제거되는 스케일의 양이 더 많아진다. 표면과 접촉할 때 조성물의 교반을 통해 제거량이 증가될 수 있어서, 조성물은 또한 스케일을 화학적으로 제거하는 것에 덧붙여 스케일을 물리적으로 제거할 수 있다 (예를 들면, 전단에 의해). 교반은 위에서 설명된 바와 같이 순환을 통해 또는 당업계에서 이해된 다른 수단에 의해 달성될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 조성물은 퀼레이트화 성분을 포함한다. 퀼레이트화 성분은 당업계에서 이해된 하나 이상의 퀼레이트화제를 포함할 수 있다. 퀼레이트화제는 또한 당업계에서 착화제로도 불릴 수 있다. 특정 실시양태에서, 퀼레이트화 성분은 메틸글리신-N,N-디아세트산 (MGDA) 및/또는 그의 알칼리 염, 더욱 일반적으로 그의 알칼리 염, 예를 들면 메틸글리신 디아세테이트, 삼나트륨 염 ($\text{Na}_3 \cdot \text{MGDA}$)을 포함한다. MGDA는 또한 통상적으로 당업계에서 메틸글리신 디아세테이트로 칭한다. 알아두어야 할 점은 본원에서 개시된 바와 같이, 알칼리 염은 임의의 알칼리 또는 알칼리 토금속을 포함하고 특히 제한되지 않는다는 것이다.
- [0022] 다른 실시양태에서, 퀼레이트화 성분은 니트릴로트리아세트산 (NTA), 히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA), N,N-비스(카르복시메틸)-L-글루타메이트 (GLDA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산 (DTPA), 및/또는 상기 퀼레이트화제 중 임의의 알칼리 염 중 하나 이상을 포함한다. 알아두어야 할 점은 퀼레이트화 성분은 본원에서 설명하는 퀼레이트화제 중 2개 이상의 조합 또는 혼합물 (예컨대 MGDA와 GLDA)을 포함할 수 있다는 것이다. 본원에 사용된 두문자어, 예컨대 MGDA는 퀼레이트화제의 산 또는 염 형

태, 예를 들면 $\text{Na}_3 \cdot \text{MGDA}$ 를 칭할 수 있다.

- [0023] 일반적으로, 킬레이트화 성분은 수성이고, 따라서 킬레이트화 성분은 또한 킬레이트화제에 덧붙여 물을 포함한다. 다양한 실시양태에서, 킬레이트화 성분은 수성이고 이러한 킬레이트화제, 예를 들면 MGDA는 킬레이트화 성분의 100 중량부를 기준으로 각각 약 35 내지 약 95 중량부, 약 35 내지 약 85 중량부, 또는 약 35 내지 약 45 중량부, 또는 약 40 중량부의 양으로 킬레이트화 성분에 존재한다. 알아두어야 할 점은 킬레이트화 성분은 또한 분말 또는 겔 형태이고 따라서 킬레이트화제가 킬레이트화 성분일 수 있다는 것이다.
- [0024] 적절한 킬레이트화 성분의 비제한적인 예는 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corporation)으로부터 상표명 트릴론(TRILON)[®], 예컨대 트릴론[®] M, 트릴론[®] A, 트릴론[®] B, 트릴론[®] C 및 트릴론[®] D 하에 시판된다. 적절한 킬레이트화 성분의 추가의 비제한적인 예는 일리노이주 시카고 소재의 아크조노벨(AkzoNobel)로부터 상표명 디졸빈(DISSOLVINE)[®] GL, 예컨대 디졸빈[®] GL 47 S 하에 시판된다. 적절한 킬레이트화 성분의 비제한적인 예는 슈나이더(Schneider) 등의 미국 특허 번호 5,786,313 및 스톨트(Stolte) 등의 미국 특허출원 공개 번호 2009/0105114에 개시되어 있고, 본 발명의 일반적인 범위와 상충하지 않는 정도로 그 개시 내용 전문이 본원에서 참고로 포함된다.
- [0025] 킬레이트화 성분은 조성물의 100 중량부를 기준으로 각각 약 0.001 내지 약 15 중량부, 약 0.01 내지 약 15 중량부, 약 0.1 내지 약 15 중량부, 약 1 내지 약 15 중량부, 약 3 내지 약 15 중량부, 약 5 내지 약 12.5 중량부, 약 7.5 내지 약 12.5 중량부, 약 8.7 내지 약 14.5 중량부, 약 5 중량부, 또는 약 10 중량부의 양으로 조성물 내에 존재한다. 일반적으로, 본원에 개시된 양은 킬레이트화 성분이 100% 활성물, 즉 100% 킬레이트화제를 포함한다는 가정을 기본으로 한다. 따라서, 킬레이트화 성분이 수성인 경우, 상기 양은 활성물 희석률%을 보상하도록 상응하게 조절될 수 있다.
- [0026] 킬레이트화 성분은 스케일로부터 생긴 경도 미네랄 및/또는 금속 이온을 불활성화시키기 위해 유용하다. 일반적으로, 킬레이트화제는 경도 미네랄과 결합하고 그들을 용액 내에 경도 미네랄이 재침착할 수 없도록 잡고 있을 것이다.
- [0027] 조성물은 추가로 산성 성분을 포함한다. 일반적으로, 산성 성분은 유기 산, 무기 산 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적절한 유기 산의 예는 락트산, 아세트산, 포름산, 아스코르브산, 옥살산, 히드록시말레산, 메탄술폰산, 만델산, 글리콜산, 살리실산, 피라노시딜산, 예컨대 글루쿠론산 또는 갈락투론산, 시트르산, 타르타르산, 팜산, 알гин산, 젠티스산, 락토비온산, 숙신산, 말레산과 아크릴산의 중합체, 및 그들의 공중합체를 비제한적으로 포함하는 직쇄 또는 분지쇄 카르복실산이다. 적절한 무기 산의 예는 염화수소산, 차아염소산 및 아염소산, 황산, 아황산, 질산, 인산, 아미도술폰산/술팜산, 및 아인산을 포함한다.
- [0028] 특정 실시양태에서, 산성 성분은 유기 술폰산, 예컨대 알킬술폰산, 예를 들면 메탄술폰산 (MSA)을 포함한다. 메탄술폰산은 완전히 비산화성이고 열적으로 안정한 강한 유기 산이고 매우 가용성인 염을 형성한다. 다른 실시양태에서, 산성 성분은 시트르산을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 산성 성분은 인산을 포함한다. 알아두어야 할 점은 산성 성분은 2개 이상의 상이한 산, 예컨대 메탄술폰산과 인산을 포함할 수 있다는 것이다. 2개 이상의 산이 포함되면, 서로에 대해 다양한 비율일 수 있다.
- [0029] 적절한 산성 성분의 비제한적인 예는 바스프 코포레이션으로부터 루트로퍼(LUTROPUR)[®]라는 상표명으로, 예컨대 루트로퍼[®] MSA로 시판된다. 특정 실시양태에서, MSA는 염소산화 공정으로부터보다 공기 산화 공정에 의해 형성된 것이다. 따라서, MSA는 예컨대 1 mg/kg 미만의 더 적은 금속 함량을 갖고 일반적으로 부식성인 염소 화합물을 거의 또는 전혀 갖지 않는다. 적절한 산성 성분의 다른 비제한적인 예는 이어만(Eiermann) 등의 미국 특허 번호 6,531,629 및 리차드(Richard)의 미국 특허출원 공개 번호 2008/0161591에 개시되어 있고, 본 발명의 일반적인 범위와 상충하지 않는 정도로 그 개시내용 전문이 본원에서 참고로 포함된다.
- [0030] 다양한 실시양태에서, 산성 성분은 수성이고 따라서 산, 예를 들면 MSA는 산성 성분 100 중량부를 기준으로 각각 약 35 내지 약 95 중량부, 약 50 내지 약 85 중량부, 약 65 내지 약 85 중량부, 또는 약 70 중량부의 양으로 산성 성분 내에 존재한다.
- [0031] 산성 성분은 조성물 100 중량부를 기준으로 각각 약 0.01 내지 약 15 중량부, 약 0.1 내지 약 15 중량부, 약 1 내지 약 15 중량부, 약 3 내지 약 15 중량부, 약 5 내지 약 12.5 중량부, 약 7.5 내지 약 12.5 중량부, 약 8.7 내지 약 14.5 중량부, 약 5 중량부 또는 약 10 중량부의 양으로 조성물 내에 존재한다. 일반적으로, 본원에 개

시된 양은 산성 성분이 100% 활성물, 즉 100% 산을 포함한다는 가정을 기준으로 한다. 따라서, 산성 성분이 수성인 경우, 상기 양은 활성물 희석률%를 보상하도록 상응하게 조절될 수 있다.

[0032] 특정 실시양태에서, 킬레이트화 성분은 MGDA를 포함하고 산성 성분은 MSA를 포함한다. 어떠한 특정 이론에도 구속되거나 제한되지 않지만, MGDA와 MSA 사이에는 시너지가 존재한다고 여겨진다. 구체적으로, MGDA (예를 들면, $\text{Na}_3 \cdot \text{MGDA}$)와 MSA의 조합은 각 성분의 단독보다 스케일의 용해성을 놀라울 정도로 향상시킨다는 것을 발견하였다. 이러한 독특한 특성은 MSA가 불용성 금속 친화합물을 용해시키는 능력, 즉 MGDA에 의해 포획된 금속 이온을 방출시켜 가용성 염을 형성하는 능력의 결과라고 여겨진다. MGDA는 MSA보다 가용성 금속 이온에 대해 더 큰 친화력을 갖고, 따라서 MSA를 자유롭게 하여 양 분자가 모두 포화될 때까지 부가적인 불용성 금속 친화합물을 용해시킨다.

[0033] 특정 실시양태에서, 산성 성분 ("A") 및 킬레이트화 성분 ("C")은 약 6:1 내지 약 1:6, 약 5:1 내지 약 1:5, 약 4:1 내지 약 1:4, 약 3:1 내지 약 1:3, 약 2:1 내지 약 1:2, 약 6:1 내지 약 1:1, 약 5:1 내지 약 1:1, 약 4:1 내지 약 1:1, 약 3:1 내지 약 1:1, 약 2:1 내지 약 1:1, 또는 약 1:1의 몰비 (C:A)로 조성물 내에 사용된다.

[0034] 일반적으로, 몰비는 킬레이트화 성분 상에서 수많은 반응성 기에 의존할 것이다. 예를 들면, MGDA는 산성 성분과 반응할 수 있는 3개의 카르복실 기를 갖는다 (반면에 GLDA는 4개를 갖는다). 따라서, 1개, 2개 또는 모두 3개의 이러한 기가 산성 성분, 예를 들면 MSA와 반응할 수 있다. MSA는 또한 MGDA의 아민 기에 양자를 가하고, 이러한 아민기가 카르복실 기보다 선호된다고, 즉 아민 기가 임의의 카르복실 기보다 먼저 우선적으로 양자화된다고 여겨진다. 어떠한 성분이든 과량은 단지 일반적으로 세정 조성물에서 미반응된 양의 해당 성분 (예컨대 자유 MSA)을 만들 것이다. 이러한 과량은 조성물의 pH를 이동시키고/이동시키거나 조성물에 부가적인 특성을 부여하기 위해 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 산성 성분을 몰과량으로 사용하면 킬레이트화 성분의 바람직하지 않은 침전을 유발할 수 있다고 여겨진다 (완전 중성 형태로, 예를 들면 결정이 형성되고 시간이 지남에 따라 가라앉는다). 따라서, 이들 2개의 성분의 몰비는 2개 사이의 가능한 반응도를 고려하여 조절할 수 있다.

[0035] 조성물은 물을 추가로 포함한다. 물은 다양한 유형의 것일 수 있다. 특정 실시양태에서, 물은 탈염된다. 물은 실시양태에 따라 다양한 양으로 조성물 내에 존재한다. 물은 별도의 성분으로서 조성물에 첨가될 수 있다. 그러나, 알아두어야 할 점은 이러한 다른 성분 중 하나, 예컨대 킬레이트화 성분 및/또는 산성 성분 중 하나가 수성일 때 그 성분에 의해 어느 정도의 물이 주어질 수도 있다는 것이다.

[0036] 일반적으로, 물은 조성물 100 중량부를 기준으로 각각, 약 60 중량부 이상, 약 65 중량부 이상, 약 70 중량부 이상, 약 75 중량부 이상, 약 80 중량부 이상, 약 85 중량부 이상, 약 90 중량부 이상, 또는 약 95 중량부 이상의 양으로 조성물 내에 존재한다. 특정 실시양태에서, 물은 킬레이트화 성분, 산성 성분, 및 임의로, 계면활성제 및/또는 부식 억제제 성분을 포함하는 조성물의 중량부 중 나머지 양으로 존재한다. 추가의 실시양태에서, 조성물은 다른 통상적인 성분 (예컨대, 탈포제)을 실질적으로 함유하지 않거나 완전히 함유하지 않는다. 본 발명의 조성물은 일반적으로 추가 성분을 필요로 하지 않으면서 우수한 용해성 및/또는 억제성을 갖는다.

[0037] 임의로, 조성물은 계면활성제 성분을 추가로 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 계면활성제 성분을 포함하는 것이 특정 유형의 스케일, 예컨대 녹을 용해시키기 위해 유용하다고 여겨진다. 계면활성제 성분은 사용되는 경우 일반적으로 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 이온성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된다. 알아두어야 할 점은 다른 유형의 계면활성제가 또한 사용될 수 있다는 것이다. 본 발명의 목적을 위해 적절한 계면활성제의 예는 디에츄(Dietsche) 등의 US 2007/0034606에 개시되어 있고, 본 발명의 일반적인 범위와 상충하지 않는 정도로 그 개시내용 전문이 본원에서 참고로 포함된다.

[0038] 계면활성제 성분을 사용하는 특정 실시양태에서, 계면활성제 성분은 비이온성 계면활성제를 포함한다. 적절한 계면활성제 성분의 비제한적인 예는 바스프 코포레이션으로부터 상표명 루텐솔(LUTENSOL)[®], 예컨대 루텐솔[®] XP 80, 루텐솔[®] T0 8, 루텐솔[®] GD 70 하에; 상표명 테트로닉(TETRONIC)[®], 예컨대 테트로닉[®] 304 하에; 상표명 플루라파(PLURAFAC)[®], 예컨대 플루라파[®] LF 711 하에; 뿐만 아니라 상표명 루텐시트(LUTENSIT)[®], 예컨대 루텐시트[®] AS 2230 하에 시판된다. 알아두어야 할 점은 계면활성제 성분은 2개 이상의 상이한 계면활성제, 예를 들면 비이온성 및 이온성 계면활성제의 조합을 포함할 수 있다는 것이다.

[0039] 계면활성제 성분은, 사용되는 경우, 조성물의 100 중량부를 기준으로 각각 약 0.01 내지 약 15 중량부, 약 0.1 내지 약 15 중량부, 약 1 내지 약 15 중량부, 약 3 내지 약 15 중량부, 약 5 내지 약 12.5 중량부, 약 7.5 내지

약 12.5 중량부, 약 8.7 내지 약 14.5 중량부, 약 5 중량부, 또는 약 10 중량부의 양으로 조성물 내에 존재한다. 일반적으로, 본원에 설명된 양은 계면활성제 성분이 100% 활성물, 즉 100% 계면활성제를 포함한다는 가정을 기준으로 한다. 따라서, 계면활성제 성분이 수성인 경우, 상기 양은 활성물 희석률%을 보상하도록 상응하게 조절될 수 있다.

[0040] 임의로, 조성물은 부식 억제제를 추가로 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 부식 억제제를 포함하면 특정 유형의 스케일, 예컨대 녹의 재침착을 방지하기 위해 유용하다고 여겨진다. 다양한 유형의 부식 억제제가 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 부식 억제제는 프로파르길 알콜 알콕실레이트이다.

[0041] 적절한 부식 억제제의 비제한적인 예는 바스프 코포레이션으로부터 상표명 코란틴(KORANTIN)[®], 예를 들면 코란틴[®] PP 및 코란틴[®] PM 하에 시판된다. 알아두어야 할 점은 조성물이 2개 이상의 상이한 부식 억제제의 조합을 포함할 수 있다는 것이다.

[0042] 부식 억제제는, 사용되는 경우, 조성물의 100 중량부를 기준으로 각각 약 0.01 내지 약 5 중량부, 약 0.1 내지 약 5 중량부, 약 0.5 내지 약 1.5 중량부, 또는 약 1 중량부의 양으로 조성물 내에 존재한다. 일반적으로, 본원에 설명된 양은 부식 억제제가 100% 활성물, 즉 100% 억제제를 포함한다는 가정을 기준으로 한다. 따라서, 부식 억제제가 수성이라면, 상기 양은 활성물 희석률%을 보상하도록 상응하게 조절될 수 있다.

[0043] 상기 조성물은 일반적으로 약 0 내지 약 9, 약 3 내지 약 9, 약 5 내지 약 7, 또는 약 6의 pH를 갖는다. 조성물의 pH는 조성물을 형성하기 위해 사용된 성분의 유형 및 양에 의해 주어진다. 적절한 완충제 시스템, 예를 들면 인산염 완충제 또는 시트레이트 완충제가 또한 pH를 안정화시키기 위해 사용될 수도 있다.

[0044] 본 발명의 조성물의 몇 가지 구체적인 실시양태에서, 일반적으로 성분 각각의 100% 활성물의 가정을 기준으로 한 중량부 및 위에서 예시하고 설명한 바와 같은 성분 각각은 다음과 같다:

[0045] 1) MGDA 약 3 부, MSA 약 3 부, 나머지 물;

[0046] 2) MGDA 약 3 부, 시트르산 약 3 부, 나머지 물;

[0047] 3) MGDA 약 8.7 부, MSA 약 3 부, 나머지 물;

[0048] 4) MGDA 약 8.7 부, MSA 약 5 부, 나머지 물;

[0049] 5) MGDA 약 8.7 부, 시트르산 약 3 부, 나머지 물;

[0050] 6) MGDA 약 8.7 부, 시트르산 약 5 부, 나머지 물;

[0051] 7) MGDA 약 3 부, MSA 약 8.7 부, 나머지 물;

[0052] 8) MGDA 약 5 부, MSA 약 8.7 부, 나머지 물;

[0053] 9) MGDA 약 5 부, MSA 약 5 부, 나머지 물, 임의로 계면활성제 약 5 부, 및/또는 임의로 부식 억제제 약 0.5 부;

[0054] 10) MGDA 약 10 부, MSA 약 10 부, 나머지 물, 임의로 계면활성제 약 10부, 및/또는 부식 억제제 약 1 부;

[0055] 11) MGDA 약 10 부, MSA와 인산의 블렌드 약 10 부, 계면활성제 약 10부, 부식 억제제 약 1 부, 나머지 물;

[0056] 12) MGDA 약 0.1 내지 약 5 mmol, MSA 약 100 내지 약 200 mmol, 나머지 물; 및

[0057] 13) MGDA 약 0.1 내지 약 5 mmol, MSA 약 100 내지 약 2000 mmol, 나머지 물.

[0058] 상기 구체적인 실시양태에서, 9) 내지 11)은 부식/녹의 용해에 특히 유용하다고 여겨진다. 1) 내지 8)은 비료 증발 시스템에서 마주치는 스케일의 용해에 특히 유용하다고 여겨진다. 11)의 추가의 실시양태에서, MSA와 인산의 블렌드는, 인산에 비해 더 많은 양의 MSA가 존재하거나, 각각이 거의 동일한 부로 존재하거나, 또는 인산에 비해 더 적은 양의 MSA가 존재하도록 다양할 수 있다. 특정 응용에서, 특정 표면은 인산을 사용하면 변색되거나 칙칙해지기 때문에, 인산보다 MSA를 더 많이 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 일반적으로, 부식 억제제를 사용하면 경우에 따라 더 깨끗하고 더 밝게 보이는 표면을 제공하는데 유용하다. 12)는 탄산염 스케일 생성, 예컨대 탄산칼슘의 용해 및/또는 억제를 위해 특히 유용하다고 여겨진다. 알아두어야 할 점은 본 발명은 위에서 열거한 구체적인 실시양태에 제한되지 않는다는 것이다.

[0059] 본 발명의 방법 및 조성물을 설명하는 다음 예는 본 발명을 설명하고자 하는 것이고 제한하려고 하는 것이 아니

다.

[0060] 실시예

[0061] 조성물은 세 번 제조하고 시험하였다. 조성물은 그의 성분들을 유리병 내에서 혼합함으로써 제조하였다. 스케일의 샘플을 칭량하여 초기 중량을 측정하였다. 스케일은 대표적으로 비료의 수거 및 제조 동안 마주치는 스케일이고, 일반적으로 탄산칼슘 (CaCO_3)을 포함하고, 또한 하나 이상의 부가적인 화합물을 역시 포함할 수도 있다. 스케일의 샘플은 각각의 시험에 대해 비교적 동일한 크기 및 모양이었다. 이어서 샘플을 스케일이 조성물과 접촉하도록 유리병 안에 넣었다. 이어서 유리병을 오븐 내에서 80°C의 온도에서 4시간 동안 가열하였다. 이어서 샘플을 꺼내고, 물로 세정하고, 90°C에서 건조시키고 다시 칭량하여 최종 중량을 측정하였다. 중량에서의 차이는 용해된 스케일의 양을 지시하였다. 다양한 조성물이 이하 표에 설명된다. 모든 양은 달리 지시되지 않으면 중량부를 기준으로 한 그램이다. "-" 표시는 데이터가 시험되지 않거나 얻을 수 없었음을 의미한다.

표 1

성분/실시예	1	2	3	4	5	6	7	8
킬레이트화 1	0	1	3	0	0	8.7	8.7	11.7
산성 1	3	3	3	5	5	5	5	5
물	97	96	94	95	95	66.7	66.7	65.8
pH	-	-	-	-	-	6	6	8
시간(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4
온도(°C)	80	80	80	80	80	80	80	80
용해된 스케일 (평균%)	25.5 ± 3.9	23.3 ± 8.2	29.3 ± 3.7	26.6 ± 1.0	22.3 ± 2.2	43.7 ± 5.1	44.4 ± 4.9	40.3 ± 5.3

[0062]

[0063] 킬레이트화 1은 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 MGDA이다.

[0064] 산성 1은 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 MSA이다.

[0065] 상기 양 및 이하 표 2 내지 5에서의 양은 성분의 활성 중량%를 기준으로 하고, 예를 들면 물의 양은 조성물에 첨가된 물뿐만 아니라 조성물의 다른 성분에 의해 주어진 물도 포함한다. 예를 들면 킬레이트화 1은 활성물 (MGDA) 약 40% 및 물 60%를 포함한다. 따라서, 위에서 나타낸 물의 양은 킬레이트화 1에 의해 주어진다. 산성 1은 활성물 (MSA) 70% 및 물 30%를 포함한다.

[0066] 위에 표 1에 나타낸 바와 같이, MGDA와 MSA의 조합은 각 성분 단독보다 훨씬 더 많은 스케일을 제거하였다.

[0067] 다른 산성 성분의 부가적인 시험이 수행되었다. 결과를 이하에서 설명하였다. 이하 설명되는 바와 같이, 다른 산은 또한 MGDA와 함께 시너지를 나타내었다.

표 2

성분/실시예	9	10	11	12	13	14	15	16
킬레이트화 1	0	8.7	0	8.7	0	8.7	0	8.7
산성 1	5	5	0	0	0	0	0	0
산성 2	0	0	5	5	0	0	0	0
산성 3	0	0	0	0	5	5	0	0
산성 4	0	0	0	0	0	0	5	5
물	95	86.3	95	86.3	95	86.3	95	86.3
pH	-	6	-	6	-	6	-	6
시간(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4
온도(°C)	80	80	80	80	80	80	80	80
용해된 스케일 (평균%)	23.7	29.5 ± 7.0	19.8 ± 3.1	30.5 ± 2.2	34.8 ± 2.6	28.1 ± 3.4	9.1 ± 2.2	33.4 ± 7.1

[0068]

[0069] 산성 2는 H_2SO_4 이다.

[0070] 산성 3은 HCl이다.

[0071] 산성 4는 시트르산이다.

[0072] MSA 및 MGDA에 대한 부가적인 시험을 수행하였다. MGDA의 양은 조성물의 pH를 변화시키기 위해 8.7에서부터 14.5까지 증가시켰다. 달리 말하자면, 특정 pH가 선택되었고, MGDA가 이러한 pH에 도달할 때까지 첨가되었다. 물은 조성물의 각각의 나머지를 구성하였다. 이하 설명된 바와 같이, 스케일 제거는 pH 6에서 최고였다.

표 3

성분/설시예	17	18	19	20	21	22
킬레이트화 1	0	8.7- 14.5	8.7- 14.5	8.7- 14.5	8.7- 14.5	8.7- 14.5
산성 1	5	5	5	5	5	5
물	95	나머지	나머지	나머지	나머지	나머지
pH	-	3	5	6	7	9
시간(hr)	4	4	4	4	4	4
온도(°C)	80	80	80	80	80	80
용해된 스케일 (평균%)	18.0 ± 2.1	33.3 ± 5.6	37.2 ± 9.2	44.7 ± 8.7	41.8 ± 9.4	35.3 ± 0.9

[0073]

[0074] 다른 킬레이트화 성분의 부가적인 시험이 수행되었다. 결과를 이하에 설명하였다. 이하 설명된 바와 같이, 다른 킬레이트화제는 또한 MSA와 함께 시너지를 나타내었다. 이하 표 4에서 킬레이트화제를 등가의 몰 기준으로 비교하였다. pH를 NaOH(수성)으로 조절하였다.

표 4

성분/설시예	23	24	25	26	27	28	30	31
킬레이트화 1	0	8.7	8.7	0	0	0	0	0
킬레이트화 2	0	0	0	8.2	0	0	0	0
킬레이트화 3	0	0	0	0	12.2	0	0	0
킬레이트화 4	0	0	0	0	0	16.1	0	0
킬레이트화 5	0	0	0	0	0	0	9.6	0
킬레이트화 6	0	0	0	0	0	0	0	2.5
산성 1	5	0	5	5	5	5	5	5
물	95	91.3	86.3	86.3	86.3	86.3	86.3	86.3
pH	-	-	6	6	6	6	6	6
시간(hr)	4	4	4	4	4	4	4	4
온도(°C)	80	80	80	80	80	80	80	80
용해된 스케일 (평균%)	20.1 ± 4.7	13.8 ± 1.8	31.9 ± 1.1	19.2 ± 1.3	18.6 ± 1.5	27.6 ± 2.4	24.6 ± 1.2	33.1 ± 3.4

[0075]

[0076] 킬레이트화 2는 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 EDTA이다.

[0077] 킬레이트화 3은 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 DTPA이다.

[0078] 킬레이트화 4는 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 HEDTA이다.

[0079] 킬레이트화 5는 아크조노벨로부터 시판되는 GLDA이다. 킬레이트화 5는 47% 활성물 (GLDA) 및 53% 물을 포함한다.

[0080] 킬레이트화 6은 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 NTA이다.

[0081] 다른 pH의 부가적인 시험을 수행하였다. MGDA 및 MSA의 양을 유지하고 pH를 NaOH를 첨가함으로써 변화시켰다. 달리 말하자면, pH는 NaOH를 첨가함에 따라 증가하였다. 이하 설명된 바와 같이, 스케일 제거는 중간 pH 값에서 최고였다. 또한, 스케일 제거는 이하 설명한 범위 내의 pH에 극히 작게 의존하는 것으로 여겨진다.

표 5

성분/실시예	32	33	34	35	36	37
킬레이트화 1	0	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
산성 1	5	5	5	5	5	5
물	95	86.3	86.3	86.3	86.3	86.3
pH	-	3	5	6	7	9
시간(hr)	4	4	4	4	4	4
온도(℃)	80	80	80	80	80	80
용해된 스케일 (평균%)	18.5 ± 0.9	30.5 ± 2.8	35.0 ± 8.6	30.5 ± 3.9	29.5 ± 1.6	33.8 ± 4.5

[0082]

[0083] 부가적인 시험을 위에서 설명한 바와 유사하게 수행하였다. 추가의 조성물에서, 계면활성제 및 부식 억제제가 사용되었다. 부식/녹의 제거가 시험되었다. 조성물을 이하 표 6 내지 표 9에서 설명하였다.

표 6

성분/실시예	38	39	40	41	42	43	44
킬레이트화 1	0	10	10	10	10	0	10
킬레이트화 6	0	0	0	0	0	10	0
산성 1	10	10	10	0	5	10	10
산성 5	0	0	0	8.5	4.25	0	0
계면활성제 1	10	10	10	10	10	10	10
부식 억제제 1	0	0	1	0	0	1	0
부식 억제제 2	0	0	0	0	0	0	1
물	80	70	69	71.5	70.75	69	69

[0084]

[0085] 산성 5는 물 중 85 중량% 인산이다.

[0086] 계면활성제 1은 분지쇄 비이온성 계면활성제, 특히 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 8의 에톡실화도를 갖는 알킬 폴리에틸렌 글리콜 에테르이다.

[0087]

부식 억제제 1은 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 물 중 65 내지 69 중량% 프로파르길 알콜 알콕실레이트이다.

[0088]

부식 억제제 2는 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 프로파르길 알콜 알콕실레이트이다.

[0089]

실시예 39 및 40은 킬레이트화 성분이 없는 실시예 38에 비해 우수한 녹 제거성을 가졌고, 실시예 40은 실시예 39에 비해 더욱 밝은 기저 금속을 제공하였다. 실시예 41은 역시 녹을 제거하였지만, 기저 금속을 변색시키는 경향이 있었다. 다른 실시예들 또한 일정 수준의 녹 제거성을 제공하였다. 부가적인 산성 및 계면활성제 성분은 이하 표 7에 설명된 바와 같이 시험되었다.

표 7

성분/설시예	45	46	47	48	49	50
킬레이트화 1	10	0	10	0	3	10
킬레이트화 2	0	0	0	10	0	0
킬레이트화 6	0	10	0	0	0	0
산성 1	10	0	10	10	4	10
산성 5	0	8.5	0	0	0	0
산성 6	0	0	0	0	4	0
산성 7	0	0	0	0	4	0
산성 8	0	0	0	0	4	0
계면활성제 1	0	10	0	0	0	0
계면활성제 2	0	0	10	10	0	0
계면활성제 3	0	0	0	0	4	0
계면활성제 4	0	0	0	0	0	10
부식 억제제 1	1	0	1	1	1	1
물	79	71.5	69	69	76	69

[0090]

산성 6은 포름산이다.

산성 7은 옥살산이다.

산성 8은 술팜산이다.

[0094]

계면활성제 2는 바스프 코포레이션으로부터 시판되는, 포화된 이소-C₁₃ 알콜로부터 만들어지고 8의 에톡실화도를 갖는 비이온성 계면활성제이다.

[0095]

계면활성제 3은 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 비이온성 계면활성제, 특히 알킬 폴리글루코시드이다.

[0096]

계면활성제 4는 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 이온성 계면활성제, 특히 황산화 에톡실화 지방 알콜이다.

[0097]

각각의 조성물은 일정 수준의 녹 제거성을 제공하였다. 산성 성분뿐만 아니라 또 다른 계면활성제의 비를 이하 표 8 및 표 9에 설명된 바와 같이 시험하였고, 표 9에서 조성물은 표 8의 것의 희석물이다. 녹 제거성이 시간의 경과에 따라 관찰되었다. 표 8에서, 각각의 조성물은 킬레이트화제의 10% 활성물, 10% 활성물 산 및 10% 활성물 계면활성제 (사용되는 경우)를 갖는다. 표 9는 상기 활성물의 양의 절반을 포함하였다. 각각의 조성물은 일정 수준의 녹 제거성을 제공하였다.

표 8

성분/설시예	51	52	53	54	55	56	57	58
킬레이트화 1	10	10	10	10	10	10	10	10
산성 1	14.3	0	7.15	10.73	3.58	14.3	14.3	14.3
산성 5	0	11.76	5.9	2.94	8.82	0	0	0
계면활성제 1	10	10	10	10	10	0	0	0
계면활성제 3	0	0	0	0	0	0	14.3	0
계면활성제 4	0	0	0	0	0	35.71	0	0
계면활성제 5	0	0	0	0	0	0	0	10
부식 억제제 1	1	1	1	1	1	1	1	1
물	64.7	67.24	65.95	65.33	66.6	38.99	60.4	64.7

[0098]

계면활성제 5는 바스프 코포레이션으로부터 시판되는 저-발포 비이온성 계면활성제이다.

표 9

성분/설시예	59	60	61	62	63	64	65	66
킬레이트화 1	5	5	5	5	5	5	5	5
산성 1	7.15	0	3.58	5.37	1.79	7.15	7.15	7.15
산성 5	0	5.88	2.95	1.47	4.41	0	0	0
계면활성제 1	5	5	5	5	5	0	0	0
계면활성제 3	0	0	0	0	0	0	7.15	0
계면활성제 4	0	0	0	0	0	17.86	0	0
계면활성제 5	0	0	0	0	0	0	0	5
부식 억제제 1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
물	82.35	83.62	82.97	82.66	83.3	69.49	80.2	82.35

[0100]

[0101] 부가적인 조성물을 탄산칼슘 (CaCO_3)으로부터 형성된 스케일의 제거를 시험하기 위해 제조하였다. 석회암으로부터 형성된 작은 카라라(Carrara) 대리석 타일들 (약 3 cm × 1.5 cm × 0.8 cm, 1 × w × d)을 물로 세정하고 오븐 내에서 적어도 1시간 동안 105°C에서 건조시켰다. 각각의 타일을 청량하고 숫자가 매겨진 2.5 온스 용량 병 안에 넣었다. 2.0 M (19.2%) MSA의 원액을 탈염수로 제조하였다. 원액을 사용하여 MSA의 시험 용액을 제조하였고, 여기에 MGDA를 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 2.5 및 5.0 mmol의 농도로 첨가하였다. 즉, 2.0 M MSA 용액 100 g에, MGDA X g을 첨가하여 원하는 MGDA의 밀리몰 양에 도달하고 물을 200 g이 될 때까지 첨가하였다. 200 g의 용액을 시험을 위한 50 g 분취액으로 나누고 여기에 미리 청량된 타일을 각 숫자의 병 (50 g 용액이었다)에 첨가하였다. 뚜껑을 열어 놓은 병들을 80°C 오븐에서 1시간 동안 두었다. 1시간 후, 용액을 경사분리하고 폐기하고, 샘플을 수돗물로 완전히 세정하였다. 샘플을 105°C에서 1시간 동안 건조시켰고 완전히 냉각시키고, 재청량하여 각각의 타일의 중량 손실을 측정하였다. 이하 표 10은 각각의 조성물로부터 용해된 스케일의 평균 양을 설명하였다.

표 10

성분/설시예	67	68	69	70	71	72	73	74
킬레이트화 1(mmol)	0	0.1	0.25	0.5	0.75	1	2.5	5
산성 1(M)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
물	나머지							
pH	0.45	0.45	0.45	0.45	0.47	0.48	0.47	0.47
용해된 스케일 (평균%)	24.6 ± 0.7	25.6 ± 0.4	25.7 ± 0.4	25.6 ± 0.6	25.3 ± 0.5	23.3 ± 0.2	23.6 ± 0.1	22.3 ± 0.5

[0102]

[0103] 상기 표 10에 나타낸 바와 같이, 상기 조성물은 특히 탄산칼슘에 대해서 낮은 농도에서도 우수한 용해 특성을 갖는다. 부가적인 조성물이 탄산칼슘 스케일의 제거성에 있어서 MGDA와 GLDA 사이를 비교하기 위해 제조되었다. 조성물은 표 10의 조성물에 대해 위에서 설명한 바와 동일한 방식으로 제조하였다.

표 11

성분/설시예	75	76	77	78	79	80	81
킬레이트화 1(mmol)	0	0	0	0	0.05	0.10	0.25
킬레이트화 5(mmol)	0	0.05	0.10	0.25	0	0	0
산성 1(M)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
물	나머지						
시간(hr)	1	1	1	1	1	1	1
온도(°C)	80	80	80	80	80	80	80
용해된 스케일 (평균%)	24.9 ± 0.2	24.7 ± 0.5	24.1 ± 0.3	24.1 ± 0.4	26.0 ± 0.5	24.5 ± 0.3	24.9 ± 0.6

[0104]

[0105] 상기 표 11에 나타낸 바와 같이, 상기 조성물은 특히 탄산칼슘에 대해서 낮은 농도에서도 우수한 용해 특성을

갖는다.

[0106]

이하 표 12 및 표 13에서, 부가적인 실시예에서 안정성 시험이 설명되었다. 퀼레이트화 성분 ("C")에 대한 산성 성분 ("A")의 몰비가 또한 설명되었다. 실시예의 조성물들을 -10°C 에서 16 시간 동안 저장하였다. 상기 조성물을 꺼내고 8 시간 동안 25°C 까지 가온하였고 결정 성장에 대해 검사하였다. 이어서 조성물을 -10°C 에서 다시 저장하였고 이러한 주기를 반복하였다. 결정 성장이 발생할 때까지 완성된 주기의 수를 기록하고 표에 나타내었다.

표 12

실시예	82		83		84		85		86	
성분	그램	몰	그램	몰	그램	몰	그램	몰	그램	몰
퀼레이트화 1 (40% 활성물)	32.23	0.052	35.17	0.0519	35.12	0.0518	35.12	0.0518	39.37	0.0581
퀼레이트화 5 (47% 활성물)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
산성 1 (70% 활성물)	18.95	0.138	15.04	0.1096	12.02	0.0876	10.45	0.0761	10.69	0.0778
총계	54.18	-	50.21	-	47.14	-	45.57	-	50.06	-
몰비(A:C)	-	2.65	-	2.11	-	1.69	-	1.47	-	1.34
pH	2.03		2.52		3.02		3.5		4.01	
안정화 주기	2		1		2		5		>5	

[0107]

표 13

실시예	87		88		89		90		91	
성분	그램	몰	그램	몰	그램	몰	그램	몰	그램	몰
퀼레이트화 1 (40% 활성물)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
퀼레이트화 5 (47% 활성물)	38.6	0.0517	38.72	0.0518	38.6	0.0517	38.63	0.0517	38.62	0.0517
산성 1 (70% 활성물)	27.3	0.1989	23.08	0.1681	19.94	0.1452	18.13	0.1321	16.55	0.1206
총계	65.9	-	61.8	-	58.54	-	56.76	-	55.17	-
몰비(A:C)	-	3.85	-	3.25	-	2.81	-	2.56	-	2.33
pH	2.03		2.52		3.02		3.52		4.02	
안정화 주기	1		2		>5		>5		>5	

[0108]

첨부된 특허청구범위는 상세한 설명에 기재된 임의의 특정 화합물, 조성물, 또는 방법을 나타낸 것으로 제한되지 않고, 첨부된 특허청구범위 내에 속하는 구체적인 실시양태 사이에서 변할 수 있음을 이해해야 한다. 다양한 실시양태의 구체적인 특정부 또는 측면을 기술하기 위해 본원에서 신뢰하는 임의의 마쿠쉬(Markush) 군에 대해서, 알아두어야 할 점은 다른, 특별한 및/또는 예상 밖의 결과를 모든 다른 마쿠쉬 구성원과 무관한 각각의 마쿠쉬 군의 각각의 구성원으로부터 얻을 수 있다는 것이다. 마쿠쉬 군 각각의 구성원은 개별적으로 및 또는 조합해서 신뢰할 수 있고, 첨부된 특허청구범위 내에서 구체적인 실시양태에 대한 충분한 뒷받침을 제공한다.

[0110]

또한, 본 발명의 다양한 실시양태를 기술하는데 있어서 신뢰하는 임의의 범위 및 부분범위는 독립적으로 그리고 종합적으로 첨부된 특허청구범위 내에 속하고, 범위 내의 전체 및/또는 부분 값들이 본원에 분명히 기재되어 있지 않더라도 이러한 값들을 포함하는 모든 범위를 기술하고 고려한 것으로 이해된다는 것을 이해해야 한다. 당업자는 열거한 범위 및 부분범위가 본 발명의 다양한 실시양태를 충분히 기술하고 가능하게 하며, 이러한 범위 및 부분범위가 관련 있는 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 등으로 추가 기술될 수 있음을 쉽게 안다. 바로 한 예로서, "0.1 내지 0.9의" 범위는 하위 1/3, 즉 0.1 내지 0.3, 중간 1/3, 즉 0.4 내지 0.6, 그리고 상위 1/3, 즉 0.7 내지 0.9로 추가 기술될 수 있고, 이는 개별적으로 및 종합적으로 첨부된 특허청구범위 내에 속하고, 개별적으로 및 또는 종합적으로 신뢰할 수 있고, 첨부된 특허청구범위 내에서 구체적인 실시양태에 대한 충분한 뒷받침을 제공

한다. 또한, 범위를 한정하거나 변경하는 언어, 예컨대 "이상", "초과", "미만", "이하" 등과 관련해서 이해해야 할 점은 이러한 언어가 부분범위 및/또는 상한치 또는 하한치를 포함한다는 것이다. 또 다른 예로서, "10 이상"의 범위는 본질적으로 10 이상 내지 35의 부분범위, 10 이상 내지 25의 부분범위, 25 내지 35의 부분범위 등을 포함하고, 각각의 부분범위는 개별적으로 및/또는 종합적으로 신뢰할 수 있고 첨부된 특허청구범위 내에서 구체적인 실시양태에 대한 충분한 뒷받침을 제공한다. 마지막으로, 개시된 범위 내의 각각의 수는 신뢰할 수 있고 첨부된 특허청구범위 내에서 구체적인 실시양태에 대한 충분한 뒷받침을 제공한다. 예를 들어, "1 내지 9 의" 범위는 3과 같은 여러 각각의 정수 뿐만 아니라, 4.1과 같은 소수 자리 (또는 분수)를 포함하는 각각의 수를 포함하고, 이는 의존할 수 있고 첨부된 특허청구범위 내에서 구체적인 실시양태에 대한 충분한 뒷받침을 제공한다.

[0111]

본 발명은 설명하는 방식으로 본원에 기재되어 있고, 사용된 전문 용어는 제한하기 보다는 설명하는 단어의 특성을 갖는 것으로 이해해야 한다. 본 발명의 많은 변경 및 변형이 상기 교시 내용을 고려하여 가능하다. 본 발명은 첨부된 특허청구범위 내에 구체적으로 기재된 것과는 다르게 수행할 수도 있다. 독립항, 및 단수 및 복수로 종속되는 종속항의 모든 조합의 보호 대상은 본원에서 명확하게 고려된다.