

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 7 月 22 日(22.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/082491 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 5/10 (2006.01) C02F 5/14 (2006.01)
C02F 5/00 (2006.01) C23F 11/18 (2006.01)
C02F 5/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000175
- (22) 国際出願日: 2010 年 1 月 14 日(14.01.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-005690 2009 年 1 月 14 日(14.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西田育子 (NISHIDA, Ikuko) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 林一好, 外 (HAYASHI, Kazuyoshi et al.); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1 丁目 2 5 番 8 号 タカセビル本館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: INHIBITOR AND METHOD FOR PREVENTING SILICA-BASED SCALE

(54) 発明の名称: シリカ系スケール抑制剤及び防止方法

(57) Abstract: A water-treating agent which comprises a specific nonionic polymer and a phosphorus compound and can show the ability to inhibit the deposition of a silica-based scale under wide ranges of water quality conditions and temperature conditions; and a method of treating water. The inhibitor for silica-based scales comprises a nonionic polymer and a phosphorus compound, the nonionic polymer being a polymer formed by the reaction of an unsaturated double bond and comprising units derived from at least one monomer selected from a group consisting of (meth)acrylamide, N-substituted (meth)acrylamides, and N-vinyl-lactams and/or one or more polymers having an ether group and selected from a group consisting of alkyl alcohol/polyalkylene oxide adducts, aliphatic monocarboxylic acid/polyalkylene oxide adducts, and polyvinyl alcohol/polyalkylene oxide adducts.

(57) 要約: 特定のノニオン性重合体及びリン化合物を含み、広範な水質条件及び温度条件においてシリカ系スケールの抑制能を発揮できる水処理剤及び水処理方法を提供することを目的とする。シリカ系スケール抑制剤に、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、及びN-ビニルラクタムからなる群より選択される1種以上のモノマーに由来する単位を含む不飽和二重結合の反応による重合体、及び/又は、アルキルアルコールのポリアルキレンオキシサイド付加物、脂肪族モノカルボン酸のポリアルキレンオキシサイド付加物、及びポリビニルアルコールのポリアルキレンオキシサイド付加物からなる群より選択される1種以上のエーテル基を有する重合体であるノニオン性重合体とリン化合物を含む。

WO 2010/082491 A1

明 細 書

発明の名称： シリカ系スケール抑制剤及び防止方法

技術分野

[0001] 本発明は、冷却水系、ボイラー水系、洗浄水系、膜処理に係る水系、地熱発電所の還元井に係る水系等の水系用のシリカ系スケール抑制剤及びシリカ系スケール抑制方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の省エネルギー、省コスト化に伴い、洗浄水系、膜処理に係る水系、地熱発電所の還元井に係る水系等の種々の水系システムにおける使用水量の節約が望まれている。このため、系外にブローされる水量を減らし、高濃縮で運転する技術が開発されている。

[0003] これらの水系で高濃縮運転を行う結果、水中のケイ酸塩類やカルシウムやマグネシウム等の金属塩類が高濃度化することによって、水と接触する金属面、特に伝熱面等でスケール化して析出し、伝熱効率の低下により伝熱面の鋼材が過熱され、膨張、湾曲、破裂等が起こる問題や、スケールの成長や剥離したスケール片による水流路の閉塞等の問題が生じている。

[0004] かかる問題を抑制するためには、スケール抑制作用を有する水処理剤を水系に添加し、スケール成分が系内へ付着するのを抑制し、ブローで水系外に排出する必要がある。

[0005] 従来、シリカ系のスケールの発生を防止するための水処理剤としては、ポリアクリルアミド（特許文献１）、ポリエチレングリコール（特許文献２）、ポリビニルホルムアミド（特許文献３）、アクリル酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、N-置換アクリルアミドのターポリマー（特許文献４）、ポリビニルピロリドン（特許文献５）等の種々の親水性ポリマーを含むものが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭61-107998号公報

特許文献2：特開平02-031894号公報

特許文献3：特開平10-323696号公報

特許文献4：特開平04-356580号公報

特許文献5：特開平11-057783号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、ポリアクリルアミドは、水中のケイ酸濃度が低い場合には効果が認められるものの、ケイ酸濃度が高い場合には十分な効果が得られず、ポリエチレングリコールは水中のケイ酸濃度が低い場合には効果が認められるものの、ケイ酸イオンの他のイオンの影響を受けやすく効果が安定しない。また、ポリビニルホルムアミド、アクリル酸／アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸／置換アクリルアミドのターポリマー、ポリビニルピロリドンは高温部では高い効果が認められるが、低温部では十分な効果が得られず、特にケイ酸濃度が高い場合に低温部でスケール発生を防止することが困難であった。

[0008] 本発明は、本発明は、以上の実情に鑑みてなされたものであり、広範な水質条件及び温度条件においてシリカ系スケールの抑制能を発揮できる水処理剤及び水処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、特定のノニオン性重合体、及びリン化合物を、ケイ酸を含む水系に添加することにより、水中のケイ酸濃度、カルシウムイオンやマグネシウムイオン等の金属イオン濃度、及び温度条件によらず、シリカ系スケールを抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

[0010] ここで、本出願の明細書及び特許請求の範囲において「シリカ系スケール抑制」とは、水系におけるシリカ系物質の析出によるスケールの発生を抑制すること、及び、既に水系に存在する、シリカ系の物質に限定されない種々

の成分からなるスケール上でのシリカ系物質の析出によるスケールの成長を抑制することを意味する。

[0011] (1) (メタ) アクリルアミド、N-置換 (メタ) アクリルアミド、及びN-ビニルラクタムからなる群より選択される1種以上のモノマーに由来する単位を含む不飽和二重結合の反応による重合体、及び／又は、アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物、脂肪族モノカルボン酸のポリアルキレンオキサイド付加物、及びポリビニルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される1種以上のエーテル基を有する重合体であるノニオン性重合体とリン化合物を含むシリカ系スケール抑制剤。

[0012] (2) ノニオン性重合体がN-ビニルラクタムに由来する単位を含む重合体である(1)記載のシリカ系スケール抑制剤。

[0013] (3) (メタ) アクリルアミド、N-置換 (メタ) アクリルアミド、及びN-ビニルラクタムからなる群より選択される1種以上のモノマーに由来する単位を含む不飽和二重結合の反応による重合体、及び／又は、アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物、脂肪族モノカルボン酸のポリアルキレンオキサイド付加物、及びポリビニルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される1種以上のエーテル基を有する重合体であるノニオン性重合体とリン化合物を水系に添加するシリカ系スケール抑制方法

[0014] (4) ノニオン性重合体がN-ビニルラクタムに由来する単位を含む重合体である(3)記載のシリカ系スケール抑制方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、特定のノニオン性重合体とともに、キレート作用を有するリン化合物を水系に添加することによって、シリカ系のスケールの発生に影響するカルシウムイオンやマグネシウムイオン等の金属イオンの影響を受けにくくし、広範な水質条件及び温度条件において、安定してシリカ系のスケール発生を防止すること可能となる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の一実施形態を説明するが、これに本発明が限定されるものではない。

[0017] [シリカ系スケール抑制剤]

本発明に係るシリカ系スケール抑制剤、冷却水系、ボイラー水系、洗浄水系、膜処理に係る水系、地熱発電所の還元井に係る水系等の水系に添加され、シリカ系のスケールの発生を防止する効果を奏する。具体的に、シリカ系スケール抑制剤は、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、及びN-ビニルラクタムからなる群より選択される1種以上のモノマーに由来する単位を含む不飽和二重結合の反応による重合体(以下重合体(A)とも記す)、及び/又は、アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物、脂肪族モノカルボン酸のポリアルキレンオキサイド付加物、及びポリビニルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される1種以上のエーテル基を有する重合体(以下重合体(B)とも記す)、であるノニオン性重合体、並びにリン化合物を含有する。

[0018] 本発明に係るシリカ系スケール抑制剤の形態は、水系においてノニオン性重合体及びリン化合物が均一に溶解するものであれば特に制限されず、液状(溶液状又はスラリー状)、ペースト状、固体状の何れであってもよい。液状製剤を調製する方法としては、例えば、水、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒、又は水溶性有機溶媒の水溶液にシリカ系スケール抑制剤の成分を溶解又は分散させる方法が挙げられる。ペースト状の製剤を調製する方法としては、例えば、液状の製剤を調製した後に公知の増粘剤等を加える方法や、水溶性の粘性を有する液体にシリカ系スケール抑制剤の成分を、分散又は溶解させる方法が挙げられる。固体状の製剤を調製する方法としては、例えば、調製乳糖、果糖、白糖、ブドウ糖、粉糖、デキストリン、マンニトール、エリスリトール、キシリトール、マルチトール、ソルビトール等の水溶性の賦形剤を用いて、公知の方法に従い顆粒状、錠剤状の製剤を調製する方法が挙げられる。

- [0019] 本発明のシリカ系スケール抑制剤における、ノニオン性重合体とリン化合物の含有量は、本発明の目的を損なわない範囲で特に制限されず、水系の水質等を考慮して適宜調節すればよい。
- [0020] 水系に添加した際の各成分の濃度は、ノニオン性重合体では1～500mg/Lであるのが好ましく、2～200mg/Lであるのがより好ましい。リン化合物では、 PO_4 換算として0.5～10mg/Lであるのが好ましく、1～6mg/Lであるのがより好ましい。
- [0021] [重合体(A)]
- 以下、本発明において用いる重合体(A)を製造するためのモノマーのうち、N-置換(メタ)アクリルアミド及びN-ビニルラクタムについて説明する。
- [0022] N-置換(メタ)アクリルアミドは、N-モノ置換(メタ)アクリルアミドであっても、N,N-ジ置換(メタ)アクリルアミドであってもよい。N-置換(メタ)アクリルアミドにおいて窒素原子を置換する置換基は本発明の目的を阻害しない範囲で特に制限されないが、得られる重合体が適度な親水性を有する点で、炭素原子数1～4のアルキル基であるのが好ましく、メチル基であるのがより好ましい。
- [0023] 本発明において用いるN-置換(メタ)アクリルアミドの具体例としては、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。
- [0024] 本発明において用いるN-ビニルラクタムとしては、得られる重合体が水溶性に優れる点で、3員環から7員環のものをを用いるのが好ましく、5～7員環のもの、即ちN-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリドン、N-ビニル- ϵ -カプロラクタムが入手容易であること等からより好ましい。
- [0025] 本発明において用いる重合体(A)は、本発明の目的を阻害しない範囲で、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、及びN-ビニルラクタムの他のモノマーを共重合したものであってもよい。

- [0026] 重合体（Ａ）の製造に用いることができる、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－置換（メタ）アクリルアミド、及びＮ－ビニルラクタムその他のモノマーとしては、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニルプロピオニルアミド等のＮ－ビニル脂肪酸アミド類；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート類；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の、分子量１００～４０００のポリアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルを用いて得られるモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの他のモノマーは、１種又は複数の化合物を組み合わせ用いてもよい。
- [0027] 本発明において用いる重合体（Ａ）は、以上説明したモノマーから、目的に応じて選択した単一又は複数の化合物を用いて、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等の公知の重合方法の中から所望の重合方法を選択して製造することができる。
- [0028] 例えば、水を溶媒に用いる重合方法の具体例としては、モノマーの溶液又は懸濁液を調製した後に、必要に応じてｐＨを調製し、不活性ガス雰囲気下に水溶性の重合開始剤を添加して６０～１００℃に加熱する方法等が挙げられる。水溶性の重合開始剤としては、２，２’－アゾビス（２－アミノプロパン）二塩酸塩、アゾビス－Ｎ，Ｎ’－ジメチレンイソブチルアミジン二塩酸塩、４，４’－アゾビス－（４－シアノ吉草酸）－２－ナトリウム等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素、過ヨウ素酸アンモニウム等の過酸化物を用いることができる。
- [0029] 本発明において用いる重合体（Ａ）は、シリカ系スケールの発生の防止効果の点から、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－置換（メタ）アクリルアミド、及びＮ－ビニルラクタムからなる群より選択される１種以上のモノマーに由来する単位を重合体中の全単位に対して５０モル％以上含むものが好ましく

、70モル%以上含むものがより好ましく、100モル%含むものが特に好ましい。

[0030] また、低温部及び高温部の何れにおいても特に高いシリカ系スケールの抑制効果を発揮する点で、重合体(A)は、N-ビニルラクタムに由来する単位を重合体中の全単位に対して50モル%以上含むもの好ましく、70モル%以上含むものがより好ましく、100モル%含むものが特に好ましい。

[0031] 本発明において用いる重合体(A)の重量平均分子量は、500~100,000が好ましく、5,000~50,000であるのがより好ましい。重量平均分子量が500より小さい場合は、シリカ系スケールの発生の防止効果が充分でなく、重量平均分子量が100,000を超える場合には粘性が高く取り扱いが難しい点等で好ましくない。本発明において用いる重合体(A)の分子量は、ポリアクリル酸をスタンダードに用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定することができる。

[0032] [重合体(B)]

本発明において用いる重合体(B)は、アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物、脂肪族モノカルボン酸のポリアルキレンオキサイド付加物、及びポリビニルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される1種以上のエーテル基を有する重合体である。重合体(B)は炭素原子数2~12のアルキレンオキサイドの付加物であるのが好ましく、炭素原子数2~6のアルキレンオキサイドの付加物であるのがより好ましく、重合体(B)の水への溶解性が優れる点で炭素原子数2~3のアルキレンオキサイドの付加物であるのが特に好ましい。

[0033] 重合体(B)のうち、アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物としては、下式(1)で表されるものが好ましい。

[0034] $R-O-(CH_2CH_2O)_m-(CH_2CH_2CH_2O)_n-H \cdots (1)$

(式(1)中Rは炭素原子数1~18、より好ましくは炭素原子数1~12の分岐を有してもよいアルキル基を表し、m及びnはそれぞれ0~30の整数であり、mとnの和は1~30である。式(1)中のエチレンオキシ基と

プロピレンオキシ基はブロック付加したものでもランダム付加したものであってもよい。）

[0035] 重合体（B）のうち、脂肪族モノカルボン酸のポリアルキレンオキサイド付加物としては、下式（2）で表されるものが好ましい。

[0036] $R-O-(CH_2CH_2O)_m/(CH_2CH_2CH_2O)_n-H \cdots (2)$

（式（2）中、R、m、及びnは式（1）と同意であり、mとnの和は1～30である。式（2）中のエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基はブロック付加したものでもランダム付加したものであってもよい。）

[0037] 重合体（B）のうち、ポリビニルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物としては、下式（3）で表される単位から構成される重合体が好ましい。

[0038] $-[CH_2CH(O-(CH_2CH_2O)_m/(CH_2CH_2CH_2O)_n-H)] \cdots (3)$

（式（3）中、m、n及び式（1）と同意であり、mとnの和は1から30である。式（3）中のエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基はブロック付加したものでもランダム付加したものであってもよい。）

[0039] 式（3）で表される単位から構成される重合体は、重量平均分子量が1,000～100,000であるのが好ましく、5,000～20,000であるのがより好ましい。

[0040] 重合体（B）の製造方法において、アルキルアルコール、脂肪族モノカルボン酸、ポリビニルアルコール等にアルキレンオキサイドを付加させる方法は特に制限されないが、好適な方法としては、触媒の存在下、温度30～120℃、大気圧から0.6MPa（G）の圧力で、アルキレンオキサイドをブロック付加及び／又はランダム付加させる方法が挙げられる。

[0041] アルキレンオキサイドの付加反応に用いることができる触媒としては公知の触媒が使用できる。例えばBF₃、BCl₃、AlCl₃、FeCl₃又はSnCl₄等のルイス酸、並びにそれらの錯体（例えばBF₃エーテル錯体、B

F_3 テトラヒドロフラン錯体) ; H_2SO_4 、 HClO_4 等のプロトン酸 ; KClO_4 、 NaClO_4 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、又は $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 等の過塩素酸塩 ; KOH 、 NaOH 、 CsOH 、又は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物 ; K_2O 、 CaO 、又は BaO 等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物 ; Na 又は K 等のアルカリ金属 ; NaH 又は KH 等のアルカリ金属水素化物 ; 及び、トリエチルアミン、トリメチルアミン等のアミン類等が挙げられる。これらのうち好ましいのは BF_3 エーテル錯体、 BF_3 テトラヒドロフラン錯体、 KOH 、 NaOH 、又は CsOH である。

[0042] (リン化合物)

本発明に置いて用いるリン化合物は重合リン酸、ホスホン酸誘導体、ホスフィン酸誘導体、又はこれらの塩等を用いる。本発明において用いるリン化合物のうち好適なものの具体例としては、トリポリリン酸ナトリウム又はヘキサメタリン酸ナトリウム等の重合リン酸又は重合リン酸塩、ニトリロトリメチレンホスホン酸、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ホスホノブタントリカルボン酸、アミノメチレンホスホネート、ポリアミノポリエーテルメチレンホスホネート、又はホスホノポリカルボン酸等のホスホン酸誘導体、及びビス(ポリ-2-カルボキシエチル)ホスフィン酸等のホスフィン酸誘導体が挙げられる。

[0043] 本発明において用いるリン化合物が塩である場合は、ナトリウム塩、又はカリウム塩等のアルカリ金属塩であるのが、水溶性や、シリカ系スケール発生の防止効果から好ましい。

[0044] 本発明のシリカ系スケール抑制剤は、オルトリン酸及びその塩を実質的に含有しないことが好ましい。これにより、スケール発生の要因となるカルシウムイオン、マグネシウムイオン等とリン酸イオンとが反応して形成される難溶性の塩が、水系に混入される事態を予防できる。なお、「実質的に含有しない」とは、全く含有しないことのみならず、不可避免的に混入する僅少量を含有すること、あるいは迂回目的で許容限度内の量を含有することも包含

する。

[0045] このように本発明のシリカ系スケール抑制剤は、ノニオン性重合体とリン化合物とを併せて含有しているため、ノニオン性重合体とリン化合物との別々の保管及び流通や、使用現場での混合作業といった煩雑さを解消できる。

[0046] (その他)

本発明のシリカ系スケール抑制剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で、さらにスケール分散剤を含むものであってもよい。スケール分散剤は、スケールを分散することで水系へのスケールの付着を抑制する。スケール分散剤としては、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基等の酸性基を含むポリマーが挙げられる。具体的には、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリマレイン酸、マレイン酸／(メタ)アクリル酸共重合体、マレイン酸／スルホン酸基含有モノマー共重合体、(メタ)アクリル酸／スルホン酸基含有モノマー共重合体、(メタ)アクリル酸／スルホン酸基含有モノマー／ノニオン性基含有モノマー共重合体等が挙げられる。

[0047] ここで、スルホン酸基含有モノマーとしては、例えば、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリル酸-4-スルホブチル、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、又はこれらの塩類等が挙げられ、ノニオン性基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸の炭素原子数1～5のアルキルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、付加モル数1から30のポリエチレン／プロピレンオキサイドのモノ(メタ)アクリレート、付加モル数1から30のポリエチレン／プロピレンオキサイドのモノビニルエーテルが挙げられる。

[0048] さらに、本発明のシリカ系スケール抑制剤は、本発明の目的を阻害しない範囲で、防食材(シクロヘキシルアミン、ジエチルエタノールアミン、モル

ホリン等の中和性アミン、オクタデシルアミン等の長鎖脂肪族アミン、亜鉛、アルミニウム、又はニッケル等の高金属の塩類、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール等のアゾール類並びにヒドラジン等)、スライムコントロール剤(アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩、クロルメチルトリチアゾリン、クロルメチルイソチアゾリン、メチルイソチアゾリン、又はエチルアミノイソプロピルアミノメチルチアトリアジン等)、酵素、殺菌剤、着色剤、香料、水溶性有機溶媒、及び消泡剤等を含むものであってもよい。

[0049] [水処理方法]

本発明に係る水系におけるシリカ系スケールの抑制方法は、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、及びN-ビニルラクタムからなる群より選択される1種以上のモノマーに由来する単位を含む不飽和二重結合の反応による重合体、及び/又は、アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物、脂肪族モノカルボン酸のポリアルキレンオキサイド付加物、及びポリビニルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される1種以上のエーテル基を有する重合体であるノニオン性重合体とリン化合物とを冷却水系、ボイラー水系、洗浄水系、膜処理に係る水系、地熱発電所の還元井に係る水系等の水系に添加する工程を有する。

[0050] ノニオン性重合体及びリン化合物は、前述のシリカ系スケール抑制剤として予め調製されたものを水系に添加してもよく、シリカ系スケール抑制剤で述べた各成分を個別に添加してもよいが、水系に添加する成分を、別々に保管及び流通したり、使用現場での混合作業といった煩雑さを解消したりできる点で、シリカ系スケール抑制剤として添加する方法が好ましい。

[0051] 水系でのノニオン性重合体及びリン化合物の添加箇所は、水系内で水の流通によって添加した成分がほぼ均一の濃度となるのであれば特に制限されず、水系の任意の箇所であってよく、通常は、スケールや腐食を抑制すべき箇所又はその上流である。

[0052] なお、水系に添加する成分の詳細は、シリカ系スケール抑制剤で述べたも

のと同様であるため、省略する。

[0053] 本発明の方法により、水系にノニオン性重合体とリン化合物とを含有させることにより、冷却水系、ボイラー水系、洗浄水系、膜処理に係る水系、地熱発電所の還元井に係る水系等の種々の条件の水系において、シリカ系スケールの発生を防止することができる。

[0054] ノニオン性重合体及びリン化合物は、特にシリカ系のスケールが発生しやすい、冷却水系における熱交換器、配管、充填剤等、ボイラー水系における管内壁面、膜処理に係る水系の膜面、地熱発電所の還元井に係る水系における還元井の壁面などの部位で作用するように水系に含有させるのが好ましい。

実施例

[0055] 実施例及び比較例で用いる略号について以下に説明する。

PVP：ポリNービニルピロリドン（重量平均分子量9,000）

AAM：ポリアクリルアミド（重量平均分子量1,500）

EO：オクタデシルアルコールのポリオキシエチレン付加物（8モル）

PNVF：ポリNービニルホルムアミド（重量平均分子量30,000）

PVA：ポリビニルアミン（重量平均分子量10,000）

HEDP：ヒドロキシエチリデンジホスホン酸

PBTC：ホスホノブタントリカルボン酸

MA：ポリマレイン酸（重量平均分子量600）

[0056] <実施例1から6及び比較例1から8>

〔低温試験液〕

表1に記載の酸性化合物及びポリマー、並びにメタケイ酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、及び炭酸水素ナトリウムを用いて、シリカ濃度250mg/L、カルシウム硬度500mg/L、マグネシウム硬度500mg/L、Mアルカリ度500mg/Lとなり、酸性化合物及びポリマーの濃度が表1に記載の濃度となるように、pH8.8に調整された試験液を調製した。

[0057] 〔高温試験液〕

表 1 に記載の酸性化合物及びポリマー、並びにメタケイ酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、及び炭酸水素ナトリウムを用いて、シリカ濃度 200 mg/L 、マグネシウム硬度 200 mg/L 、及び M アルカリ度 500 mg/L となり、酸性化合物及びポリマーの濃度が表 1 に記載の濃度となるように、 $\text{pH } 9.0$ に調整された試験液を調製した。

[0058] 〔低温試験〕

30°C の水浴中で、ポリ容器に入れた試験液をマグネチックスターラーで攪拌し、試験開始時（0 時間後）と、所定時間経過後（48 時間後及び 96 時間後）の試験液のシリカ濃度をモリブデンブルー法により測定した。所定時間経過後の各実施例及び比較例のシリカ濃度を表 1 に記す。

[0059] 〔高温試験〕

90°C の水浴中で、ポリ容器に入れた試験液をマグネチックスターラーで攪拌し、試験開始時（0 時間後）と、所定時間経過後（24 時間後）の試験液のシリカ濃度をモリブデンブルー法により測定した。所定時間経過後の各実施例及び比較例のシリカ濃度を表 1 に記す。

[0060]

[表1]

	酸性化合物		ポリマー		シリカ濃度　m g ／ L				
	種類	濃度＊1 m g ／ L	種類	濃度 m g ／ L	低温試験			高温試験	
					0 h	4 8 h	9 6 h	0 h	2 4 h
実施例									
1	HEDP	2	PVP	20	250	254	251	199	167
2	HEDP	2	AAM	20	250	253	250	201	153
3	HEDP	2	EO	20	251	250	253	198	165
4	PBTC	2	PVP	20	252	253	251	202	166
5	PBTC	2	AAM	20	251	252	250	200	154
6	PBTC	2	EO	20	250	251	252	200	164
比較例									
1	MA	20	—	—	251	230	220	—	—
2	MA	100	—	—	—	—	—	199	137
3	HEDP	2	—	—	250	242	230	199	140
4	PBTC	2	—	—	250	243	232	202	146
5	MA	20	PVP	20	252	245	235	200	148
6	PBTC	2	MA	20	251	242	230	197	150
7	PBTC	2	PNVF	20	250	251	240	199	168
8	PBTC	2	PVA	20	249	248	242	199	169

* 1 : PO₄換算濃度 (MAは除く)

[0061] 比較例 1 から比較例 4 の結果より、ヒドロキシエチリレンジホスホン酸、ホスホノブタントリカルボン酸等のリン化合物のみを用いた場合には、リン化合物でないポリマレイン酸のみを用いる場合よりはシリカ系スケール抑制効果はやや高いものの、低温及び高温試験の何れにおいても十分なシリカ系スケール抑制効果が得られないことが確認された。

[0062] また、実施例 1 及び 4 では、ポリ N-ビニルピロリドンと、ヒドロキシエチリレンジホスホン酸、又はホスホノブタントリカルボン酸を組み合わせることにより高いシリカ系スケール抑制効果が確認されたが、ポリ N-ビニルピロリドンとポリマレイン酸を組み合わせた比較例 5 では低温及び高温試験の何れにおいても十分なシリカ系スケール抑制効果が得られないことが確認された。

[0063] そして、ポリ N-ビニルホルムアミド又はポリビニルアミンと、ホスホノブタントリカルボン酸を組み合わせた、比較例 7 及び比較例 8 では、高温試験では高いシリカ系スケール抑制効果が確認されたものの、低温試験でのシ

リカ系スケール抑制効果は十分なものとはいえなかった。

[0064] 以上により、ポリアクリルアミド、ポリN-ビニルラクタム、アルキルアルコールのエチレンオキシド付加物等の特定のノニオン性重合体とヒドロキシエチリデンジホスホン酸、ホスホノブタントリカルボン酸等のリン化合物を組み合わせた場合にのみ、低温及び高温試験において高いシリカ系スケール抑制効果が得られることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリルアミド、N-置換(メタ) アクリルアミド、及びN-ビニルラクタムからなる群より選択される1種以上のモノマーに由来する単位を含む不飽和二重結合の反応による重合体、及び／又は、アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物、脂肪族モノカルボン酸のポリアルキレンオキサイド付加物、及びポリビニルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される1種以上のエーテル基を有する重合体であるノニオン性重合体とリン化合物を含むシリカ系スケール抑制剤。
- [請求項2] ノニオン性重合体がN-ビニルラクタムに由来する単位を含む重合体である請求項1記載のシリカ系スケール抑制剤。
- [請求項3] (メタ) アクリルアミド、N-置換(メタ) アクリルアミド、及びN-ビニルラクタムからなる群より選択される1種以上のモノマーに由来する単位を含む不飽和二重結合の反応による重合体、及び／又は、アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物、脂肪族モノカルボン酸のポリアルキレンオキサイド付加物、及びポリビニルアルコールのポリアルキレンオキサイド付加物からなる群より選択される1種以上のエーテル基を有する重合体であるノニオン性重合体とリン化合物を水系に添加するシリカ系スケール抑制方法。
- [請求項4] ノニオン性重合体がN-ビニルラクタムに由来する単位を含む重合体である請求項3記載のシリカ系スケール抑制方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F5/10(2006.01)i, C02F5/00(2006.01)i, C02F5/08(2006.01)i, C02F5/14(2006.01)i, C23F11/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F5/10, C02F5/00, C02F5/08, C02F5/14, C23F11/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-323696 A (Kurita Water Industries Ltd.), 08 December 1998 (08.12.1998), entire text & US 6162391 A & EP 879794 A1	1-4
X	JP 2002-59193 A (Hakuto Co., Ltd.), 26 February 2002 (26.02.2002), entire text (Family: none)	1-4
X	JP 2008-36562 A (Kurita Water Industries Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), entire text (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2010 (04.02.10)

Date of mailing of the international search report
16 February, 2010 (16.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F5/10(2006.01)i, C02F5/00(2006.01)i, C02F5/08(2006.01)i, C02F5/14(2006.01)i, C23F11/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F5/10, C02F5/00, C02F5/08, C02F5/14, C23F11/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 10-323696 A（栗田工業株式会社）1998.12.08, 全文 & US 6162391 A & EP 879794 A1	1 - 4
X	JP 2002-59193 A（伯東株式会社）2002.02.26, 全文（ファミリーなし）	1 - 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

富永 正史

4 D

8 6 1 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-36562 A (栗田工業株式会社) 2008.02.21, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4