

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3575703号
(P3575703)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004. 10. 13)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004. 7. 16)

(51) Int.Cl.⁷

CO2F 5/14
CO9K 3/00

FI
CO2F 5/14 A
CO9K 3/00 108E

請求項の数 5 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-129976	(73) 特許権者	398034308
(22) 出願日	平成6年6月13日(1994.6.13)		ソリュテイア・ヨーロッパ・ソシエテ・ア
(65) 公開番号	特開平7-16597		ノニム
(43) 公開日	平成7年1月20日(1995.1.20)		ベルギー国 ベー1050ブリュッセル.
審査請求日	平成13年5月28日(2001.5.28)		ショセドゥボーンデール6
(31) 優先権主張番号	93870111:7	(74) 代理人	100091731
(32) 優先日	平成5年6月14日(1993.6.14)		弁理士 高木 千嘉
(33) 優先権主張国	ベルギー (BE)	(74) 代理人	100080355
			弁理士 西村 公佑
		(72) 発明者	クシーシュトフ・クチンスキー
			ベルギー国ベー1640ロードサンジェネ
			ーズ. ハイレンブロク3
		審査官	目代 博茂
			最終頁に続く

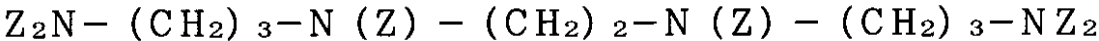
(54) 【発明の名称】 シュウ酸塩スケール形成の阻止方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式

【化1】



(式中、

Z = -CHR¹PO₃R₂、

R = H、CH₃、C₂H₅又はM、

R¹ = H、CH₃、CR₃、C₆H₅、SO₃H₂、

M = アルカリ金属又はアンモニウムイオン) で表されるホスホネートの有効量を、5～13のpHを有する水性系に添加することからなる水性系におけるシュウ酸カルシウムスケールの沈殿及び沈積の阻止方法。

【請求項2】

ホスホネート化合物を0.5ppm～100ppmの量で添加する請求項1記載の方法。

【請求項3】

水性系のpHが7～13である請求項2記載の方法。

【請求項4】

ホスホネート化合物を1ppm～50ppmの量で添加する請求項3記載の方法。

【請求項5】

ホスホネート化合物の外に、他のスケール阻止剤、分散剤及び／又は補助剤を添加する請求項1～4のいずれか一項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はスケールの形成及び沈積の阻止方法、そしてより詳しくは主としてアルカリ性でありそしてシュウ酸塩を含む水性系におけるスケールの形成を阻止する方法に関する。

寡溶性シュウ酸カルシウムの沈積物は製紙（特にパルプ化工程において）、甜菜加工、砂糖精製及びウイスキー蒸溜のような産業及び工程において生じる。

製紙工程はシュウ酸塩スケール形成による損害を受ける大きな産業分野であり、なぜなら大量のカルシウムに富む水が使用され、そして基礎原料である木材がシュウ酸の天然の発生源であるからである（「工業用水調節の手引（Handbook of Industrial Water Conditioning）」、第6版、第3刷、Betz Laboratories Inc., Trevose, Pennsylvania 19047, USAを参照）。処理水の再循環はシュウ酸塩の濃度を増しそして沈澱化の傾向をさらに助長する。

シュウ酸塩スケールの沈積の望ましくない影響は文献に詳しく記載されている（J. A. Glazer, 「沈積物抑制の概説（Overview of Deposit Control）」、Tappi J., 72ページ（1991年7月）を参照）。

【0002】

スケール阻止剤として作用する化合物、又はそのような化合物の混合物は結晶の生長を阻止するように働き、それによりスケール形成が減少される。結晶の析出は適当な不純物を結晶格子に導入することにより有効に調節することができる。そのような不純物はさらに結晶の成長を妨げそしてスケール形成を減らすか又はなくする。代表的にはホスホネート、ポリホスフェート及びポリマー電解質がこの目的に使用される。

USP 4575425は水溶性ホスフェート、ホスホネート又はホスフィネート及び水溶性高分子電解質からなるスケール阻止用配合物を記述している。

USP 4804476は製紙工場におけるシュウ酸カルシウムの沈積を阻止するため水溶性ホスフェート及びポリカルボキシレートからなるスケール阻止用混合物を記述している。

GB 2248830及びEP-A-0479462は処理すべき水に限定されたポリアミノメチレンホスホネートの水溶液を添加することからなる、製油工業における高バリウム含量及び低pHの水中のスケール形成を阻止するために有用な方法を記述している。

【0003】

代表的なスケール阻止剤として使用されるその他の物質はスルホン酸化エトキシル化炭化水素、ポリアクリレート、及び有機ポリホスホン酸を含む。「その他の」スケール阻止剤は請求項1記載のホスホネート化合物と化学的に異なり、そしてスケール阻止及び／又は分散特性を示すことが知られているすべての化合物によって表すことができる。同様の「その他の」スケール阻止剤の例はジエチレントリアミンペンタメチレンホスホネート、エチレンジアミンテトラメチレンホスホネートのようなホスホネートを含む。ホスホネートでない「その他の」スケール阻止剤はホモポリマー及びコポリマーの物質、例えばターポリマーのスケール阻止剤例えばアクリル酸及びメタクリル酸のホモポリマー並びにアクリル酸及びメタクリル酸、アクリル酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸、メタクリル酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸、アクリル酸及び2-ヒドロキシプロピルアクリレート並びにメタクリル酸及び2-ヒドロキシプロピルアクリレートのコポリマーを含む。

驚くべきことに、ある種の既知のポリアミノメチレンホスホネートは、微酸性か又はアルカリ性であり、そして大部分の工業用水のようにアルカリ土類金属カチオン例えばカルシウムを含む水性系及び高いシュウ酸塩含量の溶液における有効なスケール阻止剤として使用することができることを見出した。

【0004】

10

20

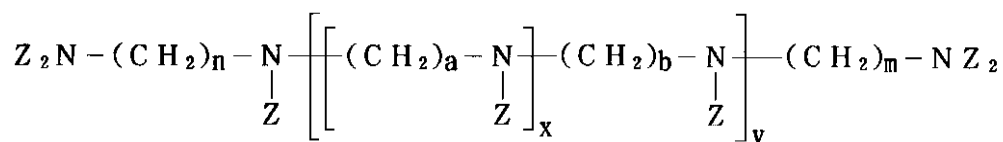
30

40

50

本発明により、式

【化 2】



(式中、

$Z = -CHR^1PO_3R_2$ 、

$R = H, CH_3, C_2H_5$ 又は M 、

$R^1 = H, CH_3, CR_3, C_6H_5, SO_3H_2$ 、

$M =$ アルカリ金属又はアンモニウムイオン、

$n = 2 \sim 6$ 、好ましくは $2 \sim 4$ 、

$m = 2 \sim 6$ 、好ましくは $2 \sim 4$ 、

$a = 2 \sim 10$ 、好ましくは $2 \sim 4$ 、

$b = 2 \sim 10$ 、好ましくは $2 \sim 6$ 、

$x = 0 \sim 6$ 、好ましくは $0 \sim 3$ 、

$y = 1 \sim 6$ 、好ましくは $1 \sim 2$

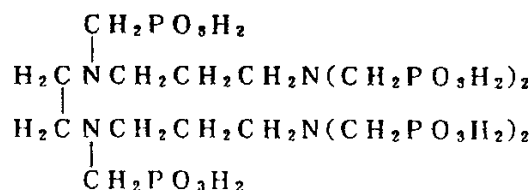
である)で表されるホスホネート化合物を、水溶液基準で $0.5 \text{ ppm} \sim 300 \text{ ppm}$ の量で 20°C で $5 \sim 13$ の pH を有する水溶液に添加することからなる水溶液におけるシュウ酸カルシウムスケール沈積物の形成の阻止方法が提供される。

本明細書の方法は通常 $15^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $25^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ の温度で使用される。

【0005】

好ましくは、このホスホネート化合物は上記式において $n = 3$ 、 $m = 3$ 、 $b = 2$ 、 $x = 0$ 、 $y = 1$ であり、そして R 及び R_1 が H 又は M である化合物、すなわち式

【化 3】



I

の化物である。

【0006】

前述の化合物は単独で使用する場合シュウ酸塩スケール形成の極めて有効な阻止剤であるが、しかしながらその他のスケール阻止用又は補助剤物質を含む他の配合物中の一成分として使用することができる。

本発明の方法は pH が 6 及びそれ以上の水性系において特に有効であり、そして pH が 6 より大きい水性系に使用する場合さらにいっそう有効である。 pH は $7 \sim 13$ の範囲内であるのが好ましく、そして $7 \sim 11$ の pH 範囲がよりいっそう好ましい。

使用する阻止剤の好ましい量は、 $0.2 \sim 1000 \text{ ppm}$ 、例えば $0.5 \sim 300 \text{ ppm}$ 又は $0.5 \sim 100 \text{ ppm}$ であり、そしてより好ましくは $1 \sim 50 \text{ ppm}$ である。

【0007】

本発明を次の実施例により例証する。

実施例 1

本発明の好ましいシュウ酸塩スケール阻止用化合物、すなわち上の式 I の化合物を、既知の「DEQUEST」グループに属するホスホネート阻止剤の種々のものと一緒にアルカリパルプ漂白法におけるのと同様の条件下で試験した。「DEQUEST」は登録商標

10

20

30

40

50

である。

試験で使用した水溶液の温度は45℃にし、そしてpHは水酸化アンモニウム／塩化アンモニウム緩衝剤を使用して9.5に保った。試験時間は2.5、8及び24時間であり、そして水溶液濃度はカルシウム100ppm及びシュウ酸塩80ppmであった。25ppmの阻止剤の使用割合を各試験に用いた。得られた結果を下表に示す。この試験に使用した「DEQUEST」スケール阻止剤はA～Eで示し、これは下記の物であった。

【0008】

A-DEQUEST 2066

(ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)又はその塩)

B-DEQUEST 2046

(エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)又はその塩)

C-DEQUEST 2000

(アミノトリ(メチレンホスホン酸)又はその塩)

D-DEQUEST 2010

(1-ヒドロキシエチレン(1,1-ジホスホン酸))

E-DEQUEST 2056

(ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)又はその塩)

【0009】

【表1】

阻止剤	使用量(ppm) 活性酸	時間(時間)	阻止率(%)
(I)	25	2.5	100
		8	92
		24	49
A	25	2.5	64
		8	38
		24	24
B	25	2.5	50
		8	23
		24	14
(I)+A	25	2.5	100
		8	92
		24	50
(I)+B	25	2.5	98
		8	81
		24	32
C	25	2.5	51
D	25	2.5	49
E	25	2.5	34

【0010】

上表の結果は種々の阻止剤のスケール阻止効果を阻止パーセントで示している。本発明の

10

20

30

40

50

方法で使用する阻止剤が比較の目的で使用したものと比べて著しくすぐれていることは一見して明らかである。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭48-18231 (JP, A)
米国特許第5261491 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C02F5/00-5/14
C09K3/00
C23F11/00-11/18
C23F14/00-17/00
C23G1/00-5/06
F28F19/00-19/06