



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I823854 B

(45) 公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：107120455 (22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 14 日

(51) Int. Cl. : C02F5/12 (2006.01) C02F5/14 (2006.01)
 C23F11/10 (2006.01) C23F11/14 (2006.01)
 C23F11/167 (2006.01) C23F11/173 (2006.01)

(30) 優先權：2017/06/27 美國 15/634,416

(71) 申請人：美商 N C H 公司 (美國) NCH CORPORATION (US)
 美國

(72) 發明人：德魯尼亞克 馬塔 DREWNIAK, MARTA (US)；施泰梅 萊爾 STEIMEL, LYLE H.
 (US)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

CN 102838216A	CN 105174505A
US 6645384B1	US 2015/0284859A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：4 共 46 頁

(54) 名稱

抑制腐蝕和水垢的組成物及方法

(57) 摘要

一種抑制於水系統中之組件上的腐蝕、白鏽(white rust)和水垢形成之組成物及方法。該組成物較佳包含以胺基酸為基礎之聚合物(最佳為聚天冬胺酸(polyaspartic acid)或其鹽)、羥基磷醯基乙酸(hydroxyphosphonoacetic acid)、及第二磷醯酸(較佳為磷醯基羧酸(phosphonocarboxylic acid))，且不需要使用受管制金屬。該組成物即使於殺生物劑存在下亦有效。抑制白鏽之較佳方法包含將以胺基酸為基礎之聚合物或羥基磷醯基乙酸或二者添加至水系統。抑制腐蝕、白鏽和水垢形成之較佳方法包含將以胺基酸為基礎之聚合物、羥基磷醯基乙酸、及磷醯基羧酸添加至水系統。較佳的，當添加至水系統中之一定量水中時，活性濃度(active concentration)為以胺基酸為基礎之聚合物及羥基磷醯基乙酸各為至少 3 ppm。

A composition and method of inhibiting corrosion, white rust, and scale formation on components in a water system. The composition preferably comprises an amino-acid based polymer (most preferably a polyaspartic acid or a salt thereof), hydroxyphosphonoacetic acid, and a second phosphonic acid (preferably a phosphonocarboxylic acid), and does not require the use of regulated metals. The composition is effective even in the presence of biocides. A preferred method of inhibiting white rust comprises adding an amino-acid based polymer or hydroxyphosphonoacetic acid or both to the water system. A preferred method of inhibiting corrosion, white rust, and scale formation comprises adding an amino-acid based polymer, hydroxyphosphonoacetic acid, and a phosphonocarboxylic acid to the water system. Preferably the active concentrations are at least 3 ppm each of the amino-acid based polymer and hydroxyphosphonoacetic acid when added to a volume of water in the water system.



I823854

【發明摘要】

【中文發明名稱】

抑制腐蝕和水垢的組成物及方法

【英文發明名稱】

COMPOSITION AND METHOD FOR INHIBITING CORROSION AND
SCALE

【中文】

一種抑制於水系統中之組件上的腐蝕、白鏽 (white rust) 和水垢形成之組成物及方法。該組成物較佳包含以胺基酸為基礎之聚合物 (最佳為聚天冬胺酸 (polyaspartic acid) 或其鹽)、羥基磷醯基乙酸 (hydroxyphosphonoacetic acid)、及第二磷醯基羧酸 (較佳為磷醯基羧酸 (phosphonocarboxylic acid))，且不需要使用受管制金屬。該組成物即使於殺生物劑存在下亦有效。抑制白鏽之較佳方法包含將以胺基酸為基礎之聚合物或羥基磷醯基乙酸或二者添加至水系統。抑制腐蝕、白鏽和水垢形成之較佳方法包含將以胺基酸為基礎之聚合物、羥基磷醯基乙酸、及磷醯基羧酸添加至水系統。較佳的，當添加至水系統中之一定量水中時，活性濃度 (active concentration) 為以胺基酸為基礎之聚合物及羥基磷醯基乙酸各為至少 3 ppm。

【英文】

A composition and method of inhibiting corrosion, white rust, and scale formation on components in a water system. The composition preferably comprises an amino-acid based polymer (most preferably a polyaspartic acid or a salt thereof), hydroxyphosphonoacetic acid, and a second phosphonic acid (preferably a phosphonocarboxylic acid), and does not require the use of regulated metals. The composition is effective even in the presence of biocides. A preferred method of inhibiting white rust comprises adding an amino-acid based polymer or hydroxyphosphonoacetic acid or both to the water system. A preferred method of inhibiting corrosion, white rust, and scale formation comprises adding an amino-acid based polymer, hydroxyphosphonoacetic acid, and a phosphonocarboxylic acid to the water system. Preferably the active concentrations are at least 3 ppm each of the amino-acid based polymer and hydroxyphosphonoacetic acid when added to a volume of water in the water system.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

抑制腐蝕和水垢的組成物及方法

【英文發明名稱】

COMPOSITION AND METHOD FOR INHIBITING CORROSION AND SCALE

相關申請案交互參考

【0001】本申請案為2016年9月22日提出申請之美國申請案序號第15/273,158號的部分連續申請案，其主張2016年4月14日提出申請之美國臨時申請案序號第62/322,616號以及2016年7月18日提出申請之美國臨時申請案序號第62/363,574號的權益。

【技術領域】

【0002】本發明係關於用於抑制低LSI(藍氏(Langelier)飽和指數)水系統中之金屬組件上的腐蝕或白鏽，以及用於抑制高LSI水系統中水垢形成之處理組成物及方法。

【先前技術】

【0003】各種水處理組成物係用以減少於與水系統(諸如開放式再循環系統、封閉式迴路冷卻或加熱系統、

冷卻塔及鍋爐)中之水溶液接觸的金屬組件上之腐蝕、礦物水垢及白鏽形成，以及有助於保護該等系統之金屬組件。常用於該等水系統之金屬組件包括鐵金屬，包括鍍鋅鋼、鋁及其合金、銅及其合金、鉛及焊錫。許多已知腐蝕抑制劑含有受管制有毒金屬，諸如鋅、鉻酸鹽、及鉬酸鹽，其對環境有害且提高成本。鋅通常用作具有高度腐蝕性水(低LSI)之水系統中的腐蝕抑制劑。然而，因毒性問題而不希望使用彼，且其使用在許多地點面臨管制。已使用錫作為鋅之無毒替代品，但其較昂貴。

【0004】許多已知之腐蝕及水垢抑制劑的性能亦受到使用殺生物劑的負面影響，殺生物劑經常用於水系統中以控制微生物生長。使用聚天冬胺酸及單一種膦酸已於美國專利5,523,023號中揭示為有效於抑制腐蝕及水垢，當該膦酸為2-膦醯基丁烷-1,2,4-三甲酸(PBTC)時，即使存在殺生物劑亦有效。'023專利中之較佳膦酸為PBTC，但亦提及其他膦酸(包括1-羥基乙烷1,1-二膦酸及羥基膦醯基乙酸(HPA))為適用者。以使用聚天冬胺酸及PBTC為基礎之'023專利中所顯示的腐蝕速率結果優於其他腐蝕抑制劑，但仍需要更強腐蝕抑制作用，特別是於存在殺生物劑時。以使用聚天冬胺酸及PBTC為基礎之'023專利中所顯示的水垢形成結果與單獨使用PBTC所獲得之結果大約相同，表示採用'023之二組分配方在水垢抑制方面無實際改善。

【0005】目前所使用之用於防止白鏽的溶液包括用碳酸鋅使金屬表面鈍化，以及控制水化學以減少白鏽形成的

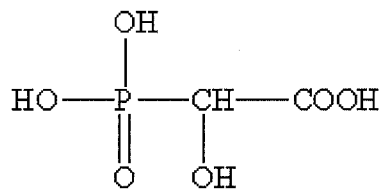
可能。已知之處理包括使用無機磷酸鹽、胺硫甲酸鹽、有機有機磷化合物及單寧。例如，美國專利 5,407,597 號及 6,468,470 號揭示包含有機磷化合物(包括 PBTC)；鉬、鈦、鎢、或釩之鹼金屬鹽；及胺基甲酸鹽化合物或單寧化合物之組成物。美國專利 6,183,649 號揭示用於處理循環水系統之包含 PBTC、聚丙烯酸鈉、甲苯基三唑鈉、鹼金屬鉬酸鹽、及鹼金屬溴化物的白鏽處理組成物。'649 專利亦揭示以 25 磅/1,000 加侖水/週的速率將 1.5% 之癸基硫乙基酰胺 (DTEA) 水溶液添加至循環水系統，然後於添加 DTEA 之後於十個再循環周期期間以每一周期 600 ppm 之速率添加白鏽處理組成物。

【0006】 需要可用以抑制水系統中之腐蝕、白鏽及水垢但不需要會彼此負面相互作用的分開處理之有效多合一 (all-in-one) 處理組成物及方法。亦需要更環境友善且能與殺生物劑組合適當執行之有效多合一處理。

【發明內容】

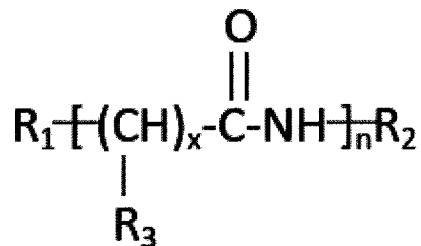
【0007】 根據本發明一個較佳實施態樣，經改善之腐蝕抑制劑、白鏽抑制劑、及水垢抑制劑組成物包含以胺基酸為基礎之聚合物 (AAP)、羥基膦醯基乙酸 (HPA) 或其水溶性鹽，以及另一膦酸或其水溶性鹽。羥基膦醯基乙酸具有下式通式：

【0008】



【0009】最佳的，以胺基酸為基礎之聚合物為聚天冬胺酸或其水溶性鹽，但亦可使用其他化合物，諸如聚甘胺酸、聚麩胺酸及其鹽。最佳的，該以胺基酸為主之聚合物具有下式：

【0010】



【0011】其中，就聚天冬胺酸而言， $\text{R}_1=\text{H}$ ， $\text{R}_2=\text{OH}$ ，且 $\text{R}_3=\text{COOH}$ 以及 $x=1$ 。最佳的，其他膦酸為膦醯基羧酸或者亦可使用任何有機膦酸鹽。最佳的，該膦醯基羧酸為1-羥乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)或2-膦醯基丁烯-1,2,4-三甲酸(PBTC)或膦醯基丁二酸。較佳的，抑制劑組成物中之AAP對HPA的重量比為90:10至10:90，以及合併之AAP與HPA對其他膦酸的比係在90:10至60:40之範圍。更佳的，抑制劑組成物中之AAP對HPA的重量比範圍為80:20至80:20，以及合併之AAP與HPA對其他膦酸的比係80:20至70:30。

【0012】最佳的，根據本發明較佳實施態樣之組成物為全有機且不含受管制金屬，諸如鋅、鉻酸鹽及鉬酸鹽，

且其性能不受添加殺生物劑影響。最佳的，根據本發明較佳實施態樣之組成物不含錫。

【0013】 先前已知分開使用HPA與AAP(諸如聚天冬胺酸)二者作為腐蝕抑制劑。於'023專利中亦揭示AAP可與膦醯基羧酸一同使用以抑制腐蝕及水垢，但先前未知AAP及HPA與另一膦酸(較佳為膦醯基羧酸)或有機膦酸鹽一同使用以抑制腐蝕或水垢。

【0014】 當添加至正在處理之水系統中的水時，用於抑制腐蝕的根據本發明之較佳組成物產生至少3 ppm活性AAP、至少3 ppm活性HPA、及至少2 ppm之其他膦酸。更佳的，當添加至正在處理之水系統中的水時，較佳組成物產生3 ppm至50 ppm AAP、3 ppm至50 ppm HPA、及2 ppm至20 ppm之其他膦酸，及最佳係介於5 ppm至30 ppm AAP、3 ppm至20 ppm HPA、及2 ppm至10 ppm之其他膦酸。另外，當添加至正在處理之水時，較佳組成物之三種組分總計產生至少8 ppm之活性腐蝕抑制劑。該等成分於低LSI水系統($LSI < -0.5$)中具有出乎意料的經改良腐蝕抑制協同效果，而不需要使用有毒金屬及不會受殺生物劑負面影響。

【0015】 除了對於低LSI水中之鐵金屬腐蝕抑制的出乎意料協同效果之外，同一組成物亦對於防止鍍鋅鋼上形成白鏽具有正面效果。鍍鋅鋼係由熔融至鋼基材之鋅的薄塗層組成。白鏽為對鋅之迅速、局部腐蝕攻擊，其經常呈現為膨大的白色沉積物。該迅速腐蝕會完全移除局部區域

的銹，結果導致設備壽命縮短。白鏽形成往往隨水中之鹼度水準提高而提高。單獨或組合之羥基膦醯基乙酸或以胺基酸為基礎之聚合物(諸如聚天冬胺酸)先前均未用於防止白鏽之商業產品。不受理論限制，一般認為根據本發明之組成物可於鍍鋅鋼表面形成保護層並減少白鏽形成。根據本發明為處理白鏽，較佳係使用如前文指示用於抑制腐蝕之量(當添加至正在處理之水系統中的水時的重量比與濃度二者)的羥基膦醯基乙酸、以胺基酸為基礎之聚合物、及另一膦酸，但亦發現使用以胺基酸為基礎之聚合物而無羥基膦醯基乙酸或該其他膦酸於抑制白鏽有益。根據另一個較佳實施態樣，用於處理白鏽之組成物包含以胺基酸為基礎之聚合物及羥基膦醯基乙酸，而無另一膦酸。根據本發明又另一個較佳實施態樣，用於處理白鏽之組成物包含以胺基酸為基礎之聚合物而無任何羥基膦醯基乙酸。用於白鏽之該等組分於添加至正在處理之水時的較佳濃度及範圍係與用於抑制腐蝕者相同。

【0016】除了該抑制劑組成物對於低LSI水中之白鏽及對於鐵金屬腐蝕抑制的出乎意料協同效果之外，同一組成物亦對於高LSI水($LSI > 1$)中防止礦物水垢形成具有正面效果。礦物水垢包括碳酸鈣及碳酸鎂、磷酸鈣、硫酸鈣、及矽石。當溫度提高時，碳酸鈣及磷酸鈣之溶解度降低，導致碳酸鈣及磷酸鈣於較高溫之水系統(諸如冷卻塔)中造成更多問題。LSI係以下示公式測定：

【0017】 $LSI = pH - pH_s$ ，其中 pH_s 為 $CaCO_3$ 飽和點之

pH。

【0018】LSI >0 表示形成水垢，因水垢會形成以及會發生CaCO₃沉澱。LSI ≤ 0 表示不形成水垢，因無形成水垢的可能且該水會溶解CaCO₃。如本領域具有通常知識者將瞭解的，LSI為水垢形成之驅動力指示而非嚴格的定量指示，水垢形成將取決於水特性、溫度、及水系統操作。然而，在無水垢抑制劑的情況下，於LSI大於0.2時通常會從水沉澱出水垢。使用根據本發明較佳實施態樣之處理組成物，於LSI值為1至3時將不會形成水垢(碳酸鈣不會從水沉澱出)。

【0019】當添加至正在處理之水系統中的水時，用於抑制水垢的根據本發明之較佳組成物產生至少2 ppm活性AAP、至少2 ppm活性HPA、及至少1.5 ppm之其他磷酸。更佳的，當添加至正在處理之水系統中的水時，較佳組成物產生2 ppm至50 ppm AAP、2 ppm至50 ppm HPA、及1.5 ppm至20 ppm之其他磷酸，及最佳係介於3 ppm至30 ppm AAP、2 ppm至20 ppm HPA、及1.5 ppm至10 ppm之其他磷酸。另外，當添加至正在處理之水時，較佳組成物之三種組分總計產生至少6.5 ppm之活性水垢抑制劑。該等成分於高LSI水系統(LSI >1)中具有出乎意料的經改良腐蝕抑制協同效果，而不需要使用有毒金屬及不會受殺生物劑負面影響。

【0020】根據本發明較佳實施態樣之處理組成物提供多合一處理，其能抑制諸如鐵金屬、鋁及其合金、銅及其

合金、鋅及其合金、鍍鋅鋼(包括白鏽)、鉛或焊錫等金屬的腐蝕，以及防止礦物水垢形成。該等處理組成物特別可用於諸如開放式再循環系統、封閉式迴路冷卻或加熱系統、及鍋爐等在一年當中不同時間期間或在不同操作條件下(包括用於低LSI(高腐蝕水)及高LSI(高水垢傾向)水二者)會經歷腐蝕、白鏽、及水垢形成的水系統。

【0021】 根據其他較佳實施態樣，用於抑制腐蝕或白鏽或水垢之組成物亦包含下列成分之一或多者：中和胺；氮安定劑，諸如單乙醇胺(MEA)；二次水垢抑制劑(因該組成物本身亦作為水垢抑制劑)及分散劑，諸如聚羧酸鹽聚合物及/或羧酸酯/磺酸酯官能基共聚物(典型實例：聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)、聚順丁烯二酸(PMA)、以及丙烯酸和2-醯基醯胺基-甲基丙磺酸之共聚物(AA/AMPS)；其他水垢及腐蝕抑制劑、螯合劑；唑腐蝕抑制劑，諸如苯并三唑、烷基苯并三唑(甲苯基三唑)；及/或螢光染料示蹤劑，諸如1,3,6,8-萘四磺酸四鈉鹽(PTSA)。整體組成物較佳包含約2%至15%(重量計)之以胺基酸為基礎之聚合物(諸如聚天冬胺酸)、約2%至10%(重量計)之羥基膦醯基乙酸、及約2%至10%(重量計)之另一膦酸。

【0022】 根據防止金屬組件腐蝕、鍍鋅鋼組件上之白鏽、及/或水系統中之水垢的一種較佳方法，將如上述根據本發明之較佳實施態樣的處理組成物添加至該水系統。就組合上述AAP、HPA、及另一膦酸之一或多者的組成物而言，用於腐蝕及白鏽抑制之較佳方法包含，視經處理之

水化學及該處理組成物中之隨意的組分之數量而定，以 20 ppm 至 600 ppm，或更佳為 100 至 300 ppm 之處理組成物的有效進料速率將該組成物進料至水中。較佳的，將充足量之處理組成物添加至該水系統以提供有效活性量之這三種處理組分之一或多者(取決於是處理白鏽或是處理腐蝕與白鏽二者)：至少 3 ppm AAP、至少 3 ppm HPA、及至少 2 ppm 之另一磷酸，各為添加至正處理之水系統中的一定量(某體積的)水之濃度。更佳的，當添加至該水系統中之水時，處理組成物係以充足量添加以提供有效活性量之該等組分之一或多者：介於 3 ppm 至 50 ppm AAP、介於 3 ppm 至 50 ppm HPA、及介於 2 ppm 至 20 ppm 之另一磷酸。最佳的，當添加至該水系統中之水時，該等有效活性量為 5 ppm 至 30 ppm AAP、3 ppm 至 20 ppm HPA、及 2 ppm 至 10 ppm 其他磷酸。

【0023】 就組合上述 AAP、HPA、及另一磷酸之一或多者的組成物而言，用於水垢抑制之較佳方法包含，視經處理之水化學及該處理組成物中之隨意的組分之數量而定，以 20 ppm 至 600 ppm，或更佳為 50 至 300 ppm 之處理組成物的有效進料速率將該組成物進料至水中。較佳的，將充足量之處理組成物添加至該水系統以提供有效活性量之這三種處理組分之一或多者：至少 2 ppm AAP、至少 2 ppm HPA、及至少 1.5 ppm 之另一磷酸，各為添加至正處理之水系統中的該定量(該體積的)水之濃度。更佳的，處理組成物係以充足量添加以提供有效活性量之這三種處理組分：

2 ppm至 50 ppm AAP、2 ppm至 50 ppm HPA、及 1.5 ppm至 20 ppm之另一膦酸，各為添加至正處理之水系統中的定量水之濃度。最佳的，當添加至該水系統中之水時，處理組成物係以充足量添加以提供有效活性量之這三種組分：介於 3 ppm至 30 ppm AAP、介於 2 ppm至 20 ppm HPA、及介於 1.5 ppm至 10 ppm之另一膦酸。

【圖式簡單說明】

【0024】關於下列圖式進一步說明及解釋本發明之組成物及方法，其中：

圖 1 含有顯示以 3 英尺/秒 (ft/sec) 及 5ft/sec 之流率的旋轉器試驗之後於鋼試片上的腐蝕水準之照片；

圖 2 含有顯示以 3ft/sec 及 5ft/sec 之流率於殺生物劑存在下進行的旋轉器試驗之後於鋼試片上的腐蝕水準之照片；

圖 3 含有顯示以 3ft/sec 之流率的旋轉器試驗之後於鋼試片上的腐蝕水準之照片；以及

圖 4 含有顯示於旋轉器試驗之後於鍍鋅試片上的白鏽水準之照片。

【實施方式】

【0025】進行數個實驗室試驗以測試根據本發明之各種不同組成物的有效性。根據本發明之組成物係使用旋轉器試驗評估，以模擬水系統中於金屬組件上的流動水。各

旋轉器試驗設置包含具有四個金屬試片(使用軟鋼試片(C1010)及銅試片(CDA 11))之不鏽鋼水容器，於各容器中該等金屬試片係從旋轉軸懸垂之支架懸吊於該水中。該軸以147轉/分鐘旋轉不鏽鋼容器中之水中的試片，這表示流率為3至5 ft/s，其取決於試片距該旋轉軸之中心的距離。用於各旋轉器試驗之初始體積的水的特性為通常在水系統中發現之腐蝕性、低硬度水。所使用之水具有下表1所顯示的特性。

【0026】

表1 旋轉器試驗實驗中所使用之低硬度、腐蝕性水

特性	值	單位
pH	8 to 8.5	
傳導性	220	cP
Ca 硬度	30	ppm, (以CaCO ₃ 計)
Mg 硬度	10	ppm, (以CaCO ₃ 計)
氯化物，總數	25	ppm Cl
M 鹼度	30	ppm, (以CaCO ₃ 計)
硫酸鹽，總數	28	ppm, 以SO ₄ 計

【0027】 於各旋轉器試驗期間，該水係經曝氣並維持於120F之固定溫度及固定體積(當水位降至低於感測器水準時自動添加去離子水來補償任何蒸發)。標準試驗期間為48小時。

【0028】 使用該旋轉器試驗設置，比較無任何添加之鋅或錫的根據本發明較佳實施態樣之組成物(包括AAP、HPA、及另一磷酸-HEDP之實施例編號1至3)(如表2所示)與僅使用鋅之組成物(比較例4)、僅使用錫之組成物(比較

例 5)、僅使用 AAP 之組成物(比較例 6)、僅使用 HPA 之組成物(比較例 7)、HPA 與錫組合之組成物(比較例 8)、及 AAP 與錫組合之組成物(比較例 9)(均如表 3 所示)作為主要抑制劑。各種處理之 ppm 濃度為添加至旋轉器試驗容器中之定量水中時的濃度。比較具有鋅或錫之組成物與不具鋅或錫之組成物。鋅通常用作具有高度腐蝕性水(低 LSI)之水系統中的腐蝕抑制劑。然而，因毒性問題而不希望使用彼，且其使用在許多地點面臨管制。錫已經推展並獲得專利作為鋅之無毒替代品，但其較昂貴。除了表 2 及 3 中所列之主要腐蝕抑制劑組分以外，全部試驗均於存在 4 ppm 活性 AA/AMPS 共聚物及 4 ppm 活性 TTA 之下進行。該等成分係添加至各旋轉器試驗設置之水中以提供該等濃度水準。於不同抑制劑存在之旋轉器試驗之後的軟鋼試片之腐蝕及孔蝕水準係表示於圖 1。

【0029】

表 2 根據本發明之腐蝕抑制劑組成物

抑制劑	單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3
AAP (以胺基酸為主之聚合物—諸如含有約40%鹽之市售水溶液)	ppm 活性 *	7.5	5.2	5.2
HPA (羥基膦醯基乙酸)	ppm 活性	2.5	5.0	5.0
HEDP	ppm 活性	3	3	3
MEA	ppm	0.25	1.0	
Zn (鋅)	ppm 活性	N/A	N/A	N/A
Sn (錫)	ppm 活性	N/A	N/a	N/A

* ppm活性係指活性原材料之量，與係指以mg/L之原材料重量計的ppm相反。例如，HPA為市售50%水溶液，因此添加10 ppm原材料將提供5 ppm活性HPA。

【 0030 】

表 3 腐蝕抑制劑組成物-比較例

抑制劑	單位	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
AAP	ppm 活性			15			7.5
HPA	ppm 活性				5	5	
HEDP	ppm 活性	3	3	3	3	3	3
MEA	ppm						
Zn	ppm 活性	1					
Sn	ppm 活性		1			1	0.5

【0031】旋轉器試驗係用各組成物以等於約3ft/sec之流率以及以等於約5ft/sec之流率進行。亦進行無任何處理之控制組試驗以供比較。圖1顯示使用控制組及實施例組成物編號1至9之各旋轉器試驗之後的代表軟鋼試片之照片。試片上之腐蝕及孔蝕數量係顯示於照片中。可看出，控制組試片顯示廣泛的腐蝕(照片上之深區區域)。使用根據本發明較佳實施態樣之組成物(實施例編號2至3)之試片，顯示少許(若有任何腐蝕或孔蝕的話)腐蝕或孔蝕(照片上非常少數的深色區域)。使用含有根據本發明較佳實施態樣之全部三種組分以供腐蝕抑制但只含有2.5 ppm HPA(低於至少3 ppm之更佳量)的實施例編號1之試片顯示比控制組及比較例(比較例編號4至9)改善的結果，但顯示比使用5 ppm之HPA的實施例編號2至3略高的腐蝕。使用比較例(比較例編號4至9)之試片明顯優於控制組，但確實顯示大於使用實施例編號1至3之腐蝕及孔蝕跡象。根據該等結果，看來AAP、HPA、及另一膦酸(該等實例中為HEDP)之組合協同地相互作用以提供經改良之腐蝕控制，而不需要使用鋅、錫或其他受管制金屬。

【0032】一些先前技術水處理腐蝕抑制組成物於同一系統中使用氧化性殺生物劑以防止生物生長時未提供有效保護。最廣泛使用之氧化性殺生物劑為氯及經安定溴。在經安定溴殺生物劑組成物(市售之Chem-Aqua 42171)存在下使用實施例組成物編號2及3並與比較例組成物編號4(只有鋅)及7(只有HPA)比較而進行額外的旋轉器腐蝕試驗。

因實施例組成物4及7於比較例之旋轉器試驗中顯示最佳結果，故選擇實施例組成物4及7。比較例編號4及7二者於低LSI水中均表現得相當好，但如下文討論，當添加殺生物劑時明顯惡化。再者，比較例編號4以鋅為主，因毒性顧慮之故，其不受歡迎。如先前試驗，該等試驗係於4 ppm活性AA/AMPS共聚物及4 ppm活性TTA存在下進行。各旋轉器試驗開始時(於添加腐蝕抑制組成物且試驗開始之後)添加40 ppm殺生物劑之瞬間劑量(slug dose)以產生約1 ppm FHR(游離鹵素殘留物)。

【0033】圖2顯示於殺生物劑存在下使用實施例組成物之各旋轉器試驗之後的代表性軟鋼試片之照片。可看出，使用根據本發明較佳實施態樣之組成物(實施例編號2至3)的試片顯示少許(若有任何腐蝕或孔蝕的話)腐蝕或孔蝕，表示根據本發明之較佳組成物的功能不受殺生物劑負面影響。使用比較例(比較例編號4及7)之試片顯示比使用實施例編號2至3實質上更嚴重之腐蝕。注意到比較例編號7係使用HPA及HEDP，無任何AAP，其在無殺生物劑的情況下顯示良好結果，但於添加殺生物劑時發生明顯更嚴重的腐蝕。具有AAP及HEDP而無任何HPA之對照組成物(比較例編號6)在無殺生物劑的情況下表現很差(圖1上)，因預期結果會比圖1中更差，故其未用殺生物劑進行試驗。根據該等結果，顯示AAP、HPA、及另一膦酸之組合一起協同地相互作用，以即使於存在殺生物劑時亦提供經改良腐蝕控制以及顯示優於單獨使用HPA之經改良結果。

【0034】軟鋼試片之腐蝕速率係從試片之重量損失測量及計算。無添加殺生物劑及添加殺生物劑二者之旋轉器試驗的結果係彙總於表4。關於腐蝕模式之資訊，特別是存在孔蝕(其於許多應用中相當重要，以及已知一些腐蝕抑制劑(包括單獨使用之HPA)為不良的抗孔蝕保護劑)亦包括於表4。最佳的，即使於存在殺生物劑的情況下，根據本發明實施態樣之腐蝕抑制劑組成物獲致就腐蝕而言為3MPY或更低之腐蝕速率。

【0035】

表 4 形成旋轉器試驗實驗之腐蝕速率

軟鋼試片腐蝕速率，MPY [密耳/年]						
試驗	低硬度水			低硬度水+殺生物劑		
	3ft/sec	5ft/sec	腐蝕孔蝕 尺度	3ft/sec	5ft/sec	孔蝕
控制組	370	243	N/A			
實施例 1	2.7	2.5	無			
實施例 2	2.9	2.4	無	2.2	2.0	無
實施例 3	2.5	2.5	無	2.7	2.4	無
比較例 4	2.7	2.7	有限	8.0	11	嚴重孔蝕
比較例 5	4.0	4.6	孔蝕			
比較例 6	13.6	8.2	嚴重孔蝕			
比較例 7	2.6	3.2	有限	6.4	5.7	嚴重孔蝕
比較例 8	3.9	5.2	孔蝕			
比較例 9	3.8	3.2	嚴重孔蝕			

孔蝕尺度說明：

無=未觀察到孔蝕

有限=每個試片有少許(1至5個)小孔，通常非常淺

孔蝕=試片上有明顯數量的孔(5至50個)

嚴重孔蝕=大量孔(>50個)，通常較深及較大

【0036】根據本發明較佳實施態樣之組成物含有來自 HPA 及來自該等實施例中所使用的其他膦酸 (HEDP) 之有機磷酸鹽。於殺生物劑存在下，有機磷酸鹽經常回復成正磷酸鹽，其於防止腐蝕或水垢方面不太良好，以及亦會造成形成磷酸鈣水垢的問題。當使用 AAP、HPA、及 HEDP(或

另一膦酸)之組合作為根據本發明較佳實施態樣的腐蝕抑制劑時，實驗上未偵測到有機磷酸鹽回復成正磷酸鹽。於混合組成物時，以及於48小時之後再次測試來自組成物實施例編號2及3以及比較例編號7之樣本中正磷酸鹽的存在。結果列於下表5。使用AAP、HPA、及HEDP(以及如上述含有AA/AMPS及TTA)之實施例編號2及3顯示在48小時期間內正磷酸鹽增加非常少，但含有HPA及HEDP(以及如上述含有AA/AMPS及TTA)但無AAP之比較例編號7顯示大幅增加。

【0037】

表5 於旋轉器腐蝕試驗期間於殺生物劑存在下之低硬度試驗水中的正磷酸鹽含量

試驗	正磷酸鹽	
	初始	48小時(試驗結束)
實施例 2	0.4	0.5
實施例 3	0.2	0.4
比較例 7	0.3	1.6

【0038】 根據另一個較佳實施態樣，如表6所列之水處理組成物(其與前文測試之實施例2相同)於廣範圍之LSI值(-2.5至>3)中及於殺生物劑存在下於水系統中有效抑制腐蝕及水垢。

【0039】

表 6

組分	重量 %	組成物中之活性%*
聚天冬胺酸鈉(AAP)	13.0	5.2%，以AAP計
羥基膦醯基乙酸(HPA)	10.0	5.0%，以HPA計
1-羥亞乙基1,1-二膦酸(HEDP) 或2-膦醯基丁烷-1,2,4,三甲酸(PBTC)	5.25-6.4	1.2-3.0%， 以PO ₄ 計
單乙醇胺(MEA)(隨意的)	1.0	0.99%
丙烯酸及磺化單體之共聚物(AA/AMPS)	8.78	3.9%， 以AA/AMPS計
甲苯基三唑 (TTA)	9.40	4.0%，以TTA計
1,3,6,8-萘四磺酸四鈉鹽(PTSA)	1.00	1%，以PTSA計
NaOH或KOH	15.00- 16.25	N/A
去離子水	35.17- 36.57	N/A

* 活性%係指活性重量百分比。重量%為原材料之重量百分比。大部分原材料為水溶液且只含特定量之實際化學組分的固體。活性之數量(活性%)係根據原材料重量百分比以及由供應商所提供之資訊的溶液中之化學品數量計算。例如，AAP之市售來源可為AAP於水中之40%溶液，因此若使用13%之該產品，配方中AAP的活性數量等於 $0.13 \times 0.40 \times 100\% = 5.2\%$ 之AAP(活性)

【0040】較佳亦將NaOH及/或KOH添加至根據本發明一實施態樣之組成物。該等成分通常添加至水處理調配物以中和酸及使最終組成物的pH達到所希望水準。大部分該組成物將具有pH>8，一些具有pH>12。於使用TTA之組成物(如採用根據本發明組成物之較佳實施態樣)中，希望該組成物具有較高pH(>11)以確保TTA之溶解度，TTA於較低pH下的溶解度非常差。

【0041】進行於低LSI水中之額外旋轉器試驗以測試各種濃度之根據本發明較佳實施態樣用於抑制腐蝕的處理組成物之有效性。將上述相同旋轉器試驗參數及低LSI水(表1)用於該等測試。於添加至旋轉器試驗水時該等成分之濃度以及該等試驗之結果係於下文示於表7。圖3顯示於試驗完成後每一組成物之測試試片(以3 ft/sec之流率測試)的照片。

【0042】

表 7 — 額外的旋轉器試驗組成物及結果

抑制劑	單位	比較例 10	實施例 11	實施例 12	比較例 13	實施例 14	比較例 15	實施例 16	比較例 17
AAP	ppm 活性	2.6	5.2	7.8	5.0	10	10	5.0	5.0
HPA	ppm 活性	2.5	5.0	7.5	2.5	5	2.5	5.0	5.0
AAP:HPA 比率		51:49	51:49	51:49	67:33	67:33	80:20	51:49	51:49
HEDP	ppm 活性	1.6 (1.5 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)	4.7 (4.4 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)		
PBTC	ppm 活性							2.6 (0.95 ppm PO ₄)	
MEA	ppm				0.5	1	0.5		
TTA	ppm TTA	4	4	4	4	4	4	4	4
AA/AMPS 共聚物	ppm 活性	4	4	4	4	4	4	4	4
來自旋轉器試驗(低LSI水)，軟鋼(C1010)試片以3ft/sec流率之腐蝕結果									
腐蝕速率*	MPY (密耳/年)	5.2	2.3	1.5	3.1	2.2	3.5	2.1	3.3
孔蝕		孔蝕	無	無	無	無	無	無	無

* 來自同一旋轉器試驗槽於3 ft/sec下的兩個試片之平均值

【0043】比較例 10、13、及 15 使用 AAP、HPA、及 HEDP 但數量少於較佳濃度。該等實例顯示於低抑制劑含量時腐蝕增加(以及比較例 10 顯示中度孔蝕)。根據本發明較佳實施態樣之實施例編號 11 至 12、14、及 16 在不同隨意的組分及變化濃度以及 AAP 對 HPA 之比顯示良好性能(低腐蝕速率及無孔蝕)。該等實例亦顯示從 HEDP 改成 PBTC(實施例 16)以及二次螯合物減少不影響根據本發明較佳實施

態樣之組成物的腐蝕抑制性能。實施例編號17使用AAP及HPA而無第二磷酸，與'023專利中所述之組成物相似。其顯示於低LSI水中控制腐蝕有改良結果，但不如根據本發明較佳實施態樣之實施例般良好。

【0044】進行額外的旋轉器試驗以比較如'023專利中所揭示使用AAP及PBTC之組成物與根據本發明較佳實施態樣之組成物。試驗設置係與上述相同，使用低LSI水、軟鋼(C1010)試片、及3 ft/sec流率。結果係示於下表8。

【0045】

表8—比較使用一種磷酸之組成物與使用兩種磷酸之組成物

抑制劑	單位	比較例 18 80:20 PBTC/AAP	比較例 19 40:60 PBTC/AAP	實施例 20	實施例 21	實施例12 (與表7相同)
PBTC	ppm 活性	16	8	4.8	8	
HEDP	ppm 活性					4.7
AAP	ppm 活性	4	12	7.8	4	7.8
HPA	ppm 活性			7.5	8	7.5
TTA	ppm TTA	4	4	4	4	4
AA/AMPS 共聚物	ppm 活性	4	4	4	4	4
腐蝕速率*	MPY (密耳/年)	3.1	3.1	1.9	1.7	1.5
孔蝕		無	無	無	無	無

* 來自同一槽於3 ft/sec下的兩個試片之平均值

【0046】可看出，採用AAP、HPA、及第二磷酸(HEDP或PBTC)之根據本發明較佳實施態樣之實例(實施例

編號 20、21、及 12)顯示的腐蝕抑制結果遠優於僅使用 AAP 及 PBTC(無任何 HPA)之比較例。亦注意到，即使使用 20 ppm 總抑制劑(AAP 及 PBTC)，比較例編號 18 至 19 亦造成大於 3 MPY 之腐蝕速率，其高於使用實質上較少總抑制劑之根據本發明較佳組成物可獲致的腐蝕速率，諸如實施例編號 11，其僅使用 13.5 ppm 總抑制劑(AAP、HPA、HEDP)，腐蝕速率為 2.3 MPY，以及實施例編號 16，其僅使用 12.6 ppm 總抑制劑(AAP、HPA、PBTC)，腐蝕速率為 2.1 MPY。另外，比較例編號 18 至 19 之腐蝕速率與比較例編號 13 及 15 中之腐蝕速率相當，比較例編號 13 及 15 使用 AAP、HPA、及第二膦酸，但獲致比較例編號 18 至 19 中之結果所需的抑制劑總量(總共 20 ppm)遠高於編號 13 及 15 中所需的抑制劑總量(分別為總共 10.76 及 15.76 ppm)。該等實驗的結果顯示添加第二膦酸組合上 AAP 及 HPA 會提供即使使用較少總抑制劑以及即使存在殺生物劑時亦改善腐蝕抑制之出乎意料的協同效果。

【0047】本領域具有通常知識者將瞭解在本發明範疇內，其他適用或等效化學化合物以及其他處理化合物(包括其他腐蝕抑制劑)可取代上述成分之任一者或添加至上列成分之任一者。根據本發明實施態樣之組成物於廣範圍 LSI 值(包括 $LSI < 0$)內有效抑制水系統中之金屬組件上的腐蝕，且不需要使用受管制有毒金屬。該等組成物也於在水系統中通常發現的較高 pH 值(7 至 9)下有效，諸如冷卻塔及鍋爐，然而一些先前技術抑制劑於此種 pH 水準時無效或其

有效性降低(例如聚天冬胺酸/二價錫鹽處理只於pH 5至7有效)。該等根據本發明之組成物亦防止有機磷酸鹽回復成正磷酸鹽以在殺生物劑存在下維持有效性。

【0048】進行使用電化學方法之其他實驗以測試根據本發明之組成物的白鏽防止。下表9中之結果顯示組合HPA及AAP(無另一磷酸)相較於使用每一個別組分(單獨HPA及單獨AAP)於減少白鏽形成之協同效果。使用鋅電極於0.1 M碳酸鈉溶液中進行循環伏安法試驗。氧化之量度為在觀察到之氧化曲線峰下方的區域；該區域愈低則發生愈少氧化，意指較低腐蝕速率。結果係具有標準差之6至10個實驗的平均值。

【0049】

表9

抑制劑	濃度 [ppm活性]	氧化之量度 [庫侖 *10 ⁻³]
AAP	50	1.2 ± 0.2
HPA	50	1.0 ± 0.1
AAP/HPA (1:1 比)	25 : 25	0.8 ± 0.1

【0050】於不鏽鋼容器中於已知在鍍鋅表面上形成白鏽之高鹼度水中進行額外的旋轉器腐蝕試驗，以測試根據本發明較佳實施態樣之組成物對於防止白鏽形成的有效性。該等試驗中之水化學、高鹼度合成水的特性係於下表10中詳細列出。將四個尺寸為1.0x4.0x0.02in之熱浸鍍鋅鋼試片(HDG G70)安裝於各容器中於從旋轉軸懸垂之支架上，該旋轉軸係以147轉/分鐘，這表示流率為3至5 ft/s，

此係視試片距旋轉軸中心之距離而定。在試驗期間該水係經曝氣並維持於 120F 之固定溫度及固定體積(當水位降至低於感測器水準時自動添加 DI 水來補償任何蒸發)。標準試驗期間為 48 小時。在兩個比較例及三個根據本發明較佳組成物之實施例中所使用的活性成分以及腐蝕速率一起列於表 11。

【 0051 】

表 10 - 用於白鏽防止之旋轉器試驗實驗中所使用的高鹼度/無硬度水

特性	值	單位
pH	8.7-8.9	
傳導性	2300	cP
Ca 硬度	0	ppm, (以 CaCO ₃ 計)
Mg 硬度	0	ppm, (以 CaCO ₃ 計)
氯化物, 總數	250	ppm Cl
M 鹼度	200	ppm, (以 CaCO ₃ 計)
硫酸鹽, 總數	500	ppm, 以 SO ₄ 計

【 0052 】

表 11 - 活性成分組成及鍍鋅試片腐蝕速率

抑制劑	單位	比較例22 - 無抑制劑	比較例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26
AAP	ppm 活性	-	-	15	7.5	15
HPA	ppm 活性	-	7.5	7.5	2.5	-
HEDP	ppm 活性	-	3.26 (3 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)	3.26 (3 ppm PO ₄)
TTA	ppm TTA	-	4	4	4	4
AA/AMPS 共聚物	ppm 活性	-	4	4	4	4
腐蝕結果 - 鍍鋅試片 (HDG G70)						
腐蝕速率*	MPY (密耳/年)	53.7	24.3	9.9	14.0	10.7

* 來自同一槽之4個試片的平均值(兩個於3 ft/sec以及兩個於5 ft/sec之流率)

【0053】為了使用重量損失法計算腐蝕速率，根據標準製程將來自該等試驗之鍍鋅試片浸入濃乙酸銨中並予以沖洗來清潔該等試片。圖4顯示使用表12中所述之組成物進行旋轉器試驗之後的鍍鋅試片在清潔之前與清潔之後二者情況的照片。於清潔之前該等試片上的可見白色沉積物為白鏽。於清潔之後該等試片上可見到因腐蝕所致之鍍鋅層損壞，顯示為深色斑點。空白(比較例22-無處理)試片完全覆蓋白色沉積物，且於清潔之後大部分鍍鋅層係以可見的軟鋼腐蝕被移除。經HPA及HEDP而無以胺基酸為基礎之聚合物處理的試片(比較例23)顯示大量白鏽形成，但比

起控制組(比較例22)仍然大幅改善。明顯較佳結果係採用實施例24至26中之組成物獲得。採用使用AAP、大於3 ppm之HPA及第二膦酸(HEDP)的實施例24獲致最佳結果。雖然使用HPA於抑制軟鋼腐蝕相當重要，但使用其於白鏽處理是隨意的。從實施例26可看出，使用AAP及HEDP而無HPA的結果幾乎與三者組合一樣良好。因此，根據本發明用於處理白鏽之較佳組成物包含2至15%之以胺基酸為基礎之聚合物、0至10%之HPA、及0至10%之第二膦酸。較佳的，根據本發明之處理組成物中活性的以胺基酸為基礎之聚合物數量為至少3 ppm，更佳為3 ppm至50 ppm，及最佳為5 ppm至30 ppm，全為添加至正處理之水系統中之一定量水之濃度。更佳的，AAP係與至少3 ppm，更佳為3 ppm至50 ppm，及最佳為約3 ppm至20 ppm之量的HPA及/或至少2 ppm，更佳為2 ppm至20 ppm，及最佳為約2 ppm至10 ppm之量的另一膦酸合併使用。

【0054】 根據本發明為了處理白鏽，較佳係以前文指示之重量範圍，使用羥基膦醯基乙酸與以胺基酸為基礎之聚合物二者，及更佳係與第二膦酸併用，但亦已發現使用以胺基酸為基礎之聚合物或羥基膦醯基乙酸而無該其他者係於抑制白鏽時是有利的。

【0055】 亦進行使用根據本發明較佳實施態樣之組成物的先導冷卻塔水垢試驗以測試抑制高LSI水($LSI > 1$)中的水垢形成能力。該冷卻塔水垢試驗的目的係測定該塔可操作而無水垢的循環次數以及於隨著循環次數增加具有形成

水垢特性之典型水中的處理之LSI極限。冷卻塔先導試驗使用四個熱傳表面棒以及於800瓦操作之DATS(沉積物累積測試系統)。濃縮倍數(COC)的數目係計算為冷卻塔水中之任何離子的濃度對補充(起始)水中之同種離子的濃度之比。傳導率亦可用以計算COC。希望於儘可能高之COC下操作以減少用水量。通常，藉由測量水傳導率，當傳導率提高超過設定極限時使該系統排水且添加更多補充水而使冷卻塔中之COC維持在某水準。冷卻塔先導試驗中所使用之水的初始體積為冷卻塔水系統中常用之具有100 ppm鹼度(以CaCO₃計)及100 ppm鈣硬度(以CaCO₃計)的高LSI水之特性。所使用之水具有下表12所顯示的特性。

【0056】

表 12 先導冷卻塔水垢試驗中所使用之高LSI水

特性	值	單位
pH	8	
傳導性	450-520	μS
Ca 硬度	100	ppm, (以CaCO ₃ 計)
Mg 硬度	30	ppm, (以CaCO ₃ 計)
氯化物，總數	71	ppm Cl
總鹼度	100	ppm, (以CaCO ₃ 計)
總硬度	130	ppm, (以CaCO ₃ 計)
硫酸鹽，總數	30	ppm, 以SO ₄ 計
於60°C之LSI	1.1	

【0057】 水垢顯示在當HTR(熱傳阻力)突然提高至高於穩定水準且超過 $12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C m}^2/\text{W}$ 及 / 或加熱器乾淨 % 降至低於 97%(從熱傳係數結垢(UF)及乾淨(UC)值測定，其中 $UF=1/\text{HTR}$ 形成水垢 + UC，而乾淨度 % = $UF/UC \times 100$) 的時

間點。LSI極限(於將會形成水垢時的LSI測量)亦可藉由監測水化學之變化、水濁度及目視觀察水垢形成來測定。基於HTR及水化學數據，發現根據表6之組成物在100 ppm濃度(當添加至先導冷卻塔系統中之水時)使冷卻塔之操作極限提高至6 COC及3.2之LSI。先導冷卻塔於開始形成水垢之前係操作7天。試驗係以高形成水垢性水、LSI約1開始，並循環至6 COC，其於水垢開始形成之前LSI提高至3.2。

【0058】為了進行比較，典型先前技術水垢處理，諸如同樣為100 ppm濃度之Chem-Aqua 31155(其含有PBTC、甲苯基三唑鈉、聚丙烯酸鈉、聚順丁烯二酸(鈉鹽)及氫氧化鈉)允許冷卻塔操作僅為3 COC(為於僅2.6之LSI極限)。即使Chem-Aqua 31155之處理濃度加倍(200 ppm)，冷卻塔中之COC僅能提高至3.4，LSI極限為2.85，其遠低於使用本發明組成物之較佳實施態樣所獲致的COC提高及LSI極限。在使用50 ppm(當添加至先導冷卻塔系統中之水時)前面先導冷卻塔水垢試驗中所使用之相同處理組成物的其他實驗中，於水垢開始形成之前該系統達到4.3 COC且LSI為2.84。該等結果進一步表示該三組分配方在水垢防止方面遠優於先前技術之含有PBTC的配方，即使是當該等先前技術配方係以2至4倍濃度使用時亦然。藉由根據本發明之處理組成物，相較於先前技術處理，水系統(諸如冷卻塔)中之水可於開始形成水垢之前循環/再循環更多次。因排放較少及添加至該水系統之補充水較少之故，此大量節省

用水。

【0059】 根據防止金屬組件腐蝕及/或鍍鋅鋼組件上之白鏽及/或水系統中形成礦物水垢之一種較佳方法，將如上述根據本發明之處理組成物以有效進料速率添加至該水系統。就組合上述 AAP、HPA、及另一膦酸之一或多者的組成物而言，用於腐蝕及白鏽抑制之較佳方法包含，視經處理之水化學及該處理組成物中之隨意的組分之數量而定，以 20 ppm 至 600 ppm，或更佳為 100 至 300 ppm 之處理組成物的有效進料速率將該組成物進料至水中。較佳的，將充足量之處理組成物添加至該水系統以提供有效活性量之這三種處理組分之一或多者(取決於是要處理白鏽或是要處理腐蝕與白鏽二者)：至少 3 ppm AAP、至少 3 ppm HPA、及至少 2 ppm 之另一膦酸，各為添加至正處理之水系統中的該定量水之濃度。更佳的，當添加至該水系統中之水時，處理組成物係以充足量添加以提供有效活性量之該等組分之一或多者：介於 3 ppm 至 50 ppm AAP、介於 3 ppm 至 50 ppm HPA、及介於 2 ppm 至 20 ppm 之另一膦酸。最佳的，當添加至該水系統中之水時，該等有效活性量為 5 ppm 至 30 ppm AAP、3 ppm 至 20 ppm HPA、及 2 ppm 至 10 ppm 其他膦酸。就處理白鏽而言，隨意地使用 HPA，因此根據本發明較佳方法中所使用之處理組成物可包含 AAP 而無任何 HPA，且添加量足以提供正處理之水系統中的相同 AAP 濃度範圍。

【0060】 就組合上述 AAP、HPA、及另一膦酸之一或

多者的組成物而言，用於水垢抑制之較佳方法包含，視經處理之水化學及該處理組成物中之隨意的組分之數量而定，以20 ppm至600 ppm，或更佳為50至300 ppm之處理組成物的有效進料速率將該組成物進料至水中。較佳的，將充足量之處理組成物添加至該水系統以提供有效活性量之這三種處理組分之一或多者：至少2 ppm AAP、至少2 ppm HPA、及至少1.5 ppm之另一磷酸，各為添加至正處理之水系統中的該定量水之濃度。更佳的，處理組成物係以充足量添加以提供有效活性量之這三種處理組分：2 ppm至50 ppm AAP、2 ppm至50 ppm HPA、及1.5 ppm至20 ppm之另一磷酸，各為添加至正處理之水系統中的該定量水之濃度。最佳的，當添加至該水系統中之水時，處理組成物係以充足量添加以提供有效活性量之這三種組分：介於3 ppm至30 ppm AAP、介於2 ppm至20 ppm HPA、及介於1.5 ppm至10 ppm之另一磷酸。

【0061】 根據另一較佳實施態樣，添加至水系統之組成物(用於處理腐蝕、白鏽及/或水垢)包含螢光示蹤劑，因此可測量及監測於該水系統中之組成物含量。根據示蹤劑測量，視需要添加額外的處理組成物至該水系統以維持該水系統中有效處理量。

【0062】 本文所述之實例試驗中之各種處理的全部 ppm 濃度係添加至旋轉器試驗中之水時的濃度，以與當添加至正在處理之水系統中的水時之濃度相關。除非明確排除，否則如本領域具有通常知識者所理解，本文及申請專

利範圍中所有提及的酸包括該酸的水溶性鹽。本領域具有通常知識者於閱讀本說明書(包括本文所含之實例)時亦將理解可在本發明範疇內對該組成物之較佳實施態樣以及使用該組成物以處理水之方法作修改及變化，且希望本文所揭示之本發明範疇僅由發明人合法授權之附錄申請專利範圍的最廣泛解釋限定。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種處理水系統以在水LSI值為-2.5至3之範圍內抑制腐蝕之方法，該方法包含將一用量之以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、羥基膦醯基乙酸(hydroxyphosphonoacetic acid)或其水溶性鹽、及第二膦酸或其水溶性鹽添加至該水系統中的水裡之添加步驟；

其中該添加步驟提供活性濃度為3 ppm至50 ppm之該以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、活性濃度為3 ppm至50 ppm之該羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽、及活性濃度為2 ppm至20 ppm之該第二膦酸或其水溶性鹽以抑制腐蝕，且

其中並無鋅或鉬或含鋅或鉬之化合物被添加到該水系統中的水裡，且

下述者中之一者：(1)其中該水系統為冷卻系統或(2)其中該水系統為鍋爐系統且並無丙烯酸-丙烯酸甲酯-馬來酸酐共聚物被添加到該鍋爐系統中的水裡。

【第2項】

一種處理水系統以在水LSI值為-2.5至3之範圍內抑制水垢之方法，該方法包含將一用量之以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、羥基膦醯基乙酸(hydroxyphosphonoacetic acid)或其水溶性鹽、及第二膦酸或其水溶性鹽添加至該水系統中的水裡之添加步驟；

其中該添加步驟提供活性濃度為2 ppm至50 ppm之該

以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、活性濃度為 2 ppm 至 50 ppm 之該羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽、及活性濃度為 1.5 ppm 至 20 ppm 之該第二膦酸或其水溶性鹽於該水系統中之該體積量的水以抑制水垢，且

其中並無鋅或鉬或含鋅或鉬之化合物被添加到該水系統中的水裡，且

下述者中之一者：(1)其中該水系統為冷卻系統或(2)其中該水系統為鍋爐系統且並無丙烯酸-丙烯酸甲酯-馬來酸酐共聚物被添加到該鍋爐系統中的水裡。

【第3項】

如申請專利範圍第2項之方法，其中該第二膦酸為 HEDP、PBTC、或兩者，且在該添加步驟之前水之 LSI 為大於 0.2 至 3.0，該方法進一步包含於該添加步驟之後使水的 LSI 相較於無水垢形成之該添加步驟之前的 LSI 提高。

【第4項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加步驟提供活性濃度為 5 ppm 至 30 ppm 之該以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、活性濃度為 3 ppm 至 20 ppm 之該羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽、及活性濃度為 2 ppm 至 10 ppm 之該第二膦酸或其水溶性鹽以抑制腐蝕。

【第5項】

如申請專利範圍第2項之方法，其中該添加步驟提供活性濃度為 3 ppm 至 30 ppm 之該以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、活性濃度為 2 ppm 至 20 ppm 之該羥基膦醯基

乙酸或其水溶性鹽、及活性濃度為 1.5 ppm 至 10 ppm 之該膦醯基羧酸(phosphonocarboxylic acid)或其水溶性鹽於該水系統中之該體積量的水以抑制水垢。

【第 6 項】

如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該添加步驟在該水系統中提供合併活性濃度為至少 6.5 ppm 之該以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、該羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽、及該第二膦酸或其水溶性鹽。

【第 7 項】

如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中該以胺基酸為基礎之聚合物為聚天冬胺酸。

【第 8 項】

如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中於添加至該水系統之前將該以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、及羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽、及第二膦酸或其水溶性鹽、及示蹤劑組合成處理組成物，且其中該方法進一步包含：

基於該示蹤劑之測量，定期測量該水系統中的處理組成物之量。

【第 9 項】

如申請專利範圍第 8 項之方法，其進一步包含視需要添加另外的處理組成物以維持該以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽的濃度以及該羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽的濃度在所述範圍內，其中此等濃度係於添加至該水系統

中之一體積量水中時的濃度。

【第 10 項】

如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二膦酸為 HEDP。

【第 11 項】

如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中該水系統中之水含有殺生物劑。

【第 12 項】

如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中該水系統中之水的 pH 大於 7。

【第 13 項】

如申請專利範圍第 2 項及第 4 至 6 項中任一項之方法，其中在該添加步驟之前之 LSI 值為 0.2 至 3.0，該方法進一步包含於該添加步驟之後使水的 LSI 相較於無水垢形成之該添加步驟之前的 LSI 提高。

【第 14 項】

如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該第二膦酸為 HEDP 且該以胺基酸為基礎之聚合物為聚天冬胺酸或其水溶性鹽。

【第 15 項】

如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中未在該水系統中的水裡添加錫。

【第 16 項】

如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中該水

系統為再循環水系統。

【第 17 項】

如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該添加步驟提供活性濃度為 2.6 ppm 至 5.2 ppm 之該以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、活性濃度為 2.5 ppm 至 50 ppm 之羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽、及活性濃度為 3.2 ppm 至 8.5 ppm 之該第二膦酸或其水溶性鹽；

其中該第二膦酸為 PBTC 或其水溶性鹽或 HEDP 或其水溶性鹽；並且

以下至少一者：(1) 在該添加步驟之後的 LSI 值相較於無任何水垢形成之該添加步驟之前的 LSI 值提高至少 1 或 (2) 該水系統為再循環水系統且在無任何水垢形成之該添加步驟之後濃縮倍數(cycles of concentration)提高到大於 4。

【第 18 項】

如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中該下述者中之一者為 (1)，並且該冷卻系統為冷卻塔。

【第 19 項】

如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、該羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽、及該第二膦酸或其水溶性鹽的總活性濃度為 8.0 ppm 至 18.7 ppm 於該水系統中之該體積量水中以抑制腐蝕；且

其中該第二膦酸為 PBTC。

【第 20 項】

如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該以胺基酸為基

礎之聚合物或其水溶性鹽、該羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽、及該第二磷酸或其水溶性鹽的總活性濃度為5.5 ppm至18.7 ppm於該水系統中之該體積量水中以抑制水垢；且

其中該第二磷酸為PBTC。

【第21項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中該以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、該羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽、及該第二磷酸或其水溶性鹽的總活性濃度為8.0 ppm至13.6 ppm於該水系統中之該體積量水中以抑制腐蝕；且

其中該第二磷酸為HEDP。

【第22項】

如申請專利範圍第2項之方法，其中該以胺基酸為基礎之聚合物或其水溶性鹽、該羥基膦醯基乙酸或其水溶性鹽、及該第二磷酸或其水溶性鹽的總活性濃度為5.5 ppm至13.6 ppm於該水系統中之該體積量水中以抑制水垢；且

其中該第二磷酸為HEDP。

【第23項】

如申請專利範圍第1至6項中任一項之方法，其中該下述者中之一者為(2)。

【第24項】

如申請專利範圍第14項之方法，其中該水系統中的水含有殺生物劑。

【第25項】

如申請專利範圍第10項之方法，其中該水系統中的水

含有殺生物劑。

【發明圖式】









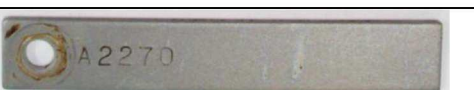
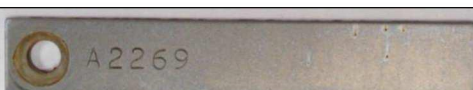

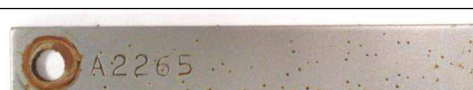



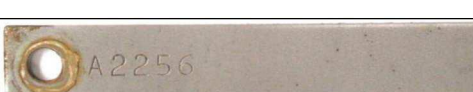




試驗	碳鋼試片	
	流率 = 3ft/sec	流率 = 5ft/sec
控制組 (無處理)		
實施例 1		
實施例 2		
實施例 3		
比較例 4		
比較例 5		
比較例 6		
比較例 7		
比較例 8		
比較例 9		

圖 1








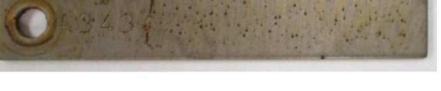
試驗	碳鋼試片	
	流率 = 3ft/sec	流率 = 5ft/sec
實施例 2		
實施例 3		
比較例 4		
比較例 7		

圖 2


比較例 10	實施例 11	實施例 12	比較例 13	實施例 14	比較例 15	實施例 16	比較例 17
							

圖 3

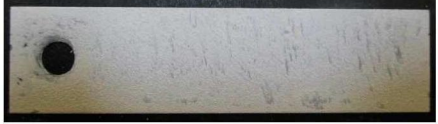






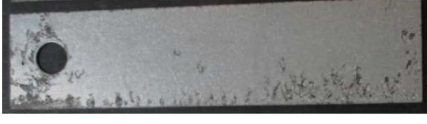


	鍍鋅試片	
試驗	清潔之前	清潔之後
比較例 22 無抑制劑		
比較例 23		
實施例 24		
實施例 25		
實施例 26		

圖 4