



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGKNINGSSKRIFT 67091

- C (45) Patentti myönnetty 10 01 1985
Patent meddelat
- (51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 11 D 7/36, C 07 F 9/38
- (86) Kv. hakemus - Int. ansökan
- (21) Patentihakemus - Patentansöknng 812674
- (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 28.08.81
- (23) Alkuperäpäivä - Giltighetsdag 28.08.81
- (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 02.03.82
- (44) Nähtävöksiäpanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 28.09.84
- (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet 01.09.80
- Englanti-England(GB) 8028124
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Monsanto Europe S.A., Avenue de Tervuren 270-272, B-1150 Brussels, Belgia-Belgien(BE)
- (72) Michel Alex Omer Ledent, Namur, Bronislav Henri May, Overijse, Belgia-Belgien
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Aminometyleenifosfonihappoliuoksiin liittyviä parannuksia -
Förbättringar vilka berör aminometylenfosfonsyralösningar

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on kaupallisia metalli-ionien sekvestrointiin käytettäviä dietyleenitriamiinimetyleenifosfonihappoliuoksia, jotka sisältävät pääkomponenttina dietyleenitriamiinipenta(metyleenifosfonihappoa). Tähän asti tunnetuissa liuksissa, jotka tavallisesti sisältävät korkeintaan 9 paino-% kloorivetyhappoa, kiinteällä aminometyleenifosfonihapolla on varastoitaessa taipumus saostua. Tämä haitta on poistettu keksinnön mukaisissa liuksissa lisäämällä liuoksen mineraalihappopitoisuutta niin, että se sisältää kloorivetyhappoa 10 % tai enemmän liuoksen painosta laskettuna tai ekvivalenttisen määrän ainakin yhtä muuta ei-hapettavaa mineraalihappoa.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till lösningar av aminometylenfosfonsyror, vilka deriverats från dietylentriamin och innehåller dietylentriaminpenta(metylenfosfonsyra) som huvudsaklig komponent, är kommersiella produkter, vilka kan användas som sekvestreringsmedel för metalljoner. Kända lösningar, vilka vanligtvis innehåller högst 9 vikt-% av klorvätesyra, har en tendens att avsätta fast aminometylenfosfonsyra vid lagring. Denna olägenhet har eliminerats genom ökande av mineralsyrhalten i lösningen så, att den innehåller 10 % klorvätesyra eller mera, beräknat på vikten av lösningen, eller en ekvivalent mängd av åtminstone en annan, icke oxiderande mineralsyra.

Aminometyleenifosfonihappoliuoksiin liittyviä parannuksia

Tämä keksintö kohdistuu aminometyleenifosfonihappojen (AMP-hapot) vesiliuoksiin, jolloin aminometyleenifosfoni-
5 haponna on dietyleenitriamiinipenta(metyleenifosfonihappo)
(D5A), dietyleenitriamiinitetra(metyleenifosfonihappo)
(D4A) tai dietyleenitriamiinitri(metyleenifosfonihappo)
(D3A) tai niiden seos, ja jotka lisäksi sisältävät ei-hapet-
tavaa mineraalihappoa. Näillä vesiliuoksilla on parantunut
10 varastointistabiilisuus. Aminoetyleenifosfonihappoja käyte-
tään metalli-ionien sekvestrointiin.

AMP-happojen vesiliuoksia on saatavissa kaupallisina tuotteina. Nämä sisältävät tavallisesti D5A:n, D4A:n ja D3A:n seoksen pääkomponentin ollessa D5A, jolloin sitä on
15 D5A:n, D4A:n ja D3A:n kokonaispainosta laskettuna seokses-
sa mukana ainakin 40 % esimerkiksi 55...85 % ja tavallises-
ti 60...80 %. Jäljelle jäävä osa on tavallisesti useimmi-
ten D3A:ta, ja mukana on myös pieni määrä D4A:ta. Muita fosfonihappoja, esim. hydroksimetyleenifosfonihappoja seok-
20 sessa voi olla mukana erittäin pieniä määriä. Tyypillinen kaupallinen tuote sisältää myös pieniä määriä fosforihapo-
ketta ja kloorivetyhappoa, jolloin jälkimmäistä on mukana alle 10 paino-%, yleensä ei yli 9 %, liuoksen painosta las-
kettuna. (Selityksessä ja vaatimuksissa kaikki prosentti-
25 osuudet ovat painoprosentteja, esim. g/100 g liuosta).

Tavallisesti kaupallisesti saatavista vesiliuoksista ilmoitetaan niiden sisältämän "aktiivisen fosfonihapon" pitoisuus, joka määritetään titraamalla fosfonihapporyhmät näistä liuoksista ja muuttamalla tulokset etukäteen määri-
30 tettyjä vakioita käyttäen D5A:n stökiometrisesti ekvivalen-
tiksi pitoisuudeksi. Aktiivisena fosfonihappona ilmaistu AMP-hapon pitoisuus on tavallisesti noin 90 ... 99 % ja useimmiten noin 94 ... 98 % AMP-hapon todellisesta pitoi-
suudesta.

Käsittely- ja kuljetuskustannuksien minimoimiseksi AMP-happo kuljetetaan ja varastoidaan edullisesti suhteellisen väkevinä liuoksina, jotka sisältävät 40 ... 50 % aktiivista fosfonihappoa. Tällaisiin liuoksiin liittyy se ongelma, että niissä AMP-hapolla on taipumus kiteytyä kiinteänä (sama ongelma esiintyy myös laimeammilla liuoksilla), etenkin jos liuosten varastointilämpötilassa tapahtuu äkillisiä muutoksia; normaalisti varastointilämpötilan tulisi olla ehkä -5°C ... 30°C ja tavallisesti se on 15°C ... 25°C , mutta poikkeuksellisesti se voi olla niinkin alhainen kuin -20°C tai niinkin korkea kuin 50°C .

On oletettavissa, että AMP-hapon liukoisuus alenisi liuoksessa olevasta kloorivetyhaposta peräisin olevan yhteisen ionin vaikutuksesta ja että pienennettäessä kloorivetyhapon pitoisuutta liukoisuus nousisi. Vaihtoehtoisesti voitisiin olettaa, että nostettaessa liuoksessa olevan kloorivetyhapon pitoisuutta tai lisäättäessä liuokseen jotakin muuta mineraalihappoa liukoisuus pienenesi. Itse asiassa näin käy lisäättäessä muita aminopolymetyleenifosfonihappoja, kuten nitrilotri(metyleenifosfonihappoa), koska silloin kun sitä sisältävissä liuoksissa on kloorivetyhappoa yli 10 %, sen liukoisuus vesiliuoksissa normaali-
lämpötilassa (esim. 25°C) pienenee huomattavasti.

Yllättäen on havaittu, että AMP-happojen liuokset eivät käyttäydy edellä esitetyllä oletetulla tavalla ja että liuoksilla, jotka sisältävät suurempia pitoisuuksia kloorivetyhappoa kuin tavanomaiset edellä mainitut liuokset, esim. sellaisilla liuoksilla, jotka sisältävät kloorivetyhappoa 10 % tai enemmän, on parantunut stabiilisuus. Muilla mineraalياهوilla on havaittu olevan samanlainen vaikutus.

Esillä olevan keksinnön kohteena on siten AMP-hapon vesiliuoksia, joilla on parantunut stabiilisuus AMP-hapon kiteytymisen suhteen, ja menetelmä AMP-hapon vesiliuosten stabiloimiseksi tällaiselta kiteytymiseltä.

Keksinnön mukainen vesiliuos sisältää AMP-happoa, joka on D5A, D4A tai D3A tai niiden seos, ja ei-hapettavaa mineraalihappoa, jota liuoksessa on mukana riittävä määrä estämään AMP-hapon kiteytymisen liuoksesta ympäristön lämpötilassa, jolloin tämä mineraalihappo on HCl, jota on liuoksessa ainakin 10 paino-%, tai ekvivalenttinen määrä ainakin yhtä muuta ei-hapettavaa mineraalihappoa tai HCl:n ja ainakin yhden muun ei-hapettavan mineraalihapon seosta.

Tämä määrä happoa on ekvivalenttinen noin 0,27 grammaekvivalentin kanssa ei-hapettavaa mineraalihappoa 100 g kohti liuosta, jolloin hapon grammaekvivalentti tarkoittaa hapon painoa grammoina, joka sisältää yhden gramman poistuvaa vetyä. Riippumatta siitä, mikä mineraalihapon todellinen ionisoitumisaste keksinnön mukaisessa liuoksessa on, kloorivetyhapon grammaekvivalenttipaino oletetaan samaksi kuin sen grammamolekyylipaino, rikkihapon grammaekvivalenttipaino oletetaan puoleksi sen gramma-molekyylipainosta, fosforihapon grammaekvivalenttipaino kolmannekseksi sen grammamolekyylipainosta jne.

Keksinnön mukainen menetelmä koskee menetelmää AMP-hapon vesiliuoksen stabiloimiseksi AMP-hapon kiteytymiseltä, jolloin AMP-happo on D5A, D4A tai D3A tai niiden seos, jossa menetelmässä mainitun AMP-hapon vesiliuokseen lisätään ei-hapettavaa mineraalihappoa sellainen määrä, että se riittää estämään AMP-hapon kiteytymisen liuoksesta ympäristön lämpötilassa, käytetty määrä on määriteltä edellä.

Tässä yhteydessä "ei-hapettava mineraalihappo" tarkoittaa mineraalihappoa, joka ei merkittävästi hapeta D5A:ta, D4A:ta eikä D3A:ta vesiliuoksessa 25°C:ssa. Näistä edullisin on kloorivetyhappo, mutta myös muita mineraalihappoja, kuten rikkihappoa, fosforihappoa, fosforihapoketta tai bromivetyhappoa tai kahden tai useamman tällaisen mineraalihapon seosta voidaan käyttää tyydyttävien tuloksien.

Mineraalihappo voidaan lisätä liuokseen millä tahansa sopivalla menetelmällä AMP-hapon valmistamisen jälkeen. Esimerkiksi, kun AMP:n valmistusreaktion jälkeen tällaista

mineraalihappoa on läsnä liuoksessa riittämätön määrä, jotta se pystyisi hyvin stabiloimaan AMP-happotuotetta sisältävän vesiliuoksen, voidaan välittömästi lisätä tätä mineraalihappoa ja/tai muuta mineraalihappoa sellainen määrä, että saavutetaan riittävä stabiilisuus.

On usein edullista lisätä ylimääräinen mineraalihappo hapon vesiliuoksen muodossa, esim. kloorivetyhappo voidaan lisätä 32-% vesiliuoksena ja rikkihappo 50-% vesiliuoksena.

Tällaisessa menetelmässä lisätään sekä vettä että happoa, ja valmistettaessa väkeviä AMP-happoliuoksia on edullista haihduttaa ainakin ekvivalenttinen määrä vettä alkuperäisestä AMP-happoliuoksesta ennen mineraalihappoliuoksen lisäämistä.

Keksinnön tärkein sovellutus on väkevässä tai laimeassa muodossa olevien kaupallisten AMP-happliusten stabilointi, jolloin näissä liuoksissa AMP-happo esiintyy D5A:n, D4A:n ja D3A:n seoksina, kuten edellä on mainittu. Käytännössä liuokset sisältävät tavallisesti ainakin 10 % aktiivista fosfonihappoa, mutta ei yli 60 % eikä tavallisesti yli 55 % aktiivista fosfonihappoa.

Hyvän stabilointituloksen saavuttamiseen normaalisti vaadittavat ei-hapettavan mineraalihapon minimi- ja optimimäärät vaihtelevat käytetystä mineraalihaposta tai -happoseoksesta ja AMP-hapon pitoisuudesta riippuen. Myös kaupallisen AMP-hapon eri valmistuserien ominaisuudet voivat vaihdella, mikä johtuu mahdollisesti seoksen D5A-, D4A- ja D3A-osuuksien ja mukana olevien epäpuhtausmäärien pienistä vaihteluista.

Edullinen esillä olevan keksinnön mukaisissa liuoksissa käytettävä mineraalihappo on kloorivetyhappo. Kun tätä käytetään ainoana ei-hapettavana mineraalihappona stabiloitaessa liuoksia, jotka sisältävät korkeintaan noin 45 % AMP-happoa, tarvitaan tavallisesti ainakin 14,8 % ja edullisesti ainakin 15 % kloorivetyhappoa, tämän optimipitoisuuden ollessa tavallisesti 15 ... 30 % ja usein 15...17 %.

Stabiloitaessa eri valmistuseristä peräisin olevaa AMP-happoa, jolloin eri happoerien aktiivisen fosfonihapon pitoisuus on suunnilleen sama, tarvittavan HCl:n minimipitoisuuksien vaihtelut tulevat selvimmin näkyviin liuoksilla, jotka sisältävät noin 50 %, esimerkiksi 48 ... 51 % aktiivista fosfonihappoa (joka tavallisesti vastaa noin 50 ... 53 % AMP-happoa). On havaittu, että tavallisesti tarvitaan ainakin 11,5 %, esimerkiksi 12 ... 13 % HCl, ja joistakin valmistuseristä peräisin olevalle AMP-hapolle tarvittava HCl:n minimipitoisuus voi olla korkeampi, esimerkiksi 14 ... 15 %.

AMP-happopitoisuuksien ollessa suurempia kuin 50 % stabilointiin tarvittavan HCl:n minimipitoisuus on tavallisesti ainakin 11,5 % ja yleisemmin 12 ... 13 %.

Millään näistä liuoksista HCl:n pitoisuus ei käytännössä tavallisesti ylitä 20 %, ja edullisesti se ei ole suurempi kuin 17 %, vaikkakin korkeammatkin pitoisuudet kuuluvat esillä olevan keksinnön suojapiiriin.

Käytettäessä rikkihapon ja kloorivetyhapon seoksia stabilointiin tavallisesti tarvitaan ainakin 0,40 kokonaisgrammaekvivalenttia mineraalihappoa 100 grammaa kohti liuosta. Kuitenkin näin alhaiset happoseosten pitoisuudet tai niinkin alhaiset kuin 0,45 grammaekvivalenttia happoa 100 grammaa kohti liuosta ovat yleensä tehokkaita ainoastaan väkevissä liuoksissa, jotka sisältävät AMP-happoa 45 % tai enemmän. Liuokset, joiden AMP-happopitoisuus on pienempi, vaativat stabiloituakseen suuremman HCl/H₂SO₄-pitoisuuden. AMP-hapon pitoisuuden ollessa 30 % minimäärä on tavallisesti noin 0,5 kokonaisgrammaekvivalenttia mineraalihappoa 100 grammaa kohti liuosta. Täten liuoksilla, jotka sisältävät AMP-happoa 30 % tai enemmän, edullinen HCl/H₂SO₄:n kokonaisgrammaekvivalenttimäärä 100 grammaa kohti liuosta on 0,41 ... 0,55. AMP-happopitoisuuden ollessa noin 10 % stabilointiin tarvittava HCl/H₂SO₄-pitoisuus on tavallisesti noin 0,6 kokonaisgrammaekvivalenttia mineraalihappoa 100 grammaa kohti liuosta.

HCl:n ja H_2SO_4 :n suhteelliset osuudet AMP-happoliuosten stabilointiin esillä olevan keksinnön mukaisesti käytettävässä HCl/ H_2SO_4 -seoksessa voivat muodostaa yhden lisätekijän määrittäessä tarvittava kokonaismineraalihapon minimipitoisuus. Näyttää siltä, että minimimäärä pienenee seoksen sisältämän HCl:n suhteellisen osuuden (grammaekvivalenttien perusteella laskettu) noustessa.

Käytännössä HCl:n ja H_2SO_4 :n seoksilla stabiloitujen liuosten mineraalihappopitoisuus ei tavallisesti ylitä tarvittavaa minimimäärää yli 0,2 grammaekvivalentilla kokonaismineraalihappoa 100 grammaa kohti liuosta, mutta tätä suurempia määriä, esim. aina 0,9 kokonaisgrammaekvivalenttiin saakka 100 grammaa kohti liuosta voidaan käyttää.

Stabiloitaessa AMP-happoliuoksia, jotka sisältävät kloorivetyhappoa 5 % tai vähemmän, fosforihapolla tai fosforihapokkeella, tarvitaan suhteellisen suuria määriä H_3PO_4 tai H_3PO_3 . Kuten esimerkiksi myöhemmin esitettävistä taulukoista havaitaan, stabiilit liuokset sisältävät ainakin noin 30 paino-% H_3PO_4 tai ainakin noin 40 paino-% H_3PO_3 .

On ymmärrettävä, että järjestelmän lukuisista muuttujista johtuen on mahdotonta määrittää stabilointiin tarvittavan mineraalihapon minimi- ja optimimäärät kaikille mahdollisille muuttujien yhdistelmille. Kuitenkin myöhemmin esitettävä liuoksen stabiilisuuden arviointi on yksinkertainen ja sen suorittaminen tarvittavien mineraalihappomäärien määrittämiseksi käy jokaiselta alan asiantuntijalta.

Yleisesti ottaen kuitenkin vähintään 30 % aktiivista fosforihappoa sisältävät liuokset ovat tavallisesti stabiileja, edellyttäen että ne sisältävät yli 0,40, esim. 0,41 ... 0,55 grammekvivalenttia ei-hapettavaa mineraalihappoa 100 grammaa kohti liuosta. Joissakin tapauksissa stabiilisuuteen tarvittavan mineraalihapon minimipitoisuus on tämän alueen yläpäässä. Sitä paitsi liuokset, jotka sisältävät noin 50 % tai enemmän aktiivista fosfonihappoa, stabiloituvat joissakin tapauksissa 0,40 grammaekvivalentilla tai pienemmällä määrällä mineraalihappoa, edellyttäen

että ne sisältävät ainakin 10 %, edullisesti ainakin 12 % HCl.

Mainitun AMP-hapon ja ei-hapettavien mineraalihappojen lisäksi esillä olevan keksinnön mukaiset koostumukset
5 voivat sisältää erilaisia muita komponentteja, jotka eivät vaikuta olennaisesti haitallisella tavalla keksinnöllä saavutettuihin etuihin. Tällaiset komponentit voivat olla esim. metallien sekveströintiaineita, esim. muita polymetyleenifosfonihappoja, kuten nitrilotri(metyleenifosfonihappo),
10 etyleenidiamiinitetra(metyleenifosfonihappo), heksametyleenidiamiinitetra(metyleenifosfonihappo) tai trietyleenitetra-amiiniheksa(metyleenifosfonihappo).

Keksintöä havainnollistetaan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkit 1...34

15 Liuokset 1...34, jotka sisältävät eri pitoisuuksia aktiivista fosfonihappoa ja HCl:ää, valmistetaan lisäämällä 32-% HCl-liuosta tai 32-% HCl-liuosta ja vettä näytteisiin kaupallista AMP-tuotetta, joka on 6,86 % HCl ja 50,4 % aktiivista fosfonihappoa sisältävä vesiliuos (vastaa noin 52
20 % AMP-happoa, josta 70 % on D5A:ta, 28 % D3A:ta ja 2 % D4A:ta).

Reagenssit sekoitetaan homogeeniseksi liuokseksi, minkä jälkeen kuhunkin liuokseen lisätään ympiksi puhtaan D5A:n kiteitä, ja liuokset varastoidaan 20°C:ssa. Liuoksia
25 pidetään keksinnön mukaisesti stabiileina, jos ympäyskiteet liukenevat 20°C:ssa, jolloin muodostuu kirkas liuos, joka pysyy kirkkaana 20°C:ssa ainakin 24 tuntia ympäyksen jälkeen.

Tehtiin seuraavan taulukon mukaiset havainnot:

30	Liuos nro	Aktiivisen fosfonihapon pitoisuus (%)	HCl:n kokonaispitoisuus %	Grammaekvi-valentteja/100 g liuosta	Havainnot
	1	35	15,6	0,43	Ympäyskiteet liuenneet 1 minuutissa; liuos pysyy kirkkaana varastoitessa.

35

(jatkuu)

Liuos nro	Aktiivisen fosfoniha- pon pitoi- suus (%)	HCl:n kokonaispitoisuus		Havainnot	
		%	Grammaekviva- lentteja/100 g liuosta		
5	2	35	13,8	0,38	Liuos hiukan samea.
	3	35	12,0	0,33	Ympäyskiteiden lisäyksestä 3 tunnin kuluttua liuos muut- tunut sameaksi ja saostunut jonkin verran. Sakka painuu pohjaan.
	4	35	10,2	0,28	Kuten liuos nro 3.
10	5	35	8,4	0,23	Ympäyskiteiden lisäyksen jäl- keen liuos muuttunut sameaksi. Kahden vuorokauden varastoin- nin jälkeen huomattavasti saos- tunut.
	6	30	18,51	0,51	Ympäyskiteet lienneet nopeasti. Kirkas liuos
15	7	30	14,91	0,41	Kuten liuos nro 6
	8	30	11,31	0,31	Lisättäessä ympäyskiteet liuos muuttuu sameaksi. Varastoitaes- sa saostumista.
20	9	30	7,71	0,21	Huomattavaa saostumista 2 vuoro- kauden varastoinnin jälkeen.
	10	30	5,91	0,16	Kuten liuos nro 9.
	11	30	4,11	0,11	Kuten liuos nro 9.
	12	25	21,43	0,59	Ympäyskiteet lienneet nopeasti. Liuos muuttunut kirkkaaksi 2 mi- nutissa.
25	13	25	17,83	0,49	Kuten liuos nro 12.
	14	25	16,03	0,44	Kuten liuos nro 12.
	15	25	14,23	0,39	Ympäyskiteet lisättäessä liuos muuttuu sameaksi. Hyvin vähäis- tä saostumista varastoitaessa.
30	16	25	10,63	0,29	Saostumista varastoitaessa.
	17	20	24,34	0,67	Ympäyskiteiden lisäyksen jäl- keen kirkas liuos. Liuos pysyy stabiilina varastoitaessa.
	18	20	20,74	0,57	Ympäyskiteiden lisäyksen jäl- keen kirkas liuos. Stabiili liuos.
35	19	20	17,14	0,47	Ympäyskiteet lienneet nopeasti. Kirkas liuos varastoitaessa.

67091

Liuos nro	Aktiivisen fosfonihapon pitoisuus (%)	HCl:n kokonaispitoisuus		Havainnot
		%	Grammaekvivalentteja/100 g liuosta	
20	20	15,34	0,42	Kuten liuos nro 19.
5 21	20	13,54	0,37	Ympäyskiteiden lisäyksen jälkeen samea liuos. Vähäistä saostumista kolmen vuorokauden kuluttua.
22	20	9,94	0,27	Epästabiili liuos. Ympäyskiteiden lisäyksen jälkeen saostumista.
10 23	15	27,26	0,75	Stabiili kirkas liuos.
24	15	23,7	0,65	Stabiili kirkas liuos.
25	15	20,0	0,55	Stabiili kirkas liuos.
26	15	16,46	0,45	Stabiili kirkas liuos.
15 27	15	14,6	0,40	Sekoitettaessa samea liuos. Hyvin vähäistä saostumista.
28	15	12,86	0,35	Samea liuos. Vähäistä saostumista.
29	10	30,17	0,83	Stabiili kirkas liuos.
30	10	26,6	0,73	Stabiili kirkas liuos.
20 31	10	23,0	0,63	Stabiili kirkas liuos.
32	10	19,37	0,53	Stabiili kirkas liuos.
33	10	15,77	0,43	Stabiili kirkas liuos.
34	10	12,17	0,33	Samea liuos sekoitettaessa. Saostumista varastoitaessa.

25

Edellä esitetyistä tuloksista havaitaan, että stabiileja liuoksia muodostuu, jos HCl:n kokonaismäärä on suurempi kuin 0,40 grammaekvivalenttia 100 grammaa kohti liuosta, ja että tämä mineraalihapon minimipitoisuus vaaditaan riippumatta siitä, onko aktiivisen fosfonihapon pitoisuus alueen 10 ... 35 % ulkopuolella.

30

Esimerkit 35 ... 42

Liuosten 35 ... 42 valmistamiseksi 98-% H_2SO_4 lisätään liuoksiin, jotka sisältävät eri pitoisuuksia aktiivista fosfonihappoa, joka on saatu laimentamalla 50 % aktiivis-

35

ta fosfonihappoa (vastaa noin 51,7 % AMP-happoa) sisältävää kaupallista tuotetta. Liuokset sekoitetaan homogeenisiksi, minkä jälkeen kuhunkin liuokseen lisätään ympiksi puhtaan D5A:n kiteitä, ja ne varastoidaan 20°C:ssa. Seuraavassa 5 taulukossa on esitetty havainnot liuosten stabiilisuudesta:

Liuos nro	Aktiivisen fosfoniha- pon pitoi- suus (%)	Mineraalihappopitoisuus			Havainnot	
		% HCl	% H ₂ SO ₄	Kokonais- gramma- ekvivalent- teja/100 g liuosta		
10	35	30	4,44	30	0,73	Stabiili kirkas liuos.
	36	30	4,44	20	0,53	Stabiili kirkas liuos.
	37	30	4,44	15	0,43	Sekoitettaessa samea liuos. Saostumista varastoitaessa
15	38	30	4,44	10	0,33	Kuten liuos 37.
	39	10	1,47	50	1,06	Stabiili kirkas liuos.
	40	10	1,47	30	0,65	Stabiili kirkas liuos.
	41	10	1,47	25	0,55	Vähäistä saostumista varastoitaessa.
20	42	10	1,47	20	0,45	Sekoitettaessa samea liuos. Saostumista varastoitaessa.

Näistä tuloksista voidaan vetää se johtopäätös, että 25 selllaisten liuosten stabiloimiseksi, jotka sisältävät 30 % aktiivista fosfonihappoa ja taulukon mukaiset määrät kloorivetyhappoa, on lisättävä sellainen määrä rikkihappoa, että kokonaismineraalihappopitoisuudeksi tulee noin 0,5 grammaekvivalenttia 100 grammaa liuosta kohti. Liuoksiin, jotka 30 sisältävät 10 % aktiivista fosfonihappoa, on lisättävä sellainen rikkihappomäärä, että kokonaismineraalihappopitoisuudeksi tulee noin 0,6 grammaekvivalenttia happoa 100 grammaa kohti liuosta.

Esimerkit 43...44

35 Liuokset 43...44 valmistetaan samalla tavalla kuin liuokset 35...42, mutta käyttämällä rikkihapon tilalla metafosforihappoa.

Liuos nro	Aktiivisen fosfoniha- pon pitoi- suus (%)	Mineraalihappopitoisuus			Havainnot
		% HCl	% H ₃ PO ₃	Kokonais- gramma- ekviva- lentteja/ 100 g liu- osta	
5					
43	30	4,44	34,4	1,17	Stabiili kirkas liuos.
44	30	4,44	20,3	0,74	Sekoitettaessa samea liuos.

10 Esimerkit 45 ... 48

Liuokset 45 ... 48 valmistetaan samalla tavalla kuin liuokset 35 ... 42, mutta käyttämällä H₃PO₃:a rikkihapon tilalla.

Liuos nro	Aktiivisen fosfoniha- pon pitoisuus (%)	Mineraalihappopitoisuus			Havainnot	
		% HCl	% H ₃ PO ₃	Kokonais- grammaekvi- valentteja/ 100 g liuosta		
20	45	20	3,2	42	1,63	Ympäyksen jälkeen kirkas liuos.
	46	10	1,6	56	2,09	Ympäyksen jälkeen kirkas liuos
	47	10	1,6	49	1,84	Ympäyksen jälkeen kirkas liuos
25	48	10	1,6	35	1,32	Sekoitettaessa samea liuos

Esimerkit 49 ... 51

Seuraavien esimerkkien mukaiset liuokset valmistetaan konsentroimalla näyte kaupallista esimerkeissä 1 ... 34 käytettyä tuotetta niin, että sen aktiivisen aineen pitoisuudeksi tulee 70 %, ja lisäämällä tähän 32 % HCl-liuosta tai 32 % HCl-liuosta ja vettä. Seokset sekoitetaan homogeeniseksi liuokseksi, minkä jälkeen kuhunkin liuokseen lisätään ympiksi puhtaan D5A:n kiteitä, ja liuokset varastoidaan 20°C:ssa.

Liuos nro	Aktiivisen fosfonihapon pitoisuus (%)	HCl:n kokonaispitoisuus		Havainnot	
		%	Grammaekvi- valentteja /100 g liu- osta		
5	49	50	15,0	0,41	Ympäyksen jälkeen kirkas liuos; liuos pysyy kirkkaana varastoitaessa
	50	50	13,6	0,37	Liuos hiukan samea.
	51	50	12,0	0,33	Samea liuos; saostumista 3 tunnin sisällä.

10

Esimerkit 52 ... 65

Seuraavien esimerkkien mukaiset liuokset valmistetaan konsentroimalla näyte noin 50 % aktiivista happoa sisältävää kaupallista tuotetta (eri näyte kuin esimerkeissä 15 49 ... 51) niin, että aktiivisen hapon pitoisuudeksi tulee noin 70 %, ja lisäämällä tähän 32 % HCl-liuosta, 50 % H₂SO₄-liuosta, vettä tai näiden yhdistelmiä. Sekoitetaan perusteellisesti, minkä jälkeen kuhunkin liuokseen lisätään ympiksi puhtaan D5A:n kiteitä, ja ne varastoidaan 20°C:ssa.

20

Liuos nro	Aktiivisen fosfonihapon pitoisuus (%)	Mineraalihappopitoisuus		Kokonais- grammaekvi- valentteja /100 g liuosta	Havainnot	
		% HCl	% H ₂ SO ₄			
25	52	50	6,44	14,79	0,48	Kirkas
	53	50	5,44	9,58	0,38	Samea
	54	50	12,5	6,34	0,47	Kirkas
	55	50	12,5	2,82	0,40	Kirkas
30	56	50	12,5	-	0,34	Kirkas
	57	50	11,0	-	0,30	Samea
	58	50	10,0	-	0,27	Saostunut
	59	52	10	-	0,27	Samea
	60	52	11	-	0,30	Samea
35	61	52	12,3	-	0,34	Kirkas

67091

Liuos nro	Aktiivisen fosfonihapon pitoisuus (%)	Mineraalihappopitoisuus			Havainnot	
		% HCl	% H ₂ SO ₄	Kokonais- gramma- ekviva- lenteja /100 g liuosta		
5						
	62	55	7,08	11,24	0,42	Kirkas
	63	55	12,3	-	0,34	Kirkas
	64	57	12,4	-	0,34	Kirkas
10	65	60	12	-	0,33	Kirkas

Verrattaessa esimerkeistä 52 ... 65 ja aikaisemmista esimerkeistä saatuja tuloksia keskenään voidaan vetää erilaisia johtopäätöksiä.

15 Verrattaessa esimerkeistä 52 ... 65 saatuja tuloksia esimerkeistä 35 ... 42 saatuihin havaitaan, että käytettäessä HCl:n ja H₂SO₄:n seoksia väkevämmät aktiivisen fosfonihapon liuokset 52 ... 55 ja 62 vaativat vähemmän HCl:n ja H₂SO₄:n seosta stabiloituakseen kuin laimeammat
20 liuokset 35 ... 42.

Verrattaessa liuoksia 56, 57 ja 58 liuoksiin 49, 50 ja 51 havaitaan, että käytettäessä eri valmistuseristä peräisin olevaa AMP-happoa liuoksen stabilointiin tarvittavalla mineraalihapon minimipitoisuudella on taipumusta vaih-
25 della.

1. Vesiliuos, joka sisältää metalli-ionien sekvestrointiaineena käyttökelpoista aminometyleenifosfonihappoa, joka
5 on dietyleenitriamiinipenta(metyleenifosfonihappo), dietyleenitriamiinitetra(metyleenifosfonihappo), dietyleenitriamiinitri(metyleenifosfonihappo) tai niiden seos, ja ei-hapettavaa mineraalihappoa, t u n n e t t u siitä, että
10 liuos sisältää mineraalihappoa riittävän määrän estämään aminometyleenifosfonihapon kiteytymisen liuoksesta ympäristön lämpötilassa, jolloin se sisältää ainakin 10 paino-% kloorivetyhappoa, liuoksen painosta laskettuna, tai ekvivalenttisen määrän ainakin yhtä muuta ei-hapettavaa mineraalihappoa tai kloorivetyhapon ja yhden tai useamman muun
15 ei-hapettavan mineraalihapon seosta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liuos, t u n n e t t u siitä, että aminometyleenifosfonihappo on dietyleenitriamiinipenta(metyleenifosfonihapon), dietyleenitriamiinitetra(metyleenifosfonihapon) ja dietyleenitriamiinitri(metyleenifosfonihapon) seos, joka sisältää 55 ... 85 %, seoksen painosta lasketuna, dietyleenitriamiinipenta(metyleenifosfonihappoa).

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen liuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yli 0,4 grammaekvivalenttia
25 mineraalihappoa 100 grammaa kohti liuosta.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen liuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 30 ... noin 55 % AMP-happoa ja 0,41 ... 0,55 grammaekvivalenttia mineraalihappoa
100 grammaa kohti liuosta.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen liuos,
30 t u n n e t t u siitä, että mineraalihappo on kloorivetyhappo.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen liuos, t u n n e t t u siitä, että mineraalihappo on kloorivetyhapon ja rikkihapon seos.
35

7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen liuos, t u n -
n e t t u siitä, että se sisältää noin 50 ... noin 60 %
AMP-happoa ja noin 11,5 ... 17 % HCl.

5 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen liuos, t u n -
n e t t u siitä, että se sisältää noin 50 ... 55 % AMP-
happoa ja noin 12 ... 17 % HCl.

9. Menetelmä aminometyleenifosfonihapon vesiliuok-
sen stabiloimiseksi aminometyleenifosfonihapon kiteytymi-
seltä aminometyleenifosfonihapon ollessa dietyleenitriami-
10 nipenta(metyleenifosfonihappo), dietyleenitriamiinitetra-
(metyleenifosfonihappo), dietyleenitriamiinitri(metyleenifos-
fonihappo) tai niiden seos, t u n n e t t u siitä, että
lisätään ei-hapettavaa mineraalihappoa liuokseen, kunnes
mineraalihapon määrä stabiloituneessa liuoksessa on aina-
15 kin noin 0,27 grammaekvivalenttia 100 grammaa liuosta kohti
ja se riittää estämään kiteytymisen ympäristön lämpötilassa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että aminometyleenifosfonihappo on diety-
leenitriamiinipenta(metyleenifosfonihapon), dietyleenitri-
20 amiinitetra(metyleenifosfonihapon) ja dietyleenitriamiini-
tri(metyleenifosfonihapon) seos, joka sisältää 55 ... 85 %,
seoksen painosta laskettuna, dietyleenitriamiinipenta(mety-
leenifosfonihappoa).

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n -
25 n e t t u siitä, että stabiloitu liuos sisältää noin 30 ...
noin 55 % AMP-happoa ja noin 0,41 ... 0,55 grammaekvivalent-
tia mineraalihappoa 100 grammaa kohti liuosta.

12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että mineraalihappo on kloorivety-
30 happo.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että mineraalihappo on kloorivetyhapon
ja rikkihapon seos.

14. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n -
35 n e t t u siitä, että stabiloitu liuos sisältää noin 50 ...
noin 60 % AMP-happoa ja noin 11,5 ... 17 % HCl.

Patentkrav

1. Vattenlösning innehållande en såsom ett sekvestreringsmedel för metalljoner användbar aminometylenfosfonsyra, som är dietylentriaminpenta(metylenfosfonsyra), dietyl-
5 entriamintetra(metylenfosfonsyra), dietylentriamintri(metylenfosfonsyra) eller en blandning därav, samt en icke-oxiderande mineralsyra, k ä n n e t e c k n a d därav, att lösningen innehåller mineralsyra i en mängd som är tillräck-
10 lig att förhindra kristallisation av aminometylenfosfonsyra från lösningen vid omgivningens temperatur, varvid den innehåller åtminstone 10 vikt-% av klorvätesyra, beräknat på lösningens vikt, eller en ekvivalent mängd av åtminstone en annan icke-oxiderande mineralsyra eller en blandning av
15 klorvätesyra med en eller flera andra icke-oxiderande mineralsyror.

2. Lösning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att aminometylenfosfonsyran är en blandning av dietylentriaminpenta(metylenfosfonsyra), dietylenti-
20 amintetra(metylenfosfonsyra) och dietylentriamintri(metylenfosfonsyra), som innehåller 55 ... 85 %, beräknat på blandningens vikt, av dietylentriaminpenta(metylenfosfonsyra).

3. Lösning enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller mera än 0,4 gramekvivalenter av mineralsyra per 100 gram lösning.
25

4. Lösning enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller ca 30 ... ca 55 % av AMP-syra och 0,41 ... 0,55 gramekvivalenter av mineralsyra per
30 100 g lösning.

5. Lösning enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav, att mineralsyra är klorvätesyra.

6. Lösning enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att mineralsyran är en blandning av klorvätesyra och svalvelsyra.
35

7. Lösning enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller ca 50 ... ca 60 % av AMP-syra och ca 11,5 ... 17 % av HCl.

5 8. Lösning enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller ca 50 ... 55 % av AMP-syra och ca 12 ... 17 % av HCl.

9. Förfarande för stabiliserande av en vattenlösning av en aminometylenfosfonsyra mot kristallisation av aminometylenfosfonsyran, varvid aminometylenfosfonsyran är di-
10 etylentriaminpenta(metylenfosfonsyra), diethylentriamintetra(metylenfosfonsyra), diethylentriamintri(metylenfosfonsyra) eller en blandning därav, k ä n n e t e c k n a t därav, att icke-oxiderande mineralsyra tillsätts lösningen tills
15 åtiminstone ca 0,27 gramekvivalenter per 100 gram lösning och är tillräckligt att förhindra kristallisationen vid omgivningens temperatur.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att aminometylenfosfonsyran är en
20 blandning av diethylentriaminpenta(metylenfosfonsyra), diethylentriamintetra(metylenfosfonsyra) och diethylentriamintri(metylenfosfonsyra) innehållande 55 ... 85 %, beräknat på blandningens vikt, av diethylentriaminpenta(metylenfosfonsyra).

25 11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att den stabiliserade lösningen innehåller ca 30 ... 55 % av AMP-syra och ca 0,41 ... 0,55 gramekvivalenter av mineralsyra per 100 gram lösning.

30 12. Förfarande enligt patentkravet 10 eller 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att mineralsyran är klorvätesyra.

13. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att mineralsyran är en blandning av klorvätesyra och svavelsyra.

35 14. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att den stabiliserade lösningen innehåller ca 50 ... 60 % av AMP-syra och ca 11,5 ... 17 % av HCl.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer