



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201124347 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：099129754

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 02 日

(51)Int. Cl.：

C02F5/10 (2006.01)

C08F16/04 (2006.01)

C08F20/06 (2006.01)

C08F20/08 (2006.01)

C08F20/10 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/02 美國 12/552,991

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：希爾斯祺 凱西 A HIRSCH, KEITH A. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 32 頁

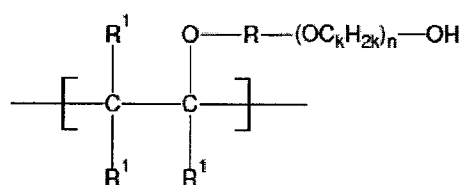
(54)名稱

在水性系統中抑制氧化矽及 / 或矽酸鹽化合物沈積之方法

METHOD FOR INHIBITING THE DEPOSITION OF SILICA AND/OR SILICATE COMPOUNDS IN AQUEOUS SYSTEMS

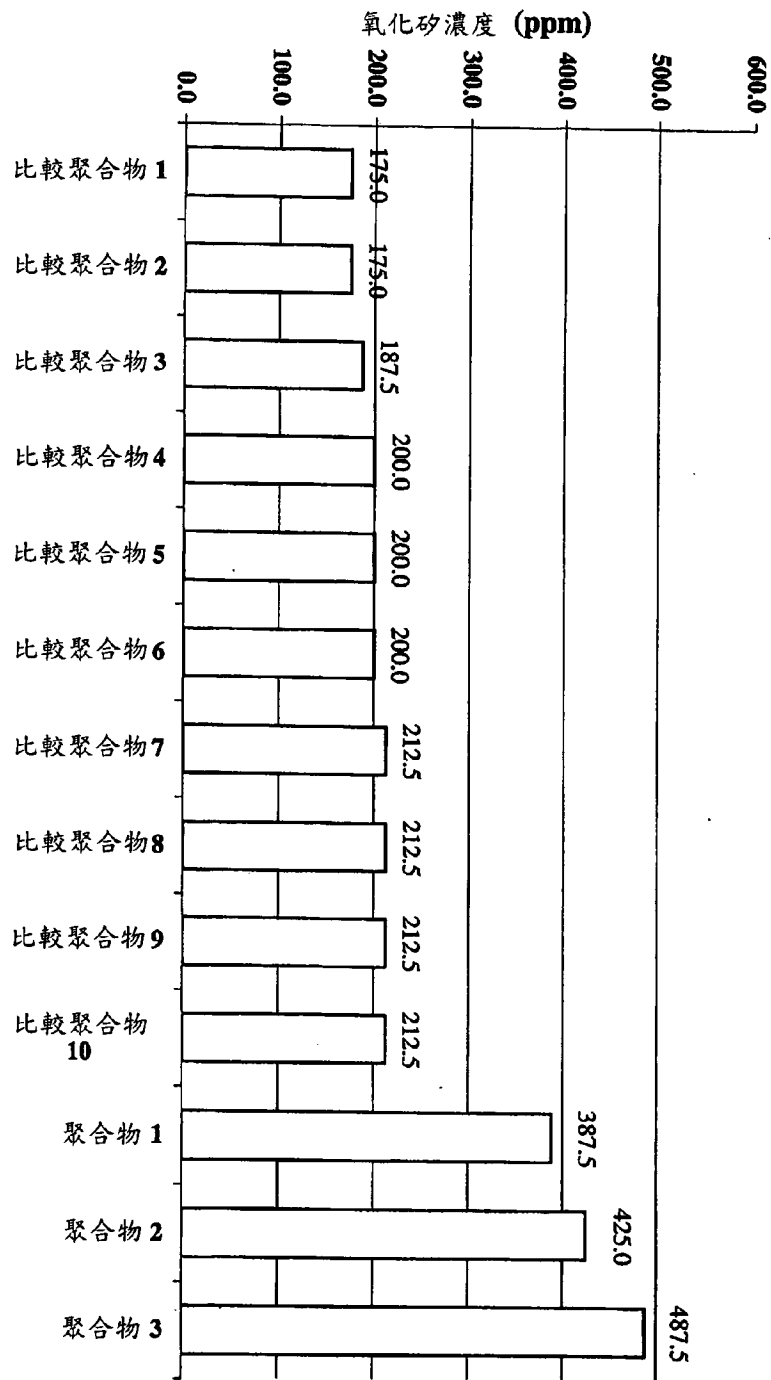
(57)摘要

本發明提供一種在水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上之方法。該方法包括將聚合物添加至該水性系統中之步驟。該聚合物包含至少一個結構單元(i)及至少一個額外結構單元(ii)。該結構單元(i)係由下式表示：



(I)

其中 R 係含至少 2 個碳原子之烷基；R¹ 係選自氫原子、烷基、芳基、酯、醯胺、及醯亞胺之群；k 係 2 至 4；且 n 係至少約 10。該額外結構單元(ii)含有至少一個選自羰基、磺酸酯基、及磷酸酯基之群之基團。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201124347 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：099129754

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 02 日

(51)Int. Cl.：

C02F5/10 (2006.01)

C08F16/04 (2006.01)

C08F20/06 (2006.01)

C08F20/08 (2006.01)

C08F20/10 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/02 美國 12/552,991

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：希爾斯祺 凱西 A HIRSCH, KEITH A. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 32 頁

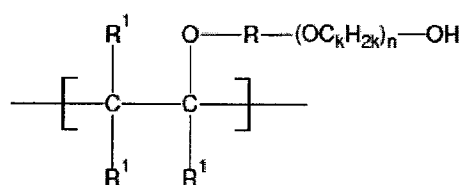
(54)名稱

在水性系統中抑制氧化矽及 / 或矽酸鹽化合物沈積之方法

METHOD FOR INHIBITING THE DEPOSITION OF SILICA AND/OR SILICATE COMPOUNDS IN AQUEOUS SYSTEMS

(57)摘要

本發明提供一種在水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上之方法。該方法包括將聚合物添加至該水性系統中之步驟。該聚合物包含至少一個結構單元(i)及至少一個額外結構單元(ii)。該結構單元(i)係由下式表示：



(I)

其中 R 係含至少 2 個碳原子之烷基；R¹ 係選自氫原子、烷基、芳基、酯、醯胺、及醯亞胺之群；k 係 2 至 4；且 n 係至少約 10。該額外結構單元(ii)含有至少一個選自羰基、磺酸酯基、及磷酸酯基之群之基團。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體係關於一種在水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上之方法。更特定言之，本發明係關於一種在該水性系統中藉由將聚合物添加至水性系統抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上之方法。

【先前技術】

積垢之形成、沈澱及沈積在水性系統(如蒸氣產生系統、冷卻水系統、膜分離系統、及類似物)中造成問題。曾嘗試開發諸多方法來避免水性系統中積垢之沈積。

水性系統中積垢之形成係源自數個原因。通常，硫酸鹽、氧化矽、矽酸鹽、高濃度之磷酸鹽以及鈣及鎂之碳酸鹽(無論係自然發生，或基於其他目的添加至該水性系統之水中)係反應形成積垢。該積垢包括鈣、鎂、氧化矽及/或矽酸鹽化合物、及其他化合物。

一種特定類型之積垢-氧化矽積垢包括氧化矽及/或矽酸鹽化合物。氧化矽及/或矽酸鹽係自然地存在於水中。當水在水性系統中循環時，氧化矽及/或矽酸鹽之濃度增加至氧化矽積垢自該水性系統之水中發生沈澱之點。有時，氧化矽積垢之沈澱係藉由該氧化矽本身之聚合而持續進行，產生矽膠(即，矽酸鹽化合物)。通常，為了使氧化矽積垢發生沈澱，在該水性系統之水中氧化矽及/或矽酸鹽之濃度必須大於200 ppm。然而，該水之pH變化影響氧化矽積垢之沈澱。特定言之，在pH 8.0至8.5下最利於氧化矽

積垢之沈澱。此外，當該水性系統之水中有陽離子存在時，該氧化矽積垢可在該氧化矽及/或矽酸鹽濃度低於200 ppm時發生沈澱。此外，陽離子可促進氧化矽積垢自pH大於8.0之水性系統中沈澱。促進該氧化矽積垢沈澱之陽離子包括(但不限於) Al^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、及 Fe^{3+} 。

氧化矽積垢形成及沈澱之後，接著氧化矽積垢沈積在內部組件(如管、膜、封裝材料、及該水性系統之類似組件)之表面上。通常，該氧化矽積垢之沈積係發生於該內部組件之表面上而產生氧化矽積垢之硬殼。氧化矽積垢在該內部組件上之沈積限制該水性系統中水之循環。在某些情況下，該水性系統基於各種目的需要加熱及/或冷卻水。在其他情況下，氧化矽積垢沈積在該內部組件上妨礙該水性系統之傳熱功能。又在其他情況下，氧化矽積垢沉積在該內部組件上而造成水的品質不當。因此，氧化矽積垢之沈積降低該水性系統之操作效率。

一旦氧化矽積垢沈積於該水性系統之內部組件上，則移除該氧化矽積垢之方法係用酸清洗。在諸多情況下，氧化矽積垢之沈積需更換該水性系統之內部組件。

一種在水性系統中避免氧化矽積垢沈積之方法係使用外部處理該水。通常，該外部處理包括在用於該水性系統之前，諸如混凝、過濾、及軟化該水之方法。該外部處理之使用在該水性系統中避免氧化矽積垢之形成、沈澱、及沈積中僅適度有效。在所有情況下，因為泥漿、污泥及賦予硬度之離子避開該外部處理，且被引入該水性系統中，所

以該外部處理無法避免氧化矽積垢之形成、沈澱及沈積。

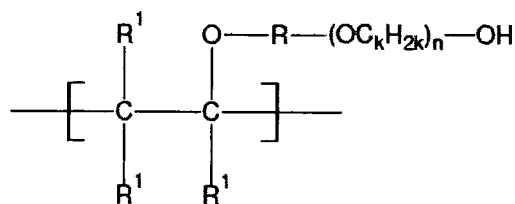
另一種在該水性系統中避免氧化矽積垢沈積之方法係使用內部處理該水。通常，該內部處理包括將氧化矽積垢抑制劑添加至該水性系統之水中。該氧化矽積垢抑制劑之添加使氧化矽及/或矽酸鹽保持溶於該水性系統之水中。

已將多種單體、寡聚物及聚合物添加至該水性系統中作為氧化矽積垢抑制劑。已將聚合物氧化矽積垢抑制劑(如包含環氧乙烷及環氧丙烷之反應產物之聚合物)添加至水性系統中。其他已知之聚合物氧化矽積垢抑制劑包括具有聚醚骨架(沿該聚醚骨架排列規則或無規間隔排列之疏水基團)之聚合物及具有聚羧酸酯骨架(具有烯丙基醚或酯連接之聚醚側鏈)之聚合物。然而，在某些條件(其中該水性系統之水具有大於8.0之鹼性pH)下，由於如上所述氧化矽積垢沈澱之較高發生率，且另外由於該等聚合物在鹼性pH下之不安定性，烯丙基醚或酯連接可能不適宜。

考慮到上述情況，仍有機會提供一種氧化矽積垢抑制劑，其不同於已知氧化矽積垢抑制劑，且緩和某些與已知聚合物氧化矽積垢抑制劑相關之問題。

【發明內容】

本發明提供一種在水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上之方法。該方法包括將聚合物添加至該水性系統中之步驟。該聚合物包含至少一個結構單元(i)及至少一個額外結構單元(ii)。該結構單元(i)係由下式表示：



(I)

其中R係含至少2個碳原子之烷基；R¹係選自氫原子、烷基、芳基、酯、醯胺、及醯亞胺之群；k係2至4；且n係至少約10。該額外結構單元(ii)含有至少一個選自羰基、磷酸酯基、磷酸酯基之群之基團。

該聚合物顯示極佳的安定性及氧化矽積垢抑制，進而改善現有氧化矽積垢抑制劑之性能。

【實施方式】

在藉由參考以下詳細描述並連同附圖一起考慮時將更加理解本發明之其他優點而使其容易瞭解。

提供一種在水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上之方法。氧化矽及/或矽酸鹽化合物之形成及沈澱導致氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積在該表面上作為氧化矽積垢之殼。在該水性系統中氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上一般降低該水性系統之操作效率。本文所提供之方法係在水性系統中甚至在促進氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積之條件下抑制該等氧化矽及/或矽酸鹽化合物形成、沉澱及沈積於表面上。

該水性系統通常包括在該水性系統中與表面接觸之水性組分。該水性組分可係任何種類之水溶液，如(但不限於)：淡水、鹽水、自來水、污水、及/或回收水。通常，該水性組分包括以100重量份之該水性組分計至少約90至

約99.5重量%之量的水。更常見地，該水性組分包括以100重量份之該水性組分計至少約95重量%之量的水。

該水性組分除了水以外另包括溶於其中之氧化矽及/或矽酸鹽。矽酸鹽之實例包括(但不限於)矽酸鈉、膠體氧化矽、及矽酸鎂。氧化矽及/或矽酸鹽常見於多種不同之水來源。沈積於該水性系統中之表面上之氧化矽及/或矽酸鹽化合物可係與該氧化矽及/或矽酸鹽相同，或者，該等氧化矽及/或矽酸鹽化合物可係氧化矽及/或矽酸鹽與如下詳細描述之其他雜質之反應產物。雖然希望該水性組分中無氧化矽及/或矽酸鹽存在以避免該水性系統中氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上，但是其並非經常可行的。就在該水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上而言，本發明方法至少部份使由於該水性系統之水性組分中氧化矽及/或矽酸鹽之存在所造成的影響無效。

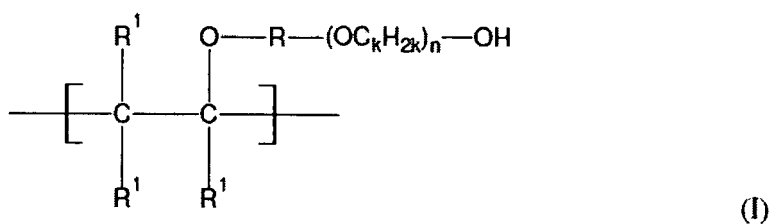
當該水性組分具有鹼性pH及/或含有諸如淤泥、黏土、有機廢物、可溶性氧化矽、可溶性矽酸鹽、聚合氧化矽、聚合矽酸鹽、及陽離子(包括(但不限於) Al^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、及 Fe^{3+})之雜質時，會進一步促進氧化矽及/或矽酸鹽化合物之沈積。該水性組分可具有大於約7.0(及或者大於約8.0)之鹼性pH。

於其上抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積之表面係經進一步界定為任何與該水性組分接觸之表面。例如，該水性系統可包括具有與該水性系統之水性組分接觸之表面之任何設備。該設備可係任何裝置，其包括(但不限於)冷卻

水設備、鍋爐水設備、蒸氣產生設備、脫鹽設備、氣體洗滌設備、蒸發器設備、造紙設備、採礦設備、及具有薄膜之分離或過濾設備(如逆滲透設備)、超濾設備、及奈米過濾設備。該表面可係氧化矽及/或矽酸鹽化合物可沈積於其上之設備的任何組件，且可包括(但不限於)管、採集裝置、攪拌裝置、過濾器、薄膜、及封裝材料。該表面可包括任何種類之材料，如(但不限於)鐵、鋼、銅、陶瓷、塑料、玻璃、及習知上用於形成薄膜之材料。

該方法包括將聚合物添加至該水性系統中之步驟。在一項實施例中，該添加該聚合物之步驟可另外定義為直接將該聚合物添加至包括溶於其中之氧化矽及/或矽酸鹽之水性組分中。在另一項實施例中，該添加該聚合物之步驟可另外定義為將該聚合物添加至流體載劑中以形成溶液，隨後將該溶液添加至該水性組分中。例如，可以凝膠、錠片、粉末、或濃縮物形式提供該聚合物。可將該凝膠、錠片、或粉末直接添加至該水性組分中或可將其添加至該流體載劑中，隨後可將其直接添加至該水性組分中。在一項實施例中，該聚合物包含：

(i)至少一種由下式表示之結構單元：



其中R係含至少2個碳原子之烷基；R¹係選自氫原子、烷

基、芳基、酯、醯胺、及醯亞胺之群；k係2至4；且n係至少約10；且

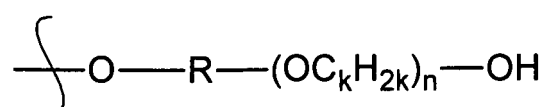
(ii)至少一個額外結構單元，其含有至少一個選自羰基、磺酸酯基、磷酸酯基之群之基團。在另一項實施例中，該聚合物包含以下各者之反應產物：

(i)在聚醚鏈中有至少10個伸烷基氧基存在之烷氧基化乙烯基醚；及

(ii)含有至少一個選自羰基、磺酸酯基、磷酸酯基之群之基團之不飽和化合物。

該聚合物在該水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上。不欲受任何特定理論所限制，咸信該聚合物結合該水性組分內之氧化矽及/或矽酸鹽並保在溶液中，藉此避免氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積。

通常，藉由至少兩種不同前體(其分別對應於結構單元(i)及(ii)，各具有乙烯基)之自由基聚合製備該包含結構單元(i)及(ii)之聚合物。換言之，該等結構單元(i)及(ii)之前體在聚合之前各具有乙烯基。該包含結構單元(i)及(ii)之聚合物因其結構可稱為「梳狀」聚合物，其包含由該等前體之乙烯基之自由基聚合所產生之骨架並另外包含自該骨架延伸之側鏈基，如自該至少一個結構單元(i)由下式表示之式(I)部份：



(下文稱為「聚醚鏈」)，及自該至少一個額外結構單元(ii)

之至少該等羰基、硫酸酯基、或磷酸酯基。

該至少一個結構單元(i)之前體一般係稱為烷氧基化乙烯基醚，且可經由相關技術已知之方法製備，如(但不限於)以具有式 OC_kH_{2k} (其中k與如上所定義相同)之環氧烷烷氧基化烷氧基乙烯基醚。例如，該環氧烷可選自環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、及其組合之群。應瞭解，在烷氧基化該烷氧基乙烯基醚期間，可使用環氧乙烷、環氧丙烷、或環氧丁烷之任何組合。應瞭解，在某些情況下，該聚合物可包含多於一個由通式(I)表示之結構單元(i)。在一項實施例中，該至少一個結構單元(i)係經進一步界定為至少兩個各具有該式(I)之不同結構單元，其中該至少兩個不同結構單元(i-1)及(i-2)之前體係彼此不同地製得。例如，該等結構單元(i-1)中至少一者之前體可藉由環氧乙烷烷氧基化烷氧基乙烯基醚製得，且該等其他結構單元(i-2)中至少一者之前體可藉由環氧丙烷及/或環氧丁烷烷氧基化烷氧基乙烯基醚製得。該至少一種結構單元(i)之前體係用於將該聚醚鏈併入該聚合物中。不欲受任何特定理論所限制，咸信相較於酯類、烯丙基醚類、或不包括緊鄰乙烯基排列之醚連接之其他醚類，緊鄰該乙烯基排列之醚連接提供極佳安定性，使得所得聚合物抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積，甚至當該水性組分具有鹼性pH時。

在式(I)中，對於該至少一個結構單元(i)而言，n值決定該聚醚鏈之長度且實質上控制該至少一個結構單元(i)之數目平均分子量。該至少一個結構單元(i)之數目平均分子量

實質上控制該聚合物之數目平均分子量。不欲受任何特定理論所限制，咸信該聚醚鏈能使該聚合物環繞在溶於該水性組分中之氧化矽及/或矽酸鹽之分子及/或小顆粒周圍，且否則將容易沈澱，利用該聚合物藉此抑制該氧化矽及/或矽酸鹽化合物之沈澱及沈積。為達本發明之目的， n 值如上所述係至少10。或者， n 係約20至約150，或者約60至約135。應瞭解在某些情況下，該聚合物可包含多於一個由通式(I)表示之結構單元(i)。在一項實施例中，該至少一個結構單元(i)係經進一步界定為至少兩個各具有該式(I)之不同結構單元，其中在至少一個由式(I)表示之結構單元(i-1)中， n 係約20至60；且在至少一個由式(I)表示之其他結構單元(i-2)中， n 係大於60。或者，在至少一個由式(I)表示之結構單元(i-1)中， n 係約20至60；且在至少一個由式(I)表示之其他結構單元(i-2)中， n 係大於125。

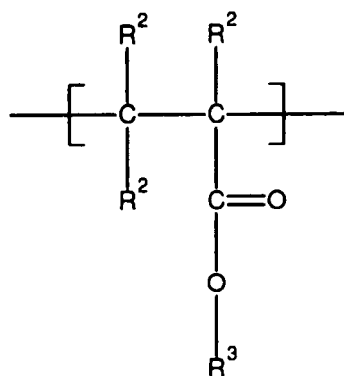
對於包含該等至少兩個不同的結構單元(i-1)及(i-2)及該至少一個額外結構單元(ii)之聚合物而言，該等結構單元(i-1)及(i-2)通常係以彼此約1:5至約5:1之莫耳比存在。如下實例所示般，在某些情況下，具有以上述範圍之莫耳比存在之該等至少兩個不同結構單元(i-1)及(i-2)之聚合物具有最大化之有效性。

如上所述，式(I)中之 R 係含至少2個碳原子之烷基，且通常含2至10個碳原子。式(I)中之 R^1 係選自氫原子、烷基、芳基、酯、醯胺、及醯亞胺之群。在一項實施例中，式(I)中該等 R^1 基中至少一者係酯、醯胺、或醯亞胺。可以

具有式 OC_kH_{2k} (其中 k 與如上所定義相同) 之環氧烷烷氧基化該酯、醯胺、及/或醯亞胺。例如，該環氧烷可選自環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、及其組合之群。因此，當該酯、醯胺、及/或醯亞胺存在於結構單元(i)中且經烷氧基化時，除了上述聚醚鏈以外，此(等)基團係存在的。該至少一個結構單元(i)之適宜前體之特定實例包括聚乙二醇單乙烯基醚，其分子量為約 1,000 至約 10,000 g/mol，或約 1,000 至約 6,000 g/mol，其分子量實質上係由式(I)中之 n 值控制。

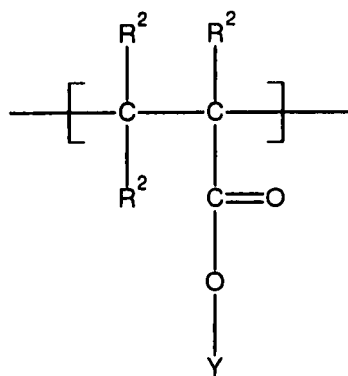
對於包含該至少一個結構單元(i)及該至少一個額外結構單元(ii)之聚合物而言，該至少一個結構單元(i)通常係以該聚合物之所有結構單元之總量計約 15 至約 50 莫耳%(更常見係約 25 至約 40 莫耳%)存在。

該羰基可另外定義為不飽和單羧酸衍生物，如任何彼等美國專利第 7,482,405 號中所引用者，將其引用不飽和單羧酸衍生物之部份以引用的方式併入本文中。適宜的羰基之其他實例包括不飽和二羧酸之二酯，如任何彼等美國專利第 7,482,405 號中所引用者，將其引用不飽和二羧酸之二酯之部份以引用的方式併入本文中。該至少一個額外結構單元(ii)之前體包含至少一個選自羰基、磺酸酯基、及磷酸酯基之群之基團。此外，該羰基可包括醯胺、酯、或該醯胺或酯之烷基化物。通常，該至少一個額外結構單元(ii)具有式(II)或其酸酐所表示之結構：

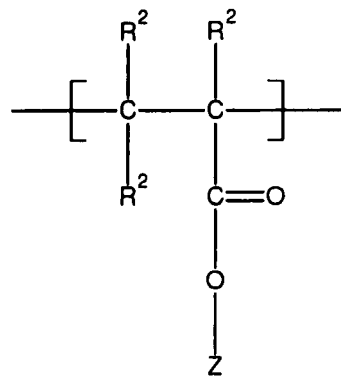


(II)

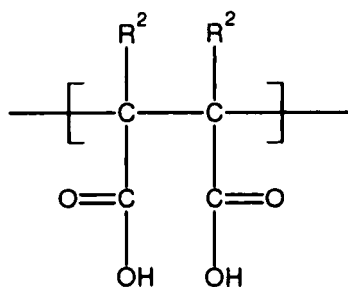
其中 R^2 係選自氫原子、烷基、芳基、及羰基之群；及 R^3 係選自氫原子、烷基、芳基、及羥烷基之群。例如，在一項實施例中， R^3 係氫原子且該至少一個額外結構單元(ii)之前體可係丙烯酸。或者，在另一項實施例中， R^3 係羥烷基且該至少一個結構單元(ii)之前體可係丙烯酸羥烷基酯或甲基丙烯酸羥烷基酯。該額外結構單元(ii)通常可另外由下式之至少一者表示：



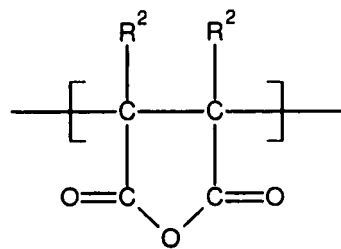
(II-1),



(II-2),



(II-3), 或



(II-4),

其中 R^2 係選自氫原子、烷基、芳基、及羰基之群；Y 係選自氫原子、烷基、芳基之群；且 Z 係羥烷基。在一項實

施例中，該至少一個額外結構單元(ii)係經進一步界定為至少兩個各具有該式(II)之不同的額外結構單元(ii)，且該等至少兩個不同的額外結構單元(ii)之前體可係選自如上所述適用於該至少一個額外結構單元(ii)之前體之任何上述化合物。

對於包含該至少一個結構單元(i)及該等至少兩個不同額外結構單元(ii)之聚合物而言，該等至少兩個不同額外結構單元(ii)通常係以約1:10至約10:1之莫耳比存在。

不欲受特定理論所限制，咸信在某些情況下，包含依以上莫耳比存在之該等至少兩個不同額外結構單元(ii)之聚合物具有增強的溶解度性質。該聚合物之增強的溶解度係有益的，因為在該聚合物纏繞在該水性組分之氧化矽及/或矽酸鹽之分子及/或小顆粒周圍之後，如果該聚合物之可溶性不足以在該水性組分中保持溶液形式，則具有該捕獲之氧化矽及/或矽酸鹽之聚合物本身可另外沈澱並沈積於該水性系統中之表面上。

通常，該聚合物僅包含如上所述之該至少一個結構單元(i)及該至少一個額外結構單元(ii)。然而，應瞭解該聚合物係不限於僅包含結構單元(i)及(ii)者，且在某些情況下，該聚合物可包含除彼等本文所述者以外之可選之結構單元。

通常，該聚合物之數目平均分子量為約25,000至約45,000，且更常見係約30,000至約40,000 g/mol。

該聚合物係以足以抑制溶於該水性組分中之氧化矽及/

或矽酸鹽化合物沈積之量存在於該水性系統中。為達到此等目的，可將該聚合物以約0.5至約500 ppm(更常見係約0.8至約350 ppm，且最常見係約1至約100 ppm)之量添加至該水性組分中。

於該水性組分中存在上述量之內之該聚合物可抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈澱及沈積於該水性系統中之表面上。通常，在40°C、pH約7.0下且在將該聚合物添加至該水性系統22小時後，至少約50重量%(及更常見係至少約70重量%)之添加該聚合物之前溶於該水性組分之氧化矽及/或矽酸鹽仍保持溶於該水性組分中。咸信，當該水性組分具有較鹼性之pH時，可獲得類似結果。

如上文間接提到，在該水性組分中該聚合物之存在抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於該水性系統中之表面上。此外，該聚合物顯示安定性及優越的抑制性質，甚至在具有鹼性pH之水性組分中亦然。相較於其他市售氧化矽積垢抑制劑，該聚合物之安定性及抑制性質，尤其係當該水性組分具有鹼性pH時，係與其相當且在某些情況下係遠較佳。

在一項實施例中，將該聚合物單獨添加至該水性系統中以在該水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上。在另一項實施例中，將該聚合物與一或多種其他單體、寡聚物、及/或聚合物組合使用，以在該水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上，及/或與其他水處理劑組合使用。其他單體、寡聚物、及/或聚合

物包括(但不限於)丙烯酸聚合物及共聚物及馬來酸及馬來酸酐聚合物及共聚物。其他水處理劑包括(但不限於)磷酸及其鹽、金屬螯合劑、腐蝕抑制劑、聚合物積垢控制分散劑、殺微生物劑、絮凝劑、混凝劑、氧清除劑、中和胺類、及積垢抑制劑。

已提出上述之本發明實施例已達說明及描述之目的。該等實施例不欲詳盡闡述或限制本發明。該等實施例係經選擇及描述以最佳解釋本發明原理及其實際應用而使其他熟習此項技術者以適合預期特定用途之本發明多種實施例形式及多種改良最恰當利用之本發明。

以下實例欲說明本發明且不應以任何方式將其視為限制本發明之範疇。

實例

自複數種前體形成多種氧化矽積垢抑制劑，產生具有不同結構單元之聚合物。聚合物1至3係根據本發明方法使用之氧化矽積垢抑制劑。用於形成聚合物1至3之前體之化學描述係提供於下。

至少一種結構單元(i)係以聚合物1至3中所存在之所有結構單元之總量計約15至約50莫耳%存在於聚合物1至3中。當該至少一個結構單元(i)包含至少兩個各由該式(I)表示之不同結構單元時，至少一個結構單元(i-1)及至少一個其他結構單元(i-2)係以約1:5至約5:1之莫耳比存在。烷氧基化乙烯基醚係聚合物1至3中該至少一個結構單元(i)之前體的代表。

至少一個額外結構單元(ii)亦存在於聚合物1至3中。當該至少一個額外結構單元(ii)包含至少兩個各由該式(II)表示之不同額外結構單元時，該等至少兩個額外結構單元係以約1:10至約10:1之莫耳比存在。丙烯酸、馬來酸酐、及丙烯酸羥烷基酯係聚合物1至3中該至少一個額外結構單元(ii)之前體的代​​表。聚合物1至3之所有前體係在使副反應最小(如果不能完全避免)之最佳條件下反應。

聚合物1包含丙烯酸與烷氧基化乙烯基醚之聚合產物，其數目平均分子量為約3,000 g/mol。

聚合物2包含丙烯酸、馬來酸酐、及烷氧基化乙烯基醚之聚合產物，其數目平均分子量為約5,800 g/mol。

聚合物3係馬來酸酐、丙烯酸羥烷基酯、及兩種不同的烷氧基化乙烯基醚之聚合產物，其數目平均分子量為約1,100及5,800 g/mol。

比較聚合物1至10係市售積垢抑制劑，其包含非根據本發明之聚合物。包括比較實例1至10以提供與根據本發明方法所使用之聚合物1至3之性能性質比較的基礎。

比較聚合物1係丙烯酸、甲基丙烯酸、及甲基丙烯酸之甲基聚乙二醇酯之三聚物，其數目平均分子量為約13,000 g/mol。

比較聚合物2係聚丙烯酸，其數目平均分子量為約4,000 g/mol。

比較聚合物3係呈鈉鹽形式之丙烯酸與馬來酸共聚物，其數目平均分子量為約50,000 g/mol。

比較聚合物4係聚(2-乙基噁唑啉)及丙烯酸共聚物之混合物，其係售作氧化矽積垢抑制劑且可以商標名 CARBOSPERSE® K-XP212購自 The Lubrizol Corporation。

比較聚合物5係丙烯酸、甲基丙烯酸、及牛磺酸-丙烯酸系單體之三聚物。

比較聚合物6係經改質之聚丙烯酸，其數目平均分子量為約3,000 g/mol。

比較聚合物7係丙烯酸、第三丁基丙烯醯胺、及2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸之三聚物，其數目平均分子量為約5,000 g/mol，其售作氧化矽積垢抑制劑，且可以商標名 ACUMER® 5000購自 Dow Chemical Company。

比較聚合物8係經改質之聚丙烯酸，其數目平均分子量為約20,000 g/mol。

比較聚合物9係呈鈉鹽形式之馬來酸及異丁烯之共聚物，其數目平均分子量為約4,000 g/mol。

比較聚合物10係聚丙烯酸，可能經馬來酸酐共單體改質，其係售作氧化矽積垢抑制劑，且可以商標名 Versaflex® Si購自 Akzo Nobel。

評估聚合物1至3及比較聚合物1至10以測定包括在pH 7.0及40°C下抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物自水性組分(其包括水、溶解氧化矽(矽酸鈉)、鈣離子(Ca^{2+})、鎂離子(Mg^{2+})、及氯離子(Cl^-))沈澱之性能性質。經由抑制測試測定溶解氧化矽及/或矽酸鹽保留在該水性組分中之量來測量該聚合物抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物自該水性組分

沈澱之能力。為了進行測試，製備三種水性儲備液：0.2 M Na_2SiO_3 溶液、0.2 M CaCl_2 及 0.2 M MgCl_2 溶液，及水中包含約 1,000 ppm 之聚合物之聚合物溶液。

製備 200.0 mL 之測試水性組分，其含有 5.0 mL 之該聚合物溶液、8.6 mL 0.2 M Na_2SiO_3 溶液、及 5.0 mL 0.2 M CaCl_2 /0.2 M MgCl_2 溶液，並以蒸餾水將體積調整至 200.0 mL。將該測試水性組分調整至 pH 7.0，且在整個測試中保持不變。該測試水性組分含有以下濃度：450 至 640 ppm 以 SiO_2 形式存在之溶解氧化矽、200 ppm Ca^{2+} 、120 ppm Mg^{2+} 、及 25 ppm 之該聚合物。將該測試水性組分置於含有 2-孔橡膠塞子之燒杯中。一個開口係供 pH 探針用及第二個係供取樣用。攪拌該測試水性組分，同時於循環浴中在 40 °C 下加熱之。定期移出 3.0 至 5.0 mL 樣品，並通過過濾器。採集 2.0 mL 之濾液樣品，並以蒸餾水稀釋至 25.0 mL。將一用於高範圍氧化矽之鉬酸鹽試劑枕之內容物(購自 Hach Co., Loveland, Colorado)添加至 10.0 mL 之該稀釋樣品中，並混合該稀釋樣品以溶解該鉬酸鹽試劑。隨後，將一酸試劑枕之內容物(購自 Hach Co., Loveland, Colorado)添加至該稀釋樣品中，並混合該稀釋樣品以溶解該酸試劑。使該稀釋樣品靜置 10 分鐘。隨後，將一檸檬酸枕之內容物(購自 Hach Co., Loveland, Colorado)添加至該稀釋樣品中，並混合該稀釋樣品以溶解該檸檬酸。使該稀釋樣品靜置兩分鐘，再測定該稀釋樣品中溶解氧化矽及/或矽酸鹽之濃度。該鉬酸鹽試劑與任何矽酸/矽酸鹽反應，且定量地形

成黃色化合物。該黃色化合物之顏色強度係與該測試水性組分中溶解氧化矽及/或矽酸鹽之存在量成正比。藉由用分光光度計測量該黃色化合物在450 nm處之吸收度來測定顏色強度。

在製備該測試水性組分後即刻及製備22小時後獲得其吸收度。在製備22小時後之溶解氧化矽及/或矽酸鹽之存在量表示安定化氧化矽濃度。一般而言，較高的安定化氧化矽濃度係作為氧化矽及/或矽酸鹽化合物之沈積抑制劑之該聚合物具有較高有效性的指標。

由於整個抑制測試中所利用之該等聚合物的濃度保持不變，不管該等溶解氧化矽及/或矽酸鹽之濃度，在製備22小時後該等溶解氧化矽及/或矽酸鹽之存在量精確地指示該聚合物作為氧化矽及/或矽酸鹽化合物之沈積抑制劑的有效性。不欲受任何特定理論所限制，威信當有限量或規定量之聚合物與溶解之氧化矽及/或矽酸鹽一起存在於該水性組分中時，該聚合物與該溶解之氧化矽及/或矽酸鹽結合。當過量之溶解氧化矽及/或矽酸鹽存在於該水性組分中時，可將該聚合物覆蓋至該聚合物與氧化矽及/或矽酸鹽完全或實質結合之程度，即「用完」。此時，任何殘留之溶解氧化矽及/或矽酸鹽係游離地可與陽離子或類似溶解之氧化矽及/或矽酸鹽反應，因此最終導致氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈澱及沈積。

利用上述抑制測試評估聚合物1至3及比較聚合物1至10。該等評估結果係顯示於下表1中。

表 1

	實例1	實例2	實例3
聚合物	1	2	3
初始溶解氧化矽及/或矽酸鹽，ppm	574.9	600.3	524.8
22小時之後的溶解氧化矽及/或矽酸鹽，ppm	387.5	425.0	487.5

	比較實例1	比較實例2	比較實例3	比較實例4	比較實例5
比較聚合物	1	2	3	4	5
初始溶解氧化矽及/或矽酸鹽，ppm	463.0	500.0	463.0	493.8	500.0
22小時之後的溶解氧化矽及/或矽酸鹽，ppm	175.0	175.0	187.5	200.0	200.0

	比較實例6	比較實例7	比較實例8	比較實例9	比較實例10
比較聚合物	6	7	8	9	10
初始溶解氧化矽及/或矽酸鹽，ppm	512.8	450.2	487.4	500.0	N/A
22小時之後的溶解氧化矽及/或矽酸鹽，ppm	200.0	212.5	212.5	212.5	212.5

如自表中所呈現之數據可看到，相較於比較實例1至10，實例1至3指示當使用聚合物1至3時，獲得極佳的安定化氧化矽濃度。參考圖1之圖表，相對於該等比較實例1至10，外觀顯示實例1至3具有極佳結果。因此，實例1至3顯示優於比較實例1至10之性能之卓越性能。實例3優於所測試之所有實例及比較實例。吾人認為此性能部份係由於該聚合物及其結構之故。

已以說明方式描述本發明，且應瞭解所使用之術語目的在於文字描述之本質，而非其限制本質。顯然，根據以上教示，本發明可進行諸多改良及變化。因此，應瞭解在隨附申請專利範圍之範疇內，可以特定所述以外之方式來實踐本發明。

【圖式簡單說明】

圖1係一說明聚合物1至3及比較聚合物1至10在pH 7.0及40°C下22小時後之安定化氧化矽濃度之條形圖。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99129754

※申請日：99.9.2

※IPC 分類：C02F 5/10 (2006.01)
C08F 16/06 (2006.01)

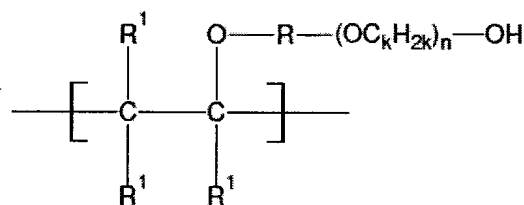
一、發明名稱：(中文/英文)

在水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積之方法

METHOD FOR INHIBITING THE DEPOSITION OF SILICA AND/OR
SILICATE COMPOUNDS IN AQUEOUS SYSTEMS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種在水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上之方法。該方法包括將聚合物添加至該水性系統中之步驟。該聚合物包含至少一個結構單元(i)及至少一個額外結構單元(ii)。該結構單元(i)係由下式表示：

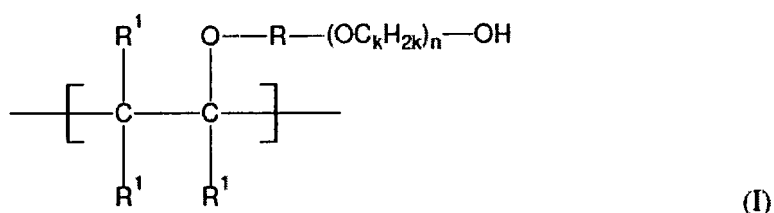


(I)

其中R係含至少2個碳原子之烷基；R¹係選自氫原子、烷基、芳基、酯、醯胺、及醯亞胺之群；k係2至4；且n係至少約10。該額外結構單元(ii)含有至少一個選自羰基、磺酸酯基、及磷酸酯基之群之基團。

三、英文發明摘要：

A method of inhibiting the deposition of silica and/or silicate compounds on a surface in an aqueous system is provided. The method comprises the step of adding a polymer to the aqueous system. The polymer comprises at least one constitutional unit (i) and at least one additional constitutional unit (ii). The constitutional unit (i) is represented by the formula:

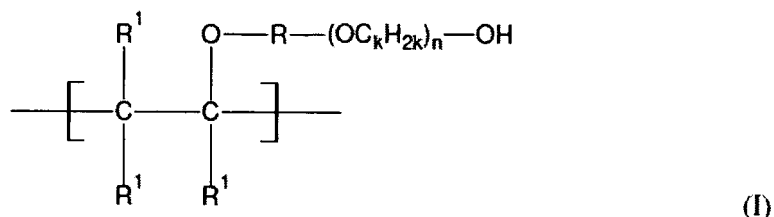


wherein R is an alkyl group having at least 2 carbon atoms; R¹ is selected from the group of a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an ester, an amide, and an imide; k is 2 to 4; and n is at least about 10. The additional constitutional unit (ii) contains at least one group selected from the group of carbonyl groups, sulfonate groups, and phosphate groups.

七、申請專利範圍：

1. 一種在水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上之方法，該方法包括將聚合物添加至該水性系統中之步驟，該聚合物包含：

(i)至少一個由下式表示之結構單元：



其中R係含至少2個碳原子之烷基；R¹係選自氫原子、烷基、芳基、酯、醯胺、及醯亞胺之群；k係2至4；且n係至少約10；及

(ii)至少一個額外結構單元，其含有至少一個選自羰基、磺酸酯基、及磷酸酯基之群之基團。

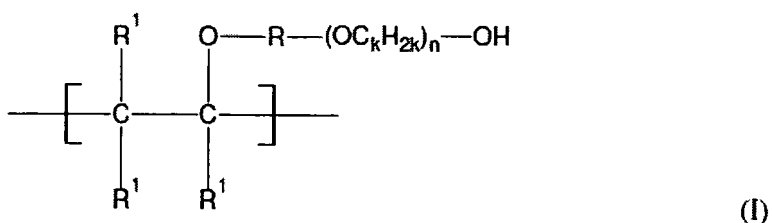
2. 一種在水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上之方法，該方法包括以下步驟：

在該水性系統中提供水；

使該水在該水性系統中循環；及

將聚合物引入該水中，該聚合物包含：

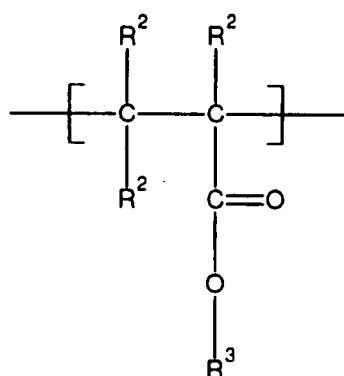
(i)至少一個由下式表示之結構單元：



其中R係含至少2個碳原子之烷基；R¹係選自氫原子、烷基、芳基、酯、醃胺、及醃亞胺之群；k係2至4；且n係至少約10；及

(ii)至少一個額外結構單元，其含有至少一個選自羰基、磺酸酯基、及磷酸酯基之群之基團。

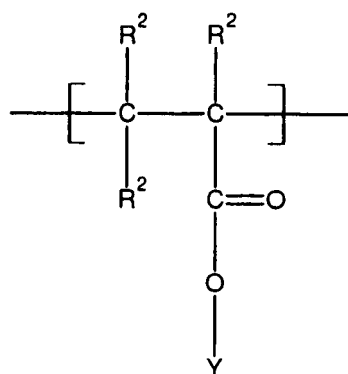
3. 如請求項1或2中任一項之方法，其中在至少一個該等結構單元(i)中，n係至少60。
4. 如請求項1或2中任一項之方法，其中在至少一個該等結構單元(i)中，n係至少125。
5. 如請求項1或2中任一項之方法，其中該至少一個結構單元(i)係經進一步界定為至少兩個各由該式(I)表示之不同結構單元，其中在至少一個由該式(I)表示之結構單元(i-1)中，n係大於約20，且其中在至少一個由該式(I)表示之其他結構單元(i-2)中，n係大於約60。
6. 如請求項5之方法，其中在至少一個由式(I)表示之其他結構單元(i-2)中，n係大於約125。
7. 如請求項6之方法，其中在至少一個由式(I)表示之結構單元(i-1)中，n係大於約60。
8. 如請求項5之方法，其中該等結構單元(i-1)及(i-2)係以約1:5至約5:1之莫耳比存在。
9. 如請求項1或2中任一項之方法，其中該額外結構單元(ii)係進一步由式(II)或其酸酐表示：



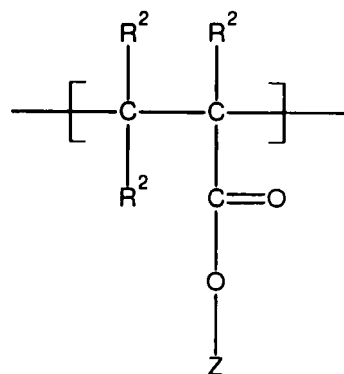
(II)

其中 R^2 係選自氫原子、烷基、芳基、及羰基之群；及 R^3 係選自氫原子、烷基、芳基、及羥烷基之群。

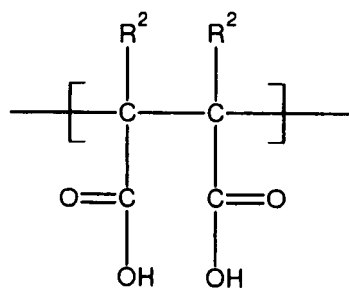
10. 如請求項9之方法，其中該額外結構單元(ii)係進一步由下列式中之至少一者表示：



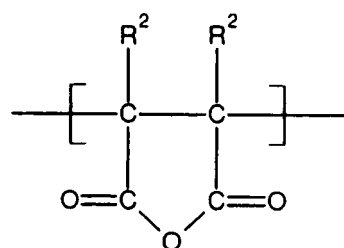
(II-1),



(II-2),



(II-3), 或



(II-4),

其中 R^2 係選自氫原子、烷基、芳基、及羰基之群；Y 係選自氫原子、烷基、及芳基之群；且 Z 係羥烷基。

11. 如請求項10之方法，其中該至少一個額外結構單元(ii)係經進一步界定為至少兩個選自由式(II-1)至(II-4)表示之基團之不同額外結構單元。

12. 如請求項11之方法，其中該等至少兩個不同額外結構單元係以約1:10至約10:1之莫耳比存在。
13. 如請求項1或2中任一項之方法，其中該結構單元(i)係以基於該聚合物中之所有結構單元之總量計約15至約50莫耳%存在於該聚合物中。
14. 如請求項1或2中任一項之方法，其中該聚合物之數目平均分子量為約25,000至約45,000 g/mol。
15. 如請求項14之方法，其中該聚合物之數目平均分子量為約30,000至約40,000 g/mol。
16. 如請求項1之方法，其中該水性系統包括包含溶於其中之氧化矽及/或矽酸鹽之水性組分。
17. 如請求項16之方法，其中將該聚合物以約0.5 ppm至約500 ppm之量添加至該水性組分中。
18. 如請求項17之方法，其中將該聚合物以約0.8 ppm至約350 ppm之量添加至該水性組分中。
19. 如請求項18之方法，其中將該聚合物以約1 ppm至約100 ppm之量添加至該水性組分中。
20. 如請求項16至19中任一項之方法，其中在添加該聚合物22小時後，至少約50%之在添加該聚合物之前溶於該水性組分中之氧化矽及/或矽酸鹽仍保持溶於該水性組分中。
21. 如請求項20之方法，其中在添加該聚合物22小時後，至少約70%之在添加該聚合物前溶於該水性組分中之氧化矽及/或矽酸鹽仍保持溶於該水性組分中。

22. 如請求項16至19中任一項之方法，其中水係基於100重量份之該水性組分計至少約90至約99.5重量%之量存在於該水性組分中。
23. 如請求項1或2中任一項之方法，其中該水性系統包括逆滲透裝置。
24. 一種在水性系統中抑制氧化矽及/或矽酸鹽化合物沈積於表面上之方法，該方法包括將聚合物添加至該水性系統中之步驟，該聚合物包含以下各者之反應產物：
- (i)具有至少10個存在於其聚醚鏈中之伸烷基氧基之烷氧基化乙烯基醚；及
 - (ii)含有至少一個選自羰基、磺酸酯基、及磷酸酯基之羧基之基團之不飽和化合物。

八、圖式：

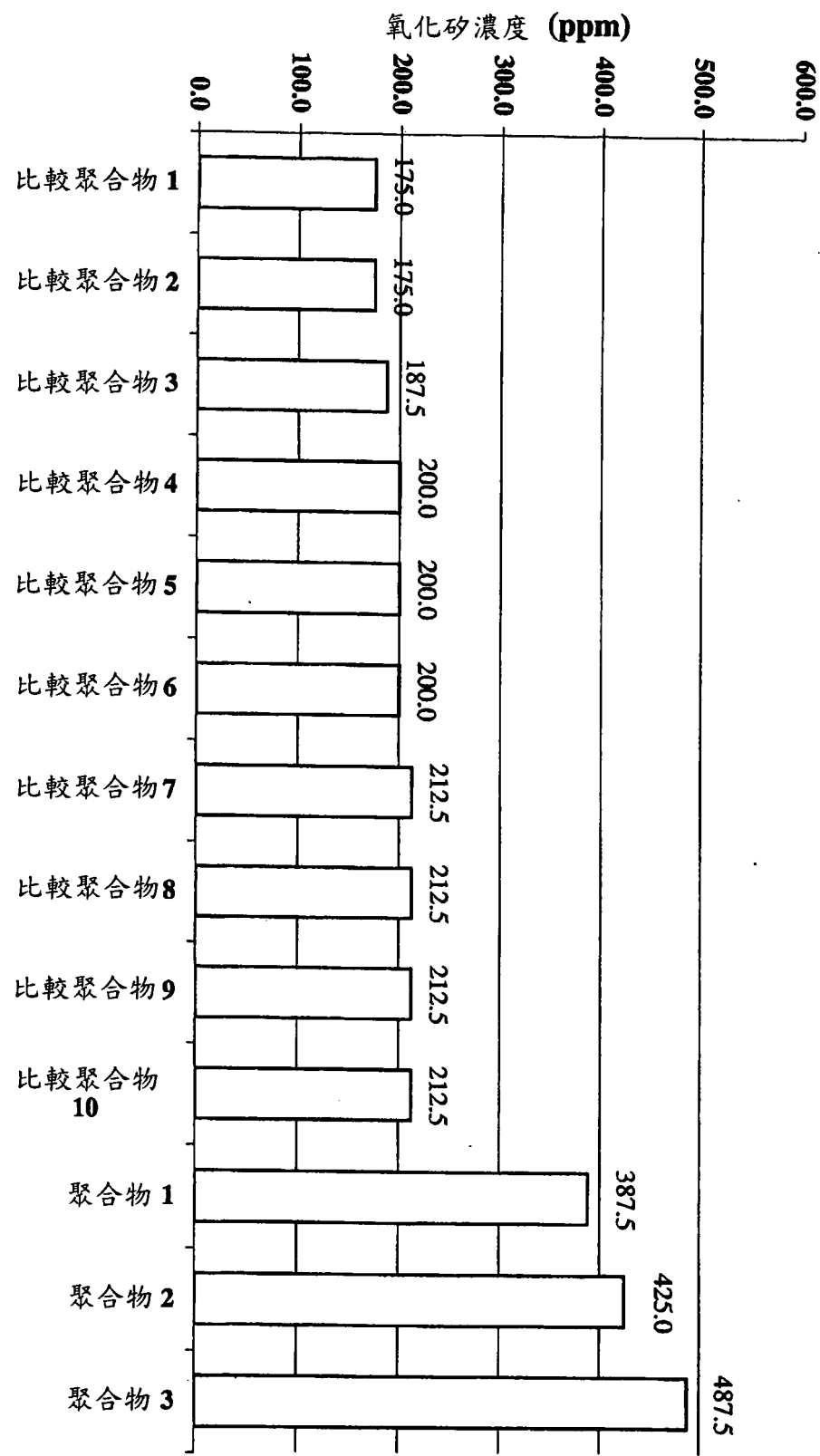


圖 1

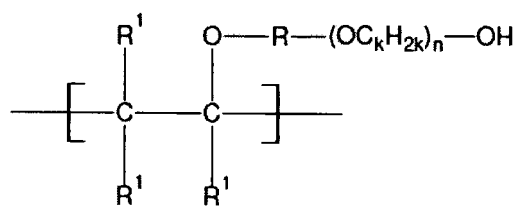
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)