



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00806180.7

[45] 授权公告日 2006年1月25日

[11] 授权公告号 CN 1238561C

[22] 申请日 2000.4.10 [21] 申请号 00806180.7

[30] 优先权

[32] 1999.4.12 [33] US [31] 09/291,154

[86] 国际申请 PCT/US2000/009545 2000.4.10

[87] 国际公布 WO2000/061836 英 2000.10.19

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.12

[71] 专利权人 贝茨迪尔博恩公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 程龙春

审查员 罗宁

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于辉

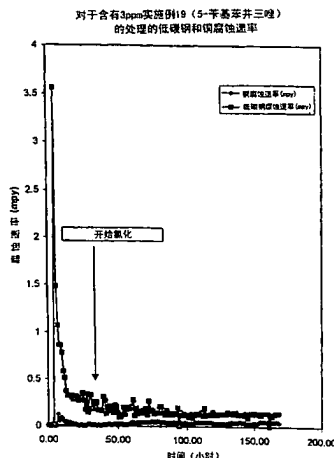
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

[54] 发明名称

耐卤素的腐蚀抑制剂

[57] 摘要

本发明公开了非卤素取代的含氮的芳香族化合物，它在使用卤素型生物杀伤剂处理的含水体系中是有效的铜腐蚀抑制剂。本发明的物质在没有卤素存在下显示出与甲苯基三唑相当的铜腐蚀抑制作用，而在卤素存在的含水体系中显示了低于2.5密耳/每年的铜腐蚀速率，以及对于在所要处理的含水体系中的卤素需要量没有显示出不利影响。



1. 选自5,6-二甲基苯并三唑、5,6-二苯基苯并三唑、5-苯甲酰基苯并三唑、5-苄基-苯并三唑和5-苯基-苯并三唑的非卤化的取代苯并三唑用作与用氧化性卤素处理的含水体系接触的铜表面腐蚀抑制剂的用途，所述腐蚀抑制剂：

a) 在没有氧化性卤素生物杀伤处理的含水体系中显示出低于0.3mpy的18小时平均铜腐蚀速率；和

b) 在用5ppm氧化性卤素生物杀伤处理之后的含水体系中显示出低于2.5mpy的22小时平均铜腐蚀速率；和

c) 在用5ppm氯处理之后的含水体系中在第19小时显示出至少4.0ppm的游离氯浓度；和

d) 在用5ppm氯处理之后的含水体系中在第40小时显示出至少2.0ppm的游离氯浓度。

耐卤素的腐蚀抑制剂

本发明概述

本发明者已经发现，存在在有卤素的含水体系中是有效的腐蚀抑制剂的非卤代的取代芳香族物质。本发明的耐卤素腐蚀抑制剂在没有卤素存在下至少与甲苯基三唑同样有效，而在卤素存在下仍是相当有效的，而且实质上不会影响所要处理的含水体系的卤素需要量。

本发明的背景

三唑在各种含水体系中抑制铜和铁合金的腐蚀的应用是大家所熟知的。在工业冷却水系统中，苯并三唑和甲苯基三唑是最常见的。甲苯基三唑因为它的低成本而一般是优选的。三唑是成膜物质，它在体系中为金属或金属氧化物表面提供有效的覆盖作用，从而提供保护作用抵抗在含水体系中存在的腐蚀性元素。除了各种唑类的成膜趋势，它们还沉淀可溶性的二价铜离子。铜离子的沉淀阻止铜离子输送至亚铁表面上，在铜离子和铁原子之间的电流反应导致铁类金属的麻点腐蚀。

尽管唑类在腐蚀抑制上的使用是广泛的，但它们的使用存在缺点，尤其对于甲苯基三唑而言。当唑类与氧化性的卤素型生物杀伤剂混用时，会遇到最严重的缺点。氧化性卤素元素如元素氯，溴，它们的次卤酸，或它们的碱溶液（即次氯酸根或次溴酸根离子的溶液）是用于在冷却水系统中控制微生物生长的最常用物质。当已受到唑类保护的铜或铁合金暴露于氧化性卤素时，防腐作用被破坏。在破坏后，难以在甲苯基三唑处理过的体系中形成新的保护膜，该体系

是卤化的、尤其连续被卤化的。常常使用非常高剂量的甲苯基三唑来改进性能，但常常只获得有限的成功。

在氧化性卤素存在下唑类膜的保护作用的瓦解是文献中充分描述的。例如，US5,772,919公开了卤代苯并三唑在含水体系中作为腐蚀抑制剂的用途。公开在US5,772,919中的卤代苯并三唑被发现在氯存在下是有效的。

US4,642,221公开了芳族三唑如苯三唑和苯并三唑的衍生物如烷基取代三唑与亚氨基化合物相结合来抑制在含水体系中的腐蚀的用途。

US4,184,991公开了抑制铁金属的腐蚀的一种组合物和方法，该方法包括用苯并三唑、甲苯基三唑、取代苯并三唑或取代甲苯基三唑与丙烯酸或甲基丙烯酸酯聚合物的混合物处理含水体系。

US5,217,686公开了抗腐蚀剂，它包括烷氧基苯并三唑与巯基苯并噻唑，甲苯基三唑，苯并三唑，取代苯并三唑和/或1-苯基-5-巯基四唑的混合物。

US5,141,675公开了抗腐蚀剂，它包括聚磷酸盐与唑类如烷基或烷氧基苯并三唑，巯基苯并噻唑，甲苯基三唑，苯并三唑，取代苯并三唑和/或1-苯基-5-巯基四唑的混合物。

附图的简述

图1是对于包括甲苯基三唑的处理而言腐蚀速率(mpy)/时间(小时)的曲线图。

图2是对于包括4,7-二甲基苯并三唑的处理而言腐蚀速率(mpy)/时间(小时)的曲线图。

图3是对于包括5-苄基苯并三唑的处理而言腐蚀速率(mpy)/时间(小时)的曲线图。

优选实施方案的说明

本发明者已经发现，存在用作用卤素处理的含水体系的有效铜腐蚀抑制剂的一种非卤代的含氮芳香族化合物。本发明的抗腐蚀性物质是那些含氮的芳族化合物，在没有卤素存在下它提供了与甲基三唑相当的在含水体系中的铜腐蚀抑制作用；在卤素存在时在含水体系中提供了低于2.5密耳/每年(mills per year, 简写为mpy)的铜腐蚀速率；以及对于在所要处理的体系中的卤素需要没有显示出不利影响。被发现在含水体系中在卤素存在下是有效的铜腐蚀抑制剂的该含氮的芳族化合物没有落在任何容易辨别的化学品类别中。因此，符合这一标准的那些物质在下文中被分类为“耐卤素的铜腐蚀抑制剂”(HRCCI)。

本发明者已经开发了试验方法的独特的组合条件，通过它使得本领域技术人员能够容易地确认何种非卤代的含氮的芳族化合物是HRCCI类。本发明者已经发现，由如下所述的非卤代的含氮的芳族物质来举例的HRCCI物质在用卤素处理的含水体系中提供有效的耐卤素的防腐蚀作用。

本发明者发现，通过将唑的苯环上的一个或多个氢取代而提供了一种成膜的防腐剂，后者在含水体系中可以抵抗氧化性生物杀伤剂的破坏。本发明者发现，根据这一被取代的结构部分的类型或异构化位置不能预见它作为耐卤素的铜腐蚀抑制剂的效力。本发明者发现，满足下面四个容易测试的标准的非卤代的、含氮的芳族化合物在用卤素处理的含水体系中是有效的腐蚀抑制剂。该四个标准是：(a)在没有卤素存在下对铜的18小时平均腐蚀速率是低于约0.3密耳/每年(mpy)；(b)在百万分之5(5ppm)卤素存在下对铜的22小时平均腐蚀速率是低于约2.5密耳/每年(mpy)；和(c)当提供5ppm的初始氯浓度时在19小时后游离氯浓度为至少大约4.0ppm；和(d)当提供5ppm的初始氯浓度时在40小时之后游离氯浓度为至少大约2.0ppm。

在测试很多数量的取代苯并三唑，苯并恶唑和苯并咪唑物质之后，已经发现，出奇少的几种能够满足这四部分“测试”并在有卤素的含水体系中提供与甲基三唑相当的抗腐蚀效力。

在用本发明的HRCCI物质处理含水体系时，HRCCI优选被连续加入到水中。优选的处理浓度范围是约0.2到10ppm。然而，连续进料不是必需的。该HRCCI物质能够以足以形成保护膜的浓度加入，之后进料能够中断很长一段时间。

本发明的HRCCI物质可与其它普通的水处理物质一起使用，其中包括不同的腐蚀抑制剂，以及表面活性剂，防垢剂，分散剂，pH值调整剂等。

本发明现在参考多个特定的实施例进一步描述，这些实施例仅仅被认为是举例性质的而不限制本发明的范围。

实施例1

首先使用Beaker(烧杯)腐蚀试验装置(BCTA)来评价非卤代的含氮的芳族化合物的腐蚀抑制活性。该BCTA由装有空气/ CO_2 吹扫管、铜质电化学探针和磁力搅拌器的烧杯组成。试验溶液是1.9升。在该试验期间连续进行空气/ CO_2 吹扫。参比电极和反电极是由哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金(Hastelloy)C22制成。将烧杯浸入水浴中以实施温度控制。使用极化电阻技术，定期获得探针的电化学腐蚀数据。所有的试验是使用400 rpm搅拌速率在 49°C (120°F)下进行的。

对于所有BCTA试验，使用含有500ppm Ca(按 CaCO_3)，250ppm Mg(按 CaCO_3)，354ppm氯根，和240ppm硫酸根的水。体系pH值被控制在7.2，目标碱度是15ppm，按 CaCO_3 计。除了测试了铜腐蚀抑制作用的唑和取代唑物质，还使用下面的含水体系：15ppm 正- PO_4 (按 PO_4)；3ppm P_2O_7 (按 PO_4)和10ppm的HPS-1(丙烯酸和烯丙基羟基丙基磺酸醚钠盐的共聚物)。

铜探针被浸入含有各种取代唑物质的试验水中达到大约18小时。由于该腐蚀速率已稳定，将漂白剂溶液(NaOCl ，氯源)注入试验水中。试验继续进行另外22小时。在40小时试验过程中定期测量铜的腐蚀速率。在漂白剂加入之后腐蚀速率的变化是在氯化条件下被试验物质的效力的指示。在第18小时加入漂白剂溶液(5ppm，按氯计)之后，使用DPD方法在第19、20、21、22、23和40小时分析游离氯浓度。表I总结了这些数据。

表I的数据是在有关本发明的HRCCI功能的四个步骤标准下评价的。该四个步骤标准是：步骤1：在没有卤素存在下对铜的18小时平均腐蚀速率是低于大约0.3密耳/每年(mpy)。步骤2：在5ppm卤素存在下对铜的22小时平均腐蚀速率是低于大约2.5密耳/每年(mpy)。步骤3：当提供5ppm的初始卤素浓度时，在19小时游离氯浓度为至少大约4.0ppm。步骤4：当提供5ppm的初始卤素浓度时，在40小时游离氯浓度为至少大约2.0ppm。

表II总结了被试验物质的四部分评价的结果。

表 I

抑制剂	平均腐蚀	平均腐蚀	游离 Cl_2	游离 Cl_2	游离 Cl_2	游离 Cl_2	游离 Cl_2	游离 Cl_2
	速率mpy	速率mpy	@	@	@	@	@	@
	0-18小时	18-40小时	19小时	20小时	21小时	22小时	23小时	40小时
空白	0.333	3.876	4.81	4.76	4.63	4.49	4.30	1.90
苯并三唑	0.021	2.593	4.84	4.78	4.70	4.61	4.45	2.85
甲苯基三唑	0.017	2.762	4.72	4.60	4.51	4.44	4.28	2.74
2-(5-氨基-戊基)-苯并三唑	0.039	3.185	2.07	1.90	1.65	1.37	1.18	0.07
2-氨基-5-氯-苯并恶唑	0.028	0.024	0.35	0.13	0.13	0.13	0.13	0.04
2-丁基-5,6-二氯-苯并咪唑	0.046	4.479	4.40	4.20	4.08	3.93	3.88	2.18
2-甲基-5,6-(亚甲基二氧基)苯	0.108	0.455	0.60	0.33	0.15	0.13	0.13	0.03

并咪唑								
4,5,6,7-四甲基-苯并三唑	0.010	1.068	3.35	2.55	1.65	0.68	0.45	0.03
4,7-二甲基-苯并三唑	0.007	3.156	4.35	4.10	3.90	3.68	3.50	1.10
4-磺酸-苯并三唑	0.162	4.855	4.90	4.75	4.65	4.40	4.23	2.29
5,6-苯并-苯并三唑	0.022	2.528	4.55	4.18	4.08	3.90	3.80	1.50
5,6-二氯-2-甲基-苯并咪唑	0.038	5.941	4.23	4.20	4.00	3.78	3.65	1.88
5,6-二氯-4,7-二甲基-苯并三唑	0.029	4.715	4.50	4.25	4.05	3.98	3.80	1.93
5,6-二氯-苯并咪唑	0.020	8.079	4.65	4.58	4.45	4.32	4.23	2.13
5,6-二甲基-苯并三唑	0.021	0.485	4.55	4.55	4.38	4.33	4.25	3.15
5,6-二苯基-苯并三唑	0.018	0.016	4.58	4.50	4.43	4.40	4.30	3.73
5-苯甲酰基-苯并三唑	0.026	0.041	4.58	4.58	4.53	4.48	4.48	3.70
5-苄基-苯并三唑	0.008	0.005	4.75	4.60	4.45	4.40	4.35	3.65
5-羧酸-6-甲氧基-苯并三唑	1.627	1.708	4.25	3.95	3.48	3.25	2.88	0.29
5-羧酸-苯并三唑	0.459	1.131	4.88	4.67	4.43	4.38	4.17	1.43
5-硝基-苯并三唑	0.018	3.927	4.80	4.73	4.40	4.28	4.02	1.68
5-苯基-苯并三唑	0.015	0.007	4.33	4.30	4.20	4.20	4.20	3.35
5-苯基硫醇-苯并三唑	0.024	3.952	3.73	3.50	3.33	3.20	3.15	1.63
5-磺酸-苯并三唑	0.158	4.864	4.70	4.53	4.38	4.23	4.10	2.13

表II

抑制剂	标准1 平均腐蚀速率 0-18小时 <0.3mpy	标准2 平均腐蚀速率 18-40小时 <2.5mpy	标准3 游离Cl ₂ @19小时 >4ppm	标准4 游离Cl ₂ @40小时 >2ppm	耐卤素的腐 蚀抑制剂
空白	失败	失败	通过	失败	失败
苯并三唑	通过	失败	通过	通过	失败
甲苯基三唑	通过	失败	通过	通过	失败

2-(5-氨基-戊基)-苯并三唑	通过	失败	失败	失败	失败
2-氨基-5-氯-苯并咪唑	通过	通过	失败	失败	失败
2-丁基-5,6-二氯-苯并咪唑	通过	失败	通过	通过	失败
2-甲基-5,6-(亚甲基二氧基) 苯并咪唑	通过	通过	失败	失败	失败
4,5,6,7-四甲基-苯并三唑	通过	通过	失败	失败	失败
4,7-二甲基-苯并三唑	通过	失败	通过	失败	失败
4-磺酸-苯并三唑	通过	失败	通过	通过	失败
5,6-苯并-苯并三唑	通过	失败	通过	失败	失败
5,6-二氯-2-甲基-苯并咪唑	通过	失败	通过	失败	失败
5,6-二氯-4,7-二甲基-苯并 三唑	通过	失败	通过	失败	失败
5,6-二氯-苯并咪唑	通过	失败	通过	通过	失败
5,6-二甲基-苯并三唑	通过	通过	通过	通过	通过
5,6-二苯基-苯并三唑	通过	通过	通过	通过	通过
5-苯甲酰基-苯并三唑	通过	通过	通过	通过	通过
5-苄基-苯并三唑	通过	通过	通过	通过	通过
5-羧酸-6-甲氧基-苯并三唑	失败	通过	通过	失败	失败
5-羧酸-苯并三唑	失败	通过	通过	失败	失败
5-硝基-苯并三唑	通过	失败	通过	失败	失败
5-苯基-苯并三唑	通过	通过	通过	通过	通过
5-苯基硫醇-苯并三唑	通过	失败	失败	失败	失败
5-磺酸-苯并三唑	通过	失败	通过	通过	失败

实施例 2

还使用Bench Top Recirculating Unit (BTU) 测试来自以上BCTA试验的所选择物质。该BTU被设计用来测量一种处理液防止腐蚀和结

垢的能力。该已处理的水被循环通过旁路导架，在其中插入腐蚀试片和探针并通过在Plexiglass®(Rohm & Haas的商标)模块中安装的热交换管。该热交换器装有电热器，这样在热交换管上的热负荷能够进行改变并控制在0—11,000BTU/ft²/hr范围内。水通过该装置的流速能够控制在0—140.2cm/sec(0—4.6ft/sec)范围内。使用线性极化电阻测量来获得腐蚀速率。不锈钢探针用作反电极和参比电极。

试验水含有500ppm Ca(按CaCO₃)，250ppm Mg(按CaCO₃)，354ppm 氯根，和240ppm硫酸根。通过添加硫酸将pH值控制在7.2，目标M碱度是大约25ppm，按CaCO₃计。除了使用被测试的铜腐蚀抑制作用的物质，还使用下面的处理试剂：15ppm正-PO₄(按PO₄)；3ppm P₂O₇(按PO₄)和10ppm的HPS-1(丙烯酸和烷基羟基丙基磺酸醚钠盐的共聚物)。

被测试的金属件包括铜探针，3个铜样片，低碳钢探针，3个低碳钢样片，和铜质热交换管。水流速度被控制在4ft/sec，而本体水温度保持在120° F。

在起动该连续氯化之前，金属试样在再循环条件下暴露24小时。通过使用氧化还原电位(ORP)控制，将贮槽中的游离氯浓度保持在0.1—0.15 ppm。

在BTU中测试的物质是甲苯基三唑，4,7-二甲基苯并三唑和5-苄基苯并三唑。在试验期间，连续加入3ppm的处理物质。试验金属试样在没有氯化的情况下被钝化24小时。然后通过连续加入漂白剂溶液来起动连续的氯化。铜和低碳钢的结果示于图1, 2和3中。

图1给出了对于包括3ppm甲苯基三唑的处理而言的低碳钢和铜的腐蚀速率。在没有氯加入时在第一个24小时观察到两物质的低腐蚀速率。当开始氯化时，铜腐蚀速率急剧增加。这表明在氯存在下甲苯基三唑抗铜腐蚀效力下降。在铜腐蚀速率增加之后该低碳钢腐蚀速率显著升高。这表明铜腐蚀强烈影响低碳钢的腐蚀抑制作用。

图2给出了对于包括3ppm 4,7-二甲基苯并三唑的处理而言的低碳钢和铜的腐蚀速率。这些结果与图1的甲基苯并三唑的结果相似。

图3给出了对于包括3ppm 5-甲基苯并三唑的处理而言的低碳钢和铜的腐蚀速率。在氯化之后该腐蚀速率的变化很小。

总结在图1, 2和3中的结果表明, 在Beaker腐蚀试验中测定的腐蚀抑制作用影响的特征与在模拟的流动水的换热系统中观察到的那些一致。

尽管已经针对本发明的特定实施方案描述了本发明, 很明显, 本发明的各种其它形式和改变对于本领域的那些技术人员是显而易见的。所附的权利要求和本发明通常认为覆盖了在本发明的范围内的所有那些明显的形式和变化。

对于含有3ppm实施例3（甲苯基三唑）
的处理的低碳钢和铜腐蚀速率

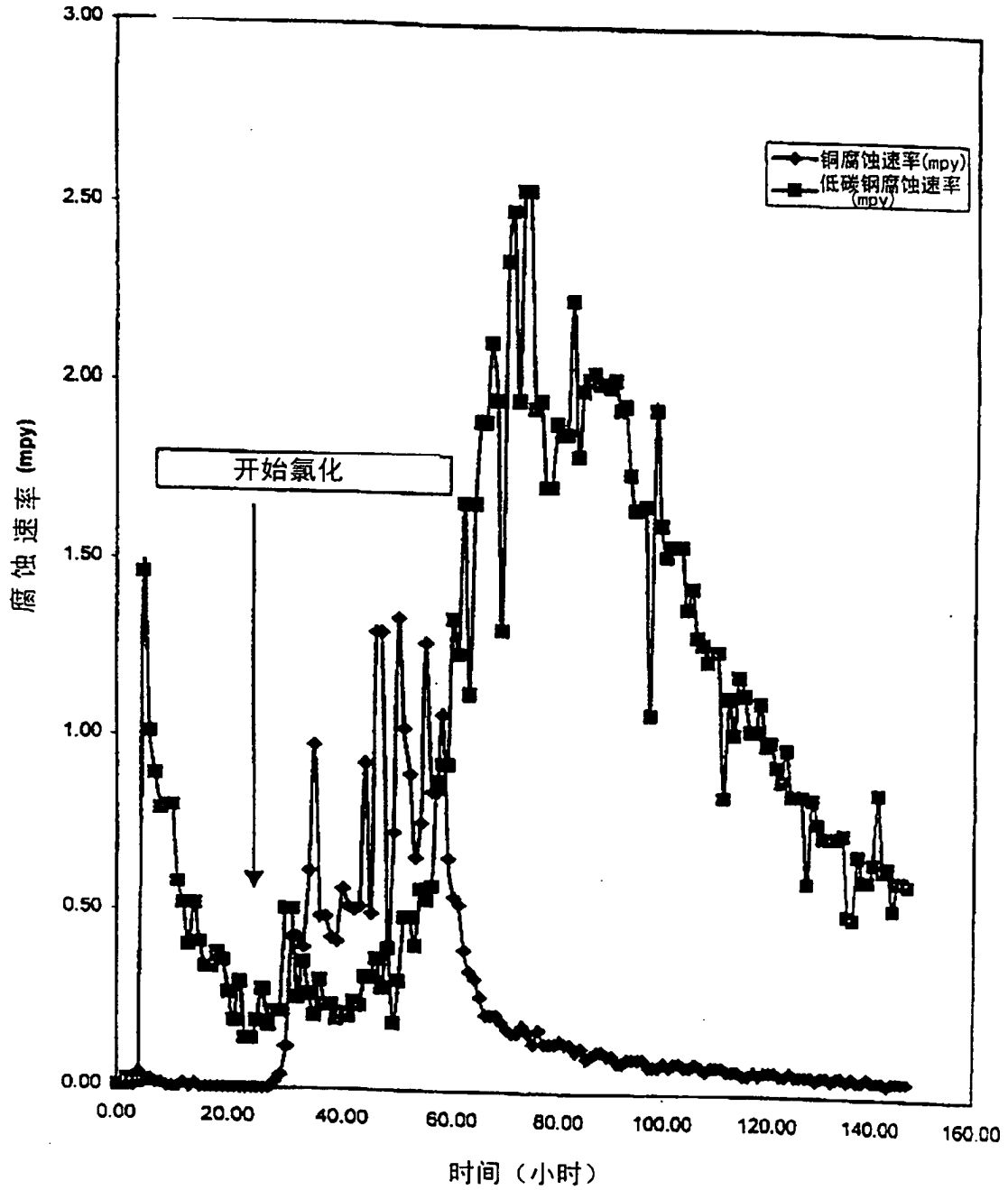


图 1

对于含有3ppm实施例10 (4,7-二甲基苯并三唑)
的处理的低碳钢和铜腐蚀速率

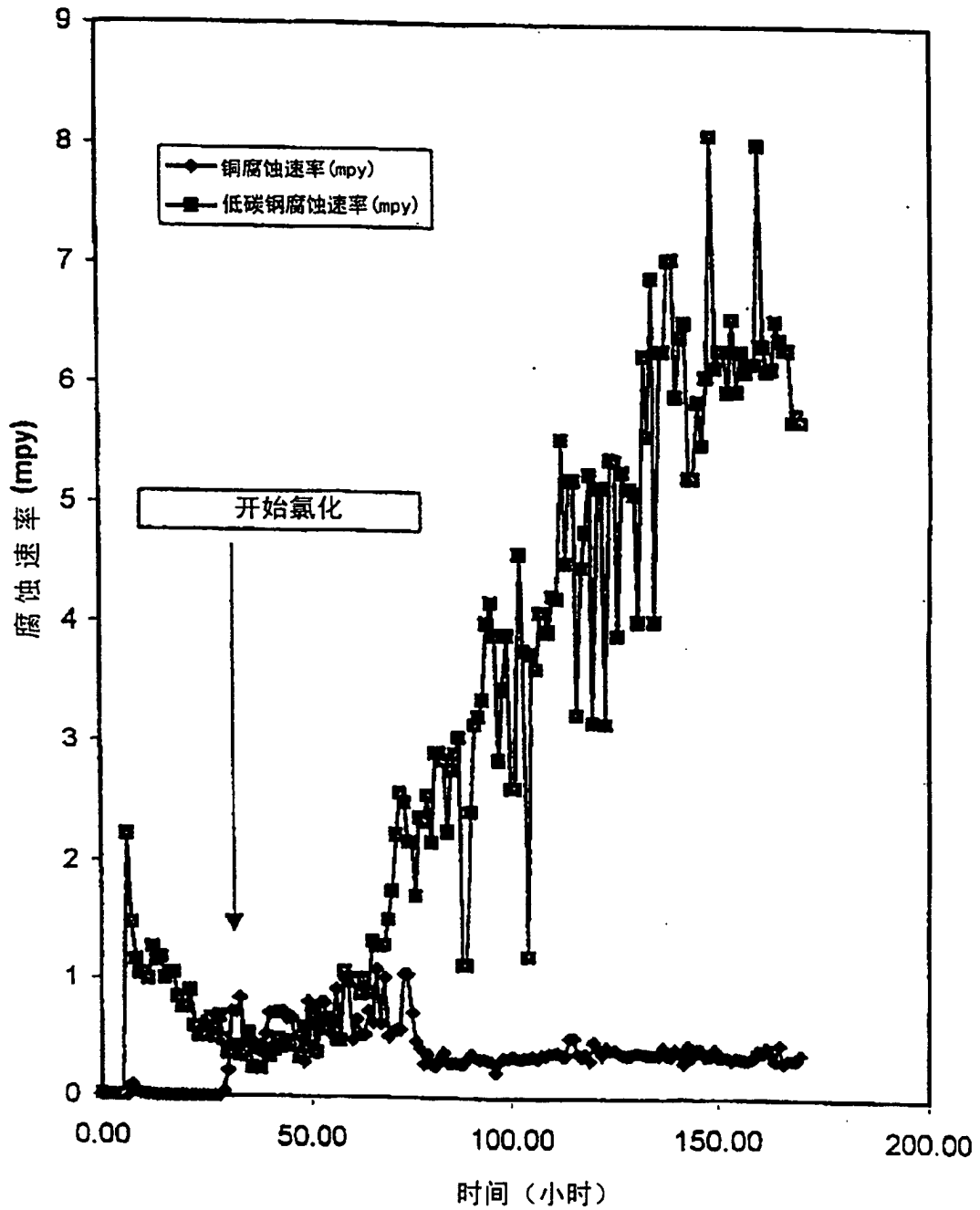


图2

对于含有3ppm实施例19 (5-苄基苯并三唑)
的处理的低碳钢和铜腐蚀速率

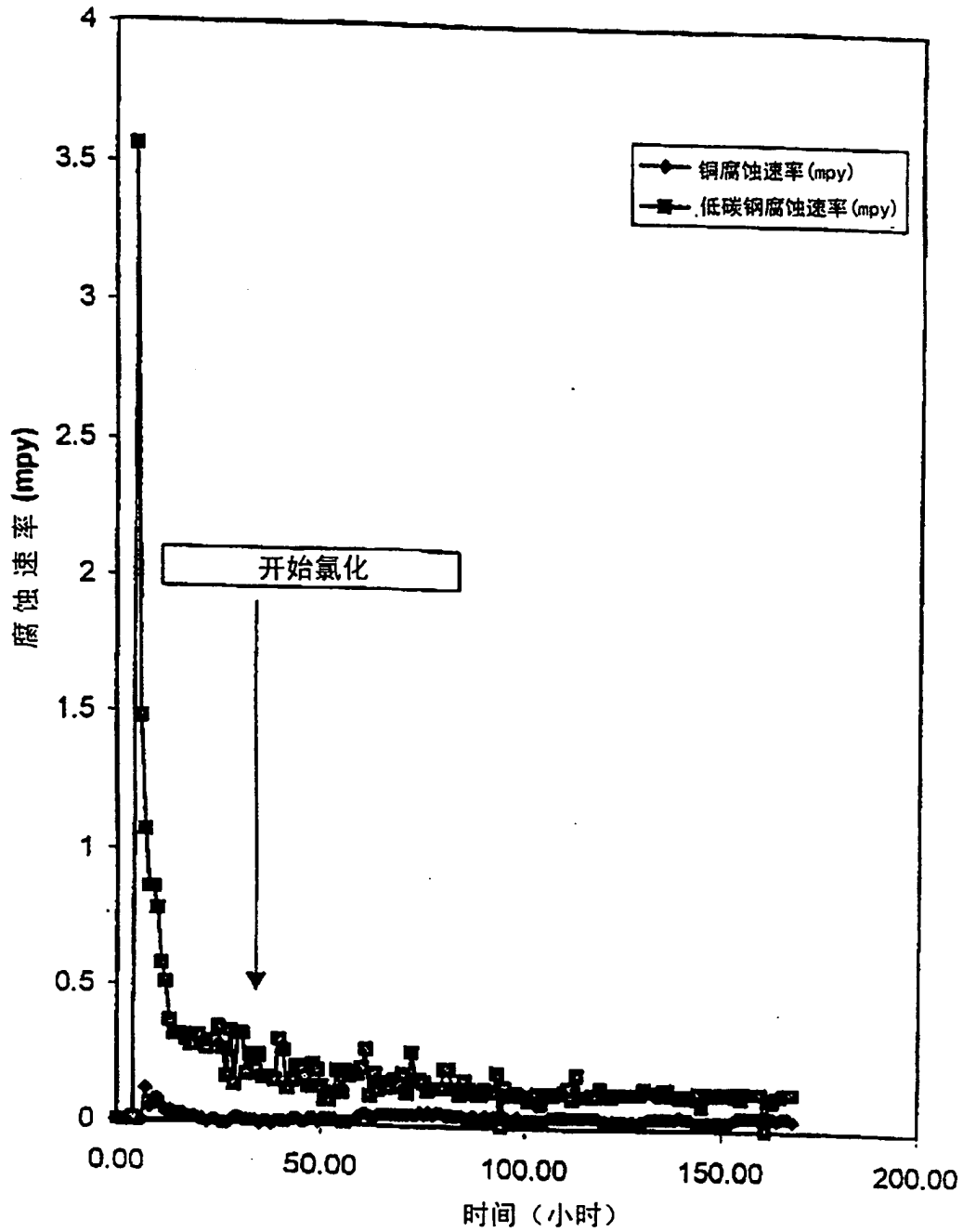


图3