

公告本

A4
C4

申請日期	89.4.11
案號	89106747
類別	C23F11/14

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 I225109

一、發明名稱	中文	耐鹵素銅腐蝕抑制劑
	英文	HALOGEN RESISTANT COPPER CORROSION INHIBITORS
二、發明人	姓名	陳龍春
	國籍	中國大陸
	住、居所	美國紐澤西州何培威爾鎮區·曼里路43號
三、申請人	姓名 (名稱)	美商·貝特日狄爾波恩公司
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州脫利佛斯·蘇莫頓路4636號
	代表人 姓名	喬伊斯 L. 摩里森

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝訂線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 1999,04,12 案 號 ： 09/291,154 ， 有 無 主 張 優 先 權

(主管官員簽出是之證明文件)

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 ： ， 寄 存 日 期 ： ， 寄 存 號 碼 ：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明摘要

本發明者發現有非鹵素化的取代芳族物質，在含有鹵素的水性系統中是有效的腐蝕抑制劑。本發明耐鹵素腐蝕抑制劑，在沒有鹵素存在下，至少和甲苯基三唑一樣有效，它在鹵素存在下是有效的，而不實質的影響被處理水性系統的鹵素需求。

發明背景

使用三唑化合物來抑制多種水性系統中銅和鐵合金的腐蝕作用是已知的。在工業冷卻水系統中，苯并三唑和甲苯基三唑是最常被使用的。通常甲苯基三唑是較佳的，因為其價格較低。三唑化合物是可形成薄膜的物質，它在系統中提供金屬或金屬氧化物表面有效的覆蓋，而使其對存在於水性系統中腐蝕性元素具有保護作用。各種三唑化合物除了可能形成薄膜之外，它們也可以沈澱溶解的二價銅離子。銅離子的沈澱避免銅離子移轉到亞鐵表面，在該處，銅離子和鐵原子之間的直流電反應會造成亞鐵金屬表面的腐蝕。

雖然三唑化合物作為腐蝕抑制的用法是普遍的，但它們的使用是有缺點的，特別是甲苯基三唑。最重要的缺點是當三唑化合物與氧化性鹵素抗生物劑組合應用時遇到的。氧化性鹵素化合物，如元素氯，溴，其次鹵酸，或其鹼溶液(例如，次氯酸或次溴酸鹽離子的溶液)是最普遍用於冷卻水系統中來控制微生物生長的物質。當事先以三唑化合物保護的銅或鐵合金暴露於氧化性鹵素，腐蝕保護膜被破壞掉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

。破壞之後就很難在甲苯基三唑處理的鹵素化系統，特別是連續的鹵素化，形成新的保護薄膜。通常是使用很高劑量的甲苯基三唑試圖改善其可行性，通常是很少成功的。

唑薄膜的保護作用在氧化性鹵素存在下的裂解情形在文獻中已經有很多記載。例如，美國專利案件第5,772,919號揭示在水性系統中使用鹵化苯并三唑作為腐蝕抑制劑的用法。美國專利案件第5,772,919號揭示鹵化苯并三唑在氯存在下是有效的。

美國專利案件第4,642,221號揭示芳族三唑的用法，如苯三唑和苯并三唑衍生物，如烴基取代的三唑與亞胺化合物的組合用以控制水性系統中的腐蝕作用。

美國專利案件第4,184,991號揭示一種抑制亞鐵金屬腐蝕的組成物和方法，其中包含該水性系統以一種苯并三唑，甲苯基三唑，取代的苯并三唑或取代甲苯基三唑與丙烯或甲基丙烯酸酯聚合物之混合物處理。

美國專利案件第5,217,686號揭示一種腐蝕抑制劑，其中包含烴氧基苯并三唑與氫硫基苯并噻唑，甲苯基三唑，苯并三唑，取代的苯并三唑及/或1-苯基-5-氫硫基四唑的組合。

美國專利案件第5,141,675號揭示一種腐蝕抑制劑，其中包含一種多磷酸鹽與唑化合物，如烴基或烴氧基苯并三唑，氫硫基苯并噻唑，甲苯基三唑，苯并三唑，取代的苯并三唑及/或1-苯基-5-氫硫基四唑的組合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

圖式簡要說明

第1圖為含有甲苯基三唑之處理方法的腐蝕率(mpy)對時間(小時)的曲線圖；

第2圖為含有4,7-二甲基苯并三唑之處理的腐蝕率(mpy)對時間(小時)的曲線圖；

第3圖為含有5-苯甲基苯并三唑之處理方法的腐蝕率(mpy)對時間(小時)的曲線圖。

較佳實例之說明

本發明者發現有非鹵素化的含氮芳族化合物，在以鹵素處理的水性系統中是有效的銅腐蝕抑制劑。本發明腐蝕抑制物質是含氮的芳族化合物，在沒有鹵素存在下的水性系統中提供的銅腐蝕抑制性相當於甲苯基三唑；在含有鹵素的水性系統中，銅腐蝕少於每年約2.5密耳；對受處理的系統中需要的鹵素不呈現有害的影響。這些被認為對含鹵素水性系統中有效銅腐蝕抑制劑的含氮芳族化合物不屬於現有已知的化學類別。符合這一個準則的物質在此後被歸類為“耐鹵素銅腐蝕抑制劑”(HRCCI)。

本發明者發展了一種獨一的測試方法組合，用這一個方法，技術人員可以很快地辨識哪一個未鹵化，含氮的芳族化合物是屬於HRCCI。本發明者發現HRCCI物質，以下面說明的未鹵化，含氮的芳族物質為例子，提供在以鹵素處理之水性系統中有效的耐鹵素腐蝕抑制性。

本發明者發現取代唑化合物苯環的一個或更多個氫可提供薄膜形成的腐蝕抑制劑，可有效地對抗水性系統中抗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

生物劑氧化性的裂解。本發明者發現作為耐鹵素銅腐蝕抑制劑的效率無法以取代部份的形態或異構物的位置來預估。本發明者發現符合下面四個簡易測試準則的非鹵素化，含氮芳族化合物是以鹵素處理水性系統中有效的腐蝕抑制劑。這四個準則是：(a)沒有鹵素存在下，銅的18小時平均腐蝕率少於每年大約0.3密耳；(b)在5ppm鹵素存在下，22小時銅平均腐蝕率為每年少於大約2.5密耳；及(c)當提供的起始氯濃度為5ppm時，19小時後游離氯濃度為至少大約4.0ppm；及(d)當提供的起始氯濃度為5ppm時，40小時後之游離氯濃度為至少大約2.0ppm。

測試一些取代的苯并三唑，苯并噁唑和苯并咪唑物質之後，發現極少數的可符合這四個部份的“測試”，而在鹵素化水性系統中有相當於甲苯基三唑的腐蝕效率。

當以本發明HRCCI物質處理水性系統，較佳的是將HRCCI連續放進水中。較佳的處理濃度範圍自大約0.2到10ppm。然而，連續進料並不是必要的方法。HRCCI物質可以用足以形成保護薄膜的濃度進料，所以可以在延長的時間內間斷地進料。

本發明HRCCI物質可以與其他一般的水處理物質組合應用，包括不同的腐蝕抑制劑，以及表面活性劑，鏽渣抑制劑，分散劑，pH調整劑等等。

本發明再以許多特定的實施例作為參考說明，這些特定實施例只是用來說明而非限制本發明的範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

實施例1

起先以燒杯腐蝕測試裝置(BCTA)評估這些非鹵素取代的含氮芳族化合物的腐蝕抑制性。BCTA由裝設空氣/CO₂氣攪動的燒杯，銅電化學探針，和磁攪拌器組成。測試溶液為1.9公升。在測試期間，持續地用空氣/CO₂氣攪動。參考電極和對電極以Hastelloy C22組成。燒杯浸入水浴控制溫度。在測試期間，以抗極化技術定期由探針取得電化學腐蝕數據。所有測試在120°F進行，使用400rpm攪拌速率。

對所有BCTA測試，採用的水含500ppm Ca (CaCO₃)，250ppm Mg (CaCO₃)，354ppm氯化物，和240ppm硫酸鹽。系統的pH控制在7.2，使其目標鹼性為CaCO₃ 15ppm。除了用唑化合物和取代的唑物質測試銅腐蝕抑制之外，也使用下面的水性系統處理方法；15ppm正-PO₄(PO₄)；3ppm P₂O₇ (PO₄)和10ppm HPS-I(一種丙烯酸和烯丙基羥丙基磺酸酯醚鈉鹽的共聚物)。

銅探針浸泡於含各種取代唑物質的測試水大約18小時。當腐蝕率穩定，將漂白溶液(NaOCl，氯的來源)射進測試水中。再進行22小時測試。在40小時的測試期間內，定時測定銅腐蝕率。放入漂白溶液後的腐蝕率的變化為測試物質在氯化條件下腐蝕效率的指標。在放入漂白溶液(5ppm氯)第18小時之後，在第19，20，21，22，23和40小時，以DPD方法分析系統中游離氯的濃度。表I摘述這些數據。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

表I的數據以本發明四步驟準則評估HRCCI功能性。這四步驟準則是：步驟1：沒有鹵素存在下，銅18小時平均腐蝕率少於每年大約0.3密耳。步驟2：在5ppm鹵素存在下，銅22小時平均腐蝕率少於每年大約2.5密耳。步驟3：當提供的起始鹵素濃度為5ppm，19小時游離氣的濃度為至少大約4.0ppm。步驟4：當提供的起始鹵素濃度為5ppm，40小時游離氣的濃度為至少大約2.0ppm。

表II摘述這些測試物質四部份評估的結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

表 I

抑制劑	平均C.R. (mpy) 0-18hrs	平均C.R. (mpy) 18-40hrs	第19小時 游離氯 濃度	第20小時 游離氯 濃度	第21小時 游離氯 濃度	第22小時 游離氯 濃度	第23小時 游離氯 濃度	第40小時 游離氯 濃度
對照組	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
甲基苯并三唑	0.017	2.762	4.72	4.60	4.51	4.44	4.28	2.74
2-(5-胺戊基)苯并三唑	0.039	3.185	2.07	1.90	1.65	1.37	1.18	0.07
2-胺基-5-氯-苯并噻唑	0.028	0.024	0.35	0.13	0.13	0.13	0.13	0.04
2-丁基-5,6-二氯苯甲亞胺	0.046	4.479	4.40	4.20	4.08	3.93	3.88	2.18
2-甲基-5,6-(亞甲基二氧)-苯甲亞胺	0.108	0.455	0.60	0.33	0.15	0.13	0.13	0.03
4,5,6,7-四甲基苯并三唑	0.010	1.06	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-苯甲亞胺	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-苯甲亞胺	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-苯甲醯基-苯并三唑	0.026	0.041	4.58	4.58	4.53	4.48	4.48	3.70
5-苯甲基-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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

表 II

抑制劑	準則1 平均C.R. (mpy) 0-18hrs <0.3 mpy)	準則2 平均C.R. (mpy) 18-40hrs <2.5 mpy	準則3 第19小時 游離氯 >4ppm	準則4 第19小時 游離氯 >2ppm	耐鹵素 腐蝕 抑制劑
對照	失敗	失敗	通過	失敗	失敗
苯并三唑	通過	失敗	通過	通過	失敗
甲苯基三唑	通過	失敗	通過	通過	失敗
2-(5-氨基戊基)-苯并三唑	通過	失敗	失敗	失敗	失敗
2-氨基-5-氯-苯并三唑	通過	通過	失敗	失敗	失敗
2-丁基-5,6-二氯-苯甲亞胺唑	通過	失敗	通過	通過	失敗
2-甲基-5,6-(亞甲基二氧)苯甲亞胺唑	通過	通過	失敗	失敗	失敗
4,5,6,7-四甲基-苯并三唑	通過	通過	失敗	失敗	失敗
4,7-二甲基-苯并三唑	通過	失敗	通過	失敗	失敗
4-磺酸-苯并三唑	通過	失敗	通過	通過	失敗
5,6-苯并-苯并三唑	通過	失敗	通過	失敗	失敗
5,6-二氯-2-甲基-苯甲亞胺唑	通過	失敗	通過	失敗	失敗
5,6-二氯-4,7-二甲基-苯并三唑	通過	失敗	通過	失敗	失敗
5,6-二氯-苯甲亞胺唑	通過	失敗	通過	通過	失敗
5,6-二甲基-苯并三唑	通過	通過	通過	通過	通過
5,6-二苯基-苯并三唑	通過	通過	通過	通過	通過
5-苯甲醯基-苯并三唑	通過	通過	通過	通過	通過
5-苯甲基-苯并三唑	通過	通過	通過	通過	通過
5-羧酸-6-甲氧基苯并三唑	失敗	通過	通過	失敗	失敗
5-羧酸-苯并三唑	失敗	通過	通過	失敗	失敗
5-硝基-苯并三唑	通過	失敗	通過	失敗	失敗
5-苯基-苯并三唑	通過	通過	通過	通過	通過
5-苯基硫醇-苯并三唑	通過	失敗	失敗	失敗	失敗
5-磺酸-苯并三唑	通過	失敗	通過	通過	失敗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

實施例2

從上面 BCTA 測試選擇性的物質也用 Bench Top Recirculating Unit (BTU) 進行測試。BTU 是設計來測定處理方法預防腐蝕和鏽形成的能力。處理的水經過側管架循環，插入腐蝕試樣管和探針，通過在 Plexiglass® 裝置 (Rohm & Haas 之註冊商標) 內的熱交換管。該熱交換器裝設有電加熱器，使可改變交換器管的熱負載，並控制在每小時 0 到 11,000 BTU/ft.² 的範圍。水通過該單元的速度可控制在每秒 0 到 4.6 ft. 的範圍。腐蝕率以線性抗極化測定法得到。使用不鏽鋼探針作為對電極和參考電極。

測試水包含 500ppm Ca(CaCO₃)，250ppm Mg(CaCO₃)，354ppm 氯，和 240ppm 硫酸鹽。添加硫酸使 pH 控制在 7.2，目標 M 的鹼性是大約 25ppm CaCO₃。除了銅腐蝕抑制測試物質之外，也使用下面的處理方法：15ppm 正-PO₄(PO₄)，3ppm P₂O₇(PO₄) 和 10ppm HPS-I (一種丙烯酸和烴基羥丙基磺酸酯醚鈉鹽的共聚合物)。

測試的冶金包括一個銅探針，3個銅試樣管，一個低碳鋼探針，3個低碳鋼試樣管，和一個銅熱交換管。水流速率控制在每秒 4 ft.，而整個水溫度維持在 120° F。

在持續氯化開始之前，將金屬樣品暴露於再循環條件下 24 小時。以氧化還原電位 (ORP) 控制，將試驗槽中的游離氯濃度維持在 0.1-0.15ppm。

在這個 BTU 中測試的物質是甲苯基三唑，4,7-二甲基苯并三唑和 5-甲苯基苯并三唑。在測試期間持續放入 3ppm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

的處理物質。測試金屬樣品在沒有氯化的情況下形成保護膜24小時。然後持續放入漂白溶液開始持續地氯化。銅和低碳鋼的結果顯示於第1, 2和3圖。

第1圖顯示含有3ppm甲苯基三唑之處理方法的低碳鋼和銅的腐蝕率。在沒有氯進料的最先24小時, 兩種物質都觀察到低的腐蝕率。當開始氯化, 銅腐蝕急速地增加。這說明在氯存在下, 甲苯基三唑銅腐蝕效率的減少。銅腐蝕率增加之後, 低碳鋼腐蝕率明顯的增加。這說明銅的腐蝕作用強烈影響低碳鋼的腐蝕抑制作用。

第2圖顯示含有3ppm 4,7-二甲基苯并三唑之處理方法的低碳鋼和銅的腐蝕率。其結果類似於第1圖中甲苯基三唑的結果。

第3圖顯示含有3ppm 5-苯甲基苯并三唑之處理方法的低碳鋼和銅腐蝕率。顯示氯化之後的腐蝕率沒有明顯的改變。

第1, 2和3圖摘要的結果顯示燒杯腐蝕測試法測到的腐蝕抑制影響特性與於模擬的, 流動水, 加熱移轉系統觀察到的結果一致。

本發明已經用其特定的實例說明, 很明顯的許多本發明其他形式和改變對那些熟悉文獻者是很清楚的。附隨的申請專利範圍和本發明通常包括所有形式和改變, 這些都在本發明的精神和範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：耐鹵素銅腐蝕抑制劑)

本發明揭示一種非鹵素取代的含氮芳族化合物，該化合物對鹵素抗生物劑處理的水性系統為有效的銅腐蝕抑制劑。本發明物質呈現的銅腐蝕抑制性相當於沒有鹵素存在下的甲苯基三唑，對含鹵素之水性系統的銅腐蝕率少於每年大約2.5密耳；而對被處理的水性系統需要的鹵素不呈現有害的影響。

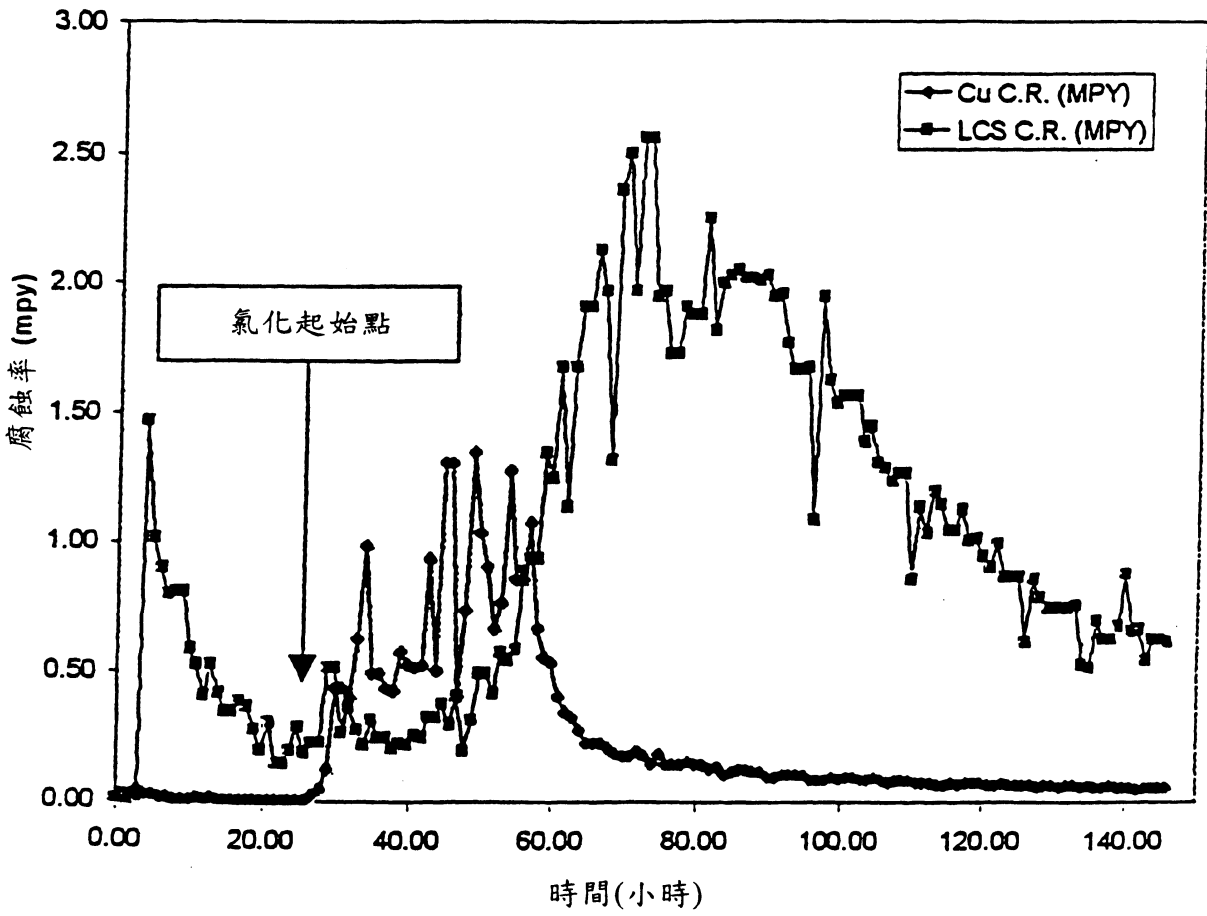
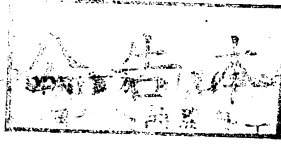
英文發明摘要(發明之名稱：HALOGEN RESISTANT COPPER CORROSION INHIBITORS)

Non-halogen substituted, nitrogen containing, aromatic compounds are disclosed which are effective copper corrosion inhibitors in aqueous systems being treated with a halogen biocide. The materials of the present invention exhibit copper corrosion inhibition comparable to tolyltriazole in the absence of halogen, copper corrosion rates of less than about 2.5 mills per year in aqueous systems where halogen is present; and do not exhibit a detrimental effect on halogen demand in an aqueous system being treated.

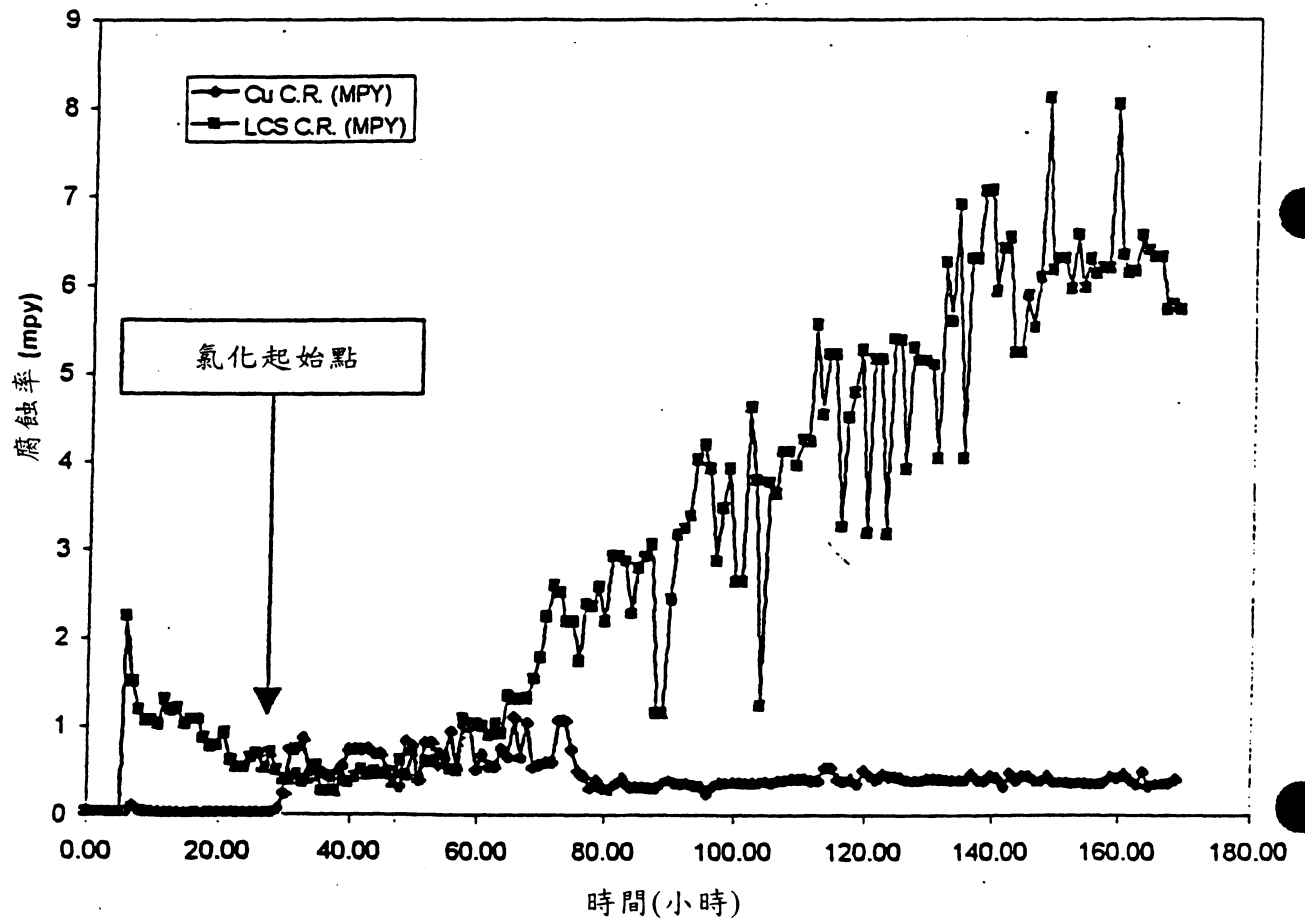
双面影印

89106747

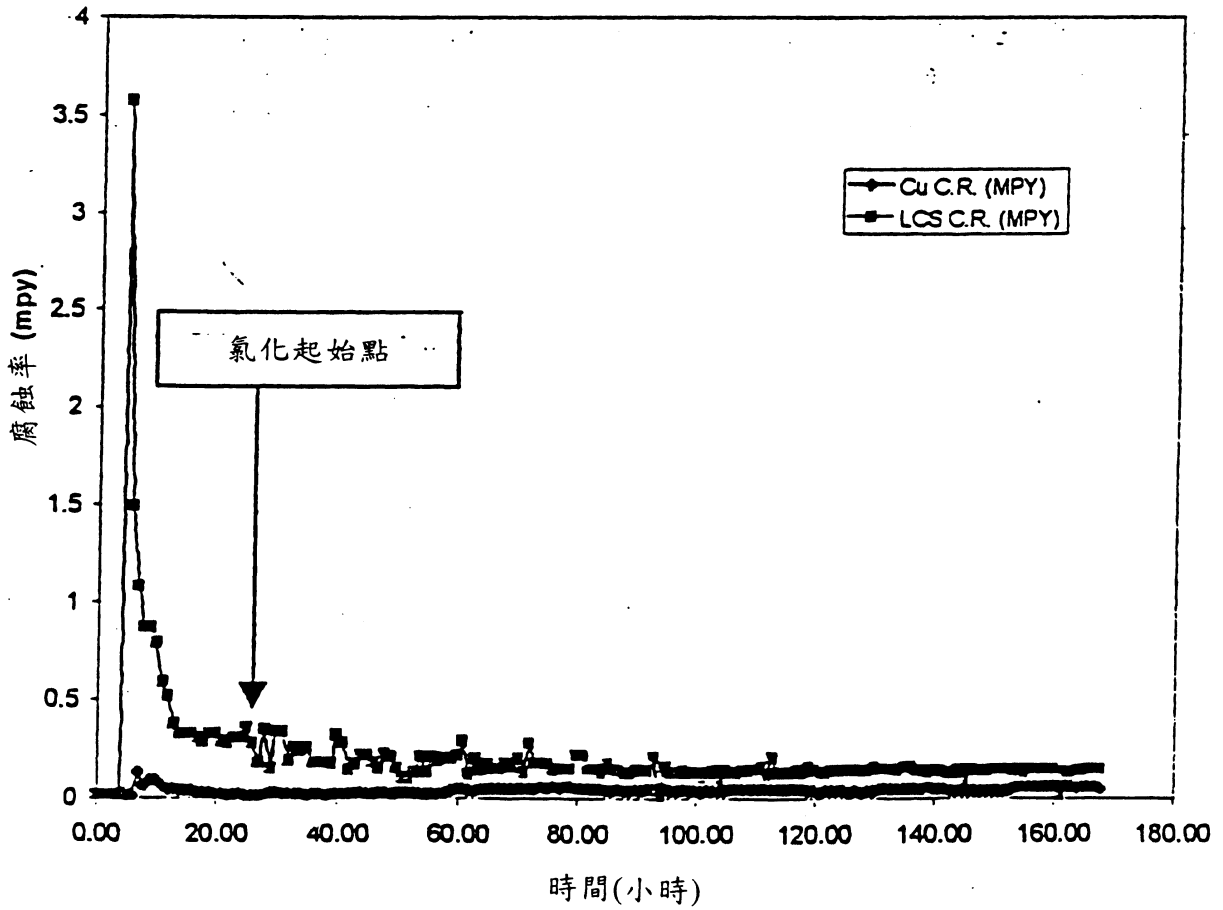
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖





92-12-17

六、申請專利範圍

第089106747號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：92年12月

1. 一種用以抑制與一水性系統接觸的銅表面之腐蝕的方法，該水性系統為一氧化性鹵素所處理，該方法包含將一腐蝕抑制劑加入至該水性系統，該腐蝕抑制劑包含一選自於下列所構成之群組中的非鹵化之經取代的苯并三唑：5,6-二甲基-苯并三唑、5,6-二苯基苯并三唑、5-苯甲醯基苯并三唑、5-苯甲基-苯并三唑以及5-苯基-苯并三唑，該腐蝕抑制劑：
 - a) 在該水性系統沒有氧化性鹵素抗生物劑處理時，於該水性系統中展現出一個18小時平均銅腐蝕率係小於每年0.0076毫米(0.3 mpy)；以及
 - b) 在以5 ppm之氧化性鹵素抗生物劑處理該水性系統後，於該水性系統中展現出一個22小時平均銅腐蝕率係小於每年0.06毫米(2.5 mpy)；以及
 - c) 在以5 ppm氯處理該水性系統歷時19個小時之後，於該水性系統中展現出一游離氯濃度係為至少4.0 ppm；以及
 - d) 在以5 ppm氯處理該水性系統歷時40個小時之後，於該水性系統中展現出一游離氯濃度係為至少2.0 ppm。