201930650

(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 201930650 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：107147658 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl.： *C23F11/14 (2006.01)* *C23F15/00 (2006.01)*
C02F1/76 (2006.01) *C09K15/02 (2006.01)*
C09K15/30 (2006.01)

(30)優先權：2018/01/03 美國 62/613,255

(71)申請人：美商藝康美國公司 (美國) ECOLAB USA INC. (US)
美國

(72)發明人：謝燕喬 XIE, YANJIAO (CN)；席塔雷門 喬西巴蘇 SEETHARAMAN, JOTHIBASU (IN)；米歇爾 詹姆斯 約瑟 MICHELS, JAMES JOSEPH (US)；史威辛奇 佛德瑞克 SWIECINSKI, FREDERICK (US)；強生 唐諾 A JOHNSON, DONALD A. (US)；雪盧庫 普拉迪 CHERUKU, PRADEEP (IN)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：1 共 43 頁

(54)名稱

減少水中金屬腐蝕的製程及方法

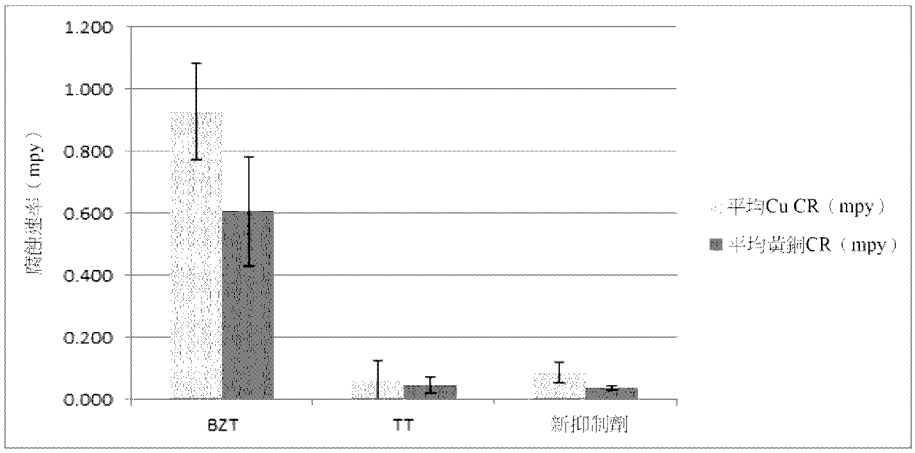
PROCESS AND METHOD FOR REDUCING METAL CORROSION IN WATER

(57)摘要

本發明係關於使用苯并咪唑減少腐蝕之組合物及方法。所述方法可包括將苯并咪唑及鹵素添加至與金屬表面接觸之含水系統中。鹵素可為溴、碘或其任何組合。在一些情況下，視苯并咪唑環上之取代基而定，可視情況添加鹵素。亦揭示包含苯并咪唑、視苯并咪唑環上之取代基而定視情況存在之鹵素及視情況存在之鹵素穩定劑的組合物。

This disclosure relates to compositions and methods of reducing corrosion using benzimidazoles. The method may include adding a benzimidazole and a halogen to an aqueous system that is in contact with a metal surface. The halogen may be bromine, iodine, or any combination thereof. In some cases, adding the halogen may be optional depending on the substituents on the benzimidazole ring. Compositions are also disclosed that include a benzimidazole, optionally a halogen depending on the substituents on the benzimidazole ring, and optionally a halogen stabilizer.

指定代表圖：


1.200
1.000
0.800
0.600
0.400
0.200
0.000
腐蝕速率（mpy）
BZT
TT
新抑制劑
平均Cu CR（mpy）
平均黃銅CR（mpy）

【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】　減少水中金屬腐蝕的製程及方法

【英文發明名稱】　PROCESS AND METHOD FOR REDUCING METAL CORROSION IN WATER

【技術領域】

【0001】　本發明通常係關於減少含水系統中金屬表面之腐蝕。

【先前技術】

【0002】　銅及銅合金組分通常用於工業系統中，因為銅具有高導熱性及抗微生物性。銅及銅合金（例如青銅及黃銅）由於天然塗覆銅表面之保護膜層而相對耐腐蝕，所述保護膜層包括內部氧化亞銅膜層及外部氧化銅膜層。在厭氧條件下，此等保護層通常降低金屬表面之進一步腐蝕速率。然而，在某些條件下，銅及銅合金容易腐蝕，例如，在氧氣存在下及酸性條件下，會發生銅的氧化及銅(II)離子溶解至水中。

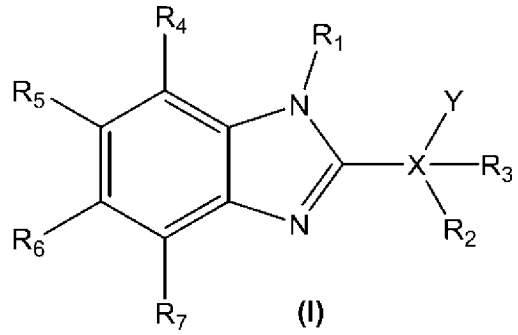
【0003】　通常將銅腐蝕抑制劑添加至工業水系統中以防止及減少銅自系統表面溶解。例如，甲苯三唑可抑制銅及銅合金的腐蝕。通常認為氮孤對電子與金屬配位，導致形成薄的有機膜層，保護銅表面免受含水系統中存在的元素影響。

【0004】　氧化鹵素通常用作工業系統中的殺生物劑，以控制水中的黏液及微生物生長。由許多唑類提供的保護膜在氧化鹵素，諸如氯、次氯酸鹽及次溴酸鹽的存在下腐蝕，降低了腐蝕抑制劑的效用。此外，由於溶液中腐蝕抑制劑的鹵素侵蝕，在氧化鹵素存在下通常發生銅（II）沉澱的減少。因此，在氧化鹵素存在下，通常需要過量或連續注入腐蝕抑制劑以維持有機保護膜。

【發明內容】

【0005】 在一些實施例中，揭示一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法。所述方法可包括將苯并咪唑添加至包含金屬表面之含水系統中；且將選自溴、碘及其任何組合之鹵素添加至含水系統中。

【0006】 在一些實施例中，苯并咪唑可為式（I）化合物或其鹽，



(I)

其中R^1可為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

【0007】 X可為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

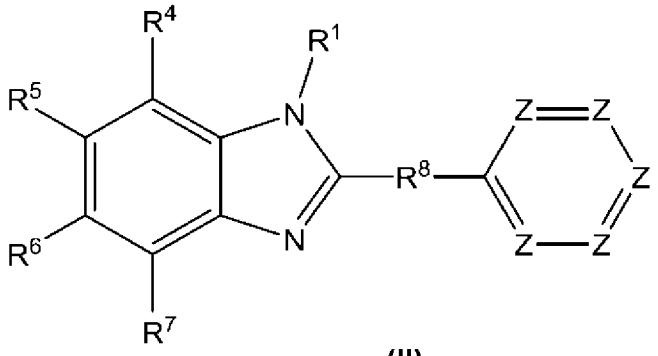
【0008】 Y可為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

【0009】 R^2及R^3可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；及

【0010】 R^4、R^5、R^6及R^7可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、胺基、氰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、羥基、硫醇、羰基、硝基、磷醯基、膦醯基、磺醯基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未

經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，及經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，限制條件為R^4、R^5、R^6及R^7中的至少一者是氫。

【0011】 在一些實施例中，苯并咪唑可為式（II）化合物或其鹽，



(II)

其中R^1為氫、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基或經取代或未經取代之C_4-C_6芳基；

【0012】 R^8可為一鍵或CHR^9；

【0013】 R^9可為氫、鹵基、$NR^{10}R^{11}$或OR^{10}；

【0014】 其中R^{10}及R^{11}可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、經取代或未經取代之C_1-C_{12}烷基，及經取代或未經取代之C_4-C_6芳基；及

【0015】 Z可以獨立地為氮、CR^4或N^+R^{10}。

【0016】 在一些實施例中，Z可為CR^4且R^4可為氫。

【0017】 在一些實施例中，鹵素可為溴前驅物、碘前驅物或其任何組合。

【0018】 在一些實施例中，所述方法可包括添加鹵素穩定劑，其為異氰酸酯、乙內醯脲、胺基磺酸、氨、脲、胺或其任何組合。

【0019】 在一些實施例中，所述方法可包括量測含水系統中金屬表面之腐蝕速率。

【0020】 在一些實施例中，所述方法可包括調節式（I）化合物或其鹽的

劑量以達到預訂腐蝕速率。

【0021】 在一些實施例中，所述方法可包括調節鹵素的劑量以達到預訂腐蝕速率。

【0022】 在一些實施例中，苯并咪唑的劑量在約0.01 ppm至約100 ppm範圍內。

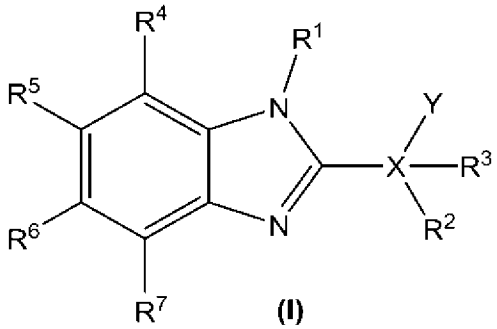
【0023】 在一些實施例中，鹵素的劑量在約0.01 ppm至約100 ppm範圍內。

【0024】 在一些實施例中，金屬表面可為銅或銅合金。

【0025】 在一些實施例中，含水系統可包括殺生物劑。

【0026】 在一些實施例中，含水系統可為氯化的、溴化的、碘化的或其任何組合。

【0027】 在其他實施例中，揭示一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法，其可包括將式（I）化合物或其鹽添加至包含金屬表面的含水系統中，



(I)

其中R^1可為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

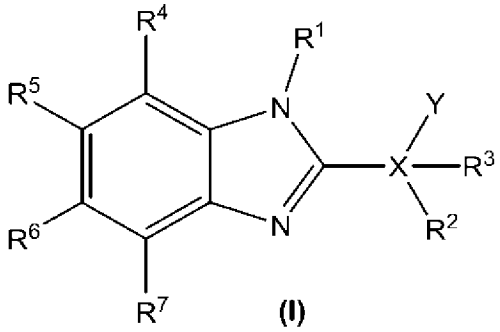
【0028】 X可為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

【0029】 Y可為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

【0030】 R^2及R^3可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基，及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；及

【0031】 R^4、R^5、R^6及R^7可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基，限制條件為R^4、R^5、R^6或R^7中之至少一者為氟、溴或碘。

【0032】 在一些實施例中，揭示一種組合物。所述組合物可包括選自溴、碘以及其任何組合的鹵素；及式（I）化合物或其鹽，



(I)

其中R^1可為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

【0033】 X可為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

【0034】 Y可為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

【0035】 R^2及R^3可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基，及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；及

【0036】 R^4、R^5、R^6及R^7可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、胺基、胺基烷基、氰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、羥基、硫醇、羰基、硝基、磷醯基、膦醯基、磺醯基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，及經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，限制條件為R^4、R^5、R^6及R^7中之至少一者是氫。

【0037】 在一些實施例中，X可為CR^2R^3Y；Y可為羥基；且R^2可為經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。

【0038】 在某些實施例中，揭示所述組合物用於減少含水系統中金屬表面腐蝕之用途。

【0039】 前述內容已相當概括地概述本發明之特徵及技術優勢，以便可更好地理解以下實施方式。下文將描述本發明之額外特徵及優勢，其形成本申請案之申請專利範圍之主題。熟習此項技術者應瞭解，所揭示之概念及特定實施例可容易用作修改或設計用於進行本發明之相同目的之其他實施例的基礎。熟習此項技術者亦應意識到，此類等效實施例不脫離如在隨附申請專利範圍中所闡述之本發明之精神及範疇。

【圖式簡單說明】

【0040】 下文將具體參考附圖來描述本發明的詳細描述。

【0041】 圖1顯示在黃銅及銅上存在氯殘餘物時各種抑制劑之腐蝕速率的比較。

【實施方式】

【0042】 下文描述各種實施例。實施例之各種要素的關係及功能可參考

以下實施方式更充分地理解。然而，實施例不限於下文所說明之彼等實施例。在某些情況下，可省去對於理解本文中所揭示之實施例並非必要的細節。

【0043】 「烷氧基」係指式RO-的部分，其中R是烷基、烯基或炔基。

【0044】 「烷基」係指直鏈或分支鏈烷基取代基。此類取代基之實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、己基及其類似基團。

【0045】 「烷硫基」係指式RS-的部分，其中R是烷基、芳基、烯基或炔基。

【0046】 「芳基」係指未經取代或經取代之芳族碳環取代基，如此項技術中通常所理解的，術語「C_6-C_{10}芳基」包含苯基及萘基。應理解，根據Huckel之規則，術語芳基適用於平面之環狀取代基且包括4n+2n個電子。

【0047】 「羰基」係指包含與氧雙鍵鍵合的碳的取代基。此類取代基的實例包括醛、酮、羧酸、酯、醯胺及胺基甲酸酯。

【0048】 「環烷基」係指含有例如約3至約8個碳原子、較佳約4至約7個碳原子且更佳約4至約6個碳原子之環烷基取代基。此類取代基之實例包含環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基及其類似基團。環烷基可未經取代或進一步經諸如甲基、乙基及其類似基團之烷基取代。

【0049】 「鹵素」係指氟基、氯基、溴基或碘基。

【0050】 「鹵素前驅物」是在引入經處理之系統後轉化為殺生物有效的鹵素物種的物種。

【0051】 「雜芳基」係指單環或雙環5或6員環系統，其中雜芳基不飽和且滿足Huckel之規則。雜芳基之非限制性實例包含呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、異噁唑基、噁唑基、異噻唑基、噻唑基、1,3,4-噁二唑-2-基、1,2,4-噁二唑-2-基、5-甲基-1,3,4-噁二唑、3-甲

基-1,2,4噁二唑、吡啶基、嘧啶基、吡咔基、三咔基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、喹啉基、異喹啉基、苯并咪唑基、苯并噁唑啉基、苯并噻唑啉基、喹唑啉基及其類似物。

【0052】 「氧化鹵素」係指能夠在含水系統中進行氧化反應的鹵素形式。

【0053】 「側氧基」係指與碳原子雙鍵鍵結之氧原子。

【0054】 總殘留氧化物（TRO）係指溶液中氧化鹵素的濃度。通常顯示為mg/l的Cl_2。在含有其他氧化鹵素的系統中，濃度仍以mg/l的Cl_2表示，儘管由於分子量差異，其他鹵素的實際mg/l可能不同。無論鹵素的質量濃度如何，TRO表示鹵素殘留物的氧化能力。

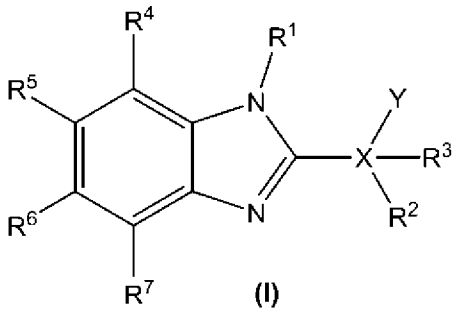
【0055】 本發明之化合物可經適合的取代基取代。如本文所用，「適合的取代基」意謂化學上可接受之官能基，較佳為不抵消化合物活性之部分。此類適合取代基包含（但不限於）鹵基、全氟烷基、全氟烷氧基、烷基、烯基、炔基、羥基、側氧基、巰基、烷基硫基、烷氧基、芳基或雜芳基、芳氧基或雜芳氧基、芳烷基或雜芳烷基、芳烷氧基或雜芳烷氧基、HO-(C=O)-基團、雜環基、環烷基、胺基、烷基-及二烷基胺基、胺甲醯基、烷基羰基、烷氧羰基、烷基胺基羰基、二烷基胺基羰基、芳基羰基、芳氧基羰基、烷基磺醯基及芳基磺醯基。在一些實施例中，適合的取代基可包含鹵素、未經取代之C_1-C_{12}烷基、未經取代之C_4-C_6芳基或未經取代之C_1-C_{10}烷氧基。熟習此項技術者將瞭解許多取代基可經額外取代基取代。

【0056】 本發明者已發現由苯并咪唑腐蝕抑制劑與基於溴或碘之殺生物劑的組合產生的意外有利的抗腐蝕效果。進一步發現，此效果可藉由「原位」組合及此等組分的形成來實現。甚至進一步發現，此效果可藉由苯并咪唑腐蝕抑制劑及基於溴或碘之殺生物劑或殺生物劑前驅物在氯化水中的組合「原位」

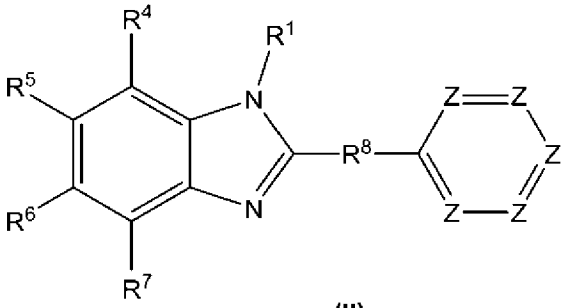
實現。本發明的化合物可與基於溴或碘之殺生物劑，諸如BrCl或Br_2一起直接加入水中，從而消除苯并咪唑與鹵素物質的任何額外預反應的需要。苯并咪唑可與溴或碘反應以在苯并咪唑環上產生鹵素取代，且此等化合物可添加至水中而不添加基於溴或碘之殺生物劑。

【0057】 在一些實施例中，揭示一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法。所述方法可包括將苯并咪唑添加至包含金屬表面的含水系統中，且將選自溴、碘及其任何組合的鹵素添加至含水系統中。

【0058】 本發明的組合物及方法可包括苯并咪唑，其為式（I）化合物或其鹽或式（II）化合物或其鹽，



(I)



(II)

其中R^1是鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基。

【0059】 在一些實施例中，R^1為氫、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基或經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。

【0060】 在一些實施例中，R^1為氫。

【0061】 在一些實施例中，R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基，及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基。在

一些實施例中，R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基。在一些實施例中，R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫及經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。在一些實施例中，R^2是經取代或未經取代之C_4-C_6芳基，且R^3是氫。

【0062】 在一些實施例中，R^4、R^5、R^6及R^7各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、胺基、胺基烷基、氰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、羥基、硫醇、羰基、硝基、磷醯基、膦醯基、磺醯基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，及經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基。在一些實施例中，R^4、R^5、R^6及R^7中的至少一者是氫。在一些實施例中，R^4、R^5及R^7各自為氫。在一些實施例中，R^4為氫。在一些實施例中，R^5為氫。在一些實施例中，R^6為氫。在一些實施例中，R^7為氫。

【0063】 在一些實施例中，R^6是經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基，且R^4、R^5及R^7各自是氫。在一些實施例中，R^6是甲基且R^4、R^5及R^7各自是氫。在一些實施例中，R^6是鹵基且R^4、R^5及R^7各自是氫。在一些實施例中，R^6是氯且R^4、R^5及R^7各自是氫。在一些實施例中，R^6是經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；R^5是鹵基；R^4及R^7各自為氫。在一些實施例中，R^6是甲基；R^5是溴；R^4及R^7各自為氫。在一些實施例中，R^4、R^5、R^6及R^7各自為氫。較佳地，R^4、R^5、R^6及R^7各自為氫或R^4、R^5、R^6及R^7中之至少一者為經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基且其餘取代基是氫。

【0064】 在一些實施例中，R^8為一鍵或CHR^9。在一些實施例中，R^8為一鍵。在一些實施例中，R^8為CHR^9。R^9可為氫、鹵基、$NR^{10}R^{11}$或OR^{10}。在一些

實施例中，R^{10}及R^{11}各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、經取代或未經取代之C_1-C_{12}烷基及經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。在一些實施例中，R^8是CHR^9，R^9是OR^{10}且R^{10}是氫。

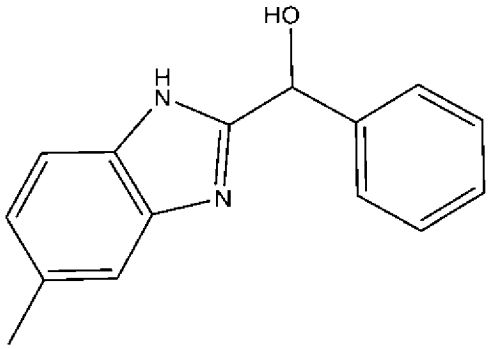
【0065】 在一些實施例中，X為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y。在一些實施例中，X為不存在。在一些實施例中，X是CR^2R^3Y。在一些實施例中，X是NR^2R^3Y。

【0066】 在一些實施例中，X為不存在且R^4、R^5、R^6及R^7各自為氫。在一些實施例中，X為CR^2R^3Y；Y是羥基；R^2為經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。

【0067】 在一些實施例中，Y為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基。在一些實施例中，Y為羥基。

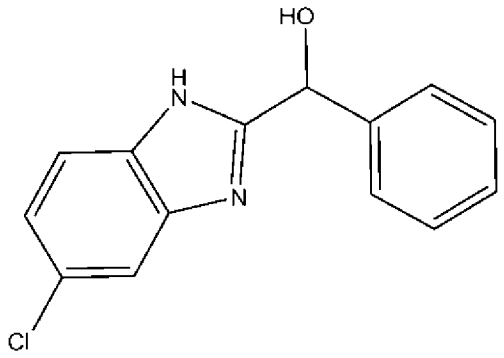
【0068】 在一些實施例中，Z獨立地為氮、CR^4或N^+R^{10}。在一些實施例中，Z為CR^4。在一些實施例中，一個Z為氮且其餘為CR^4。在一些實施例中，至少兩個Z原子為氮且其餘為CR^4。在一些實施例中，Z為CR^4且R^4為氫。在一些實施例中，R^8為一鍵且至少一個Z為氮。

【0069】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



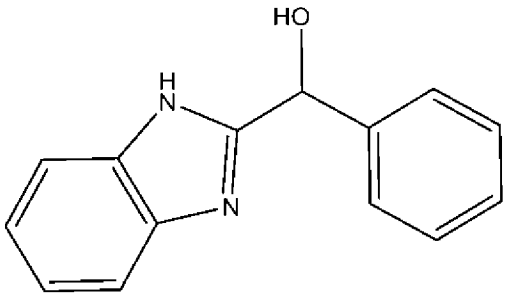
。

【0070】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



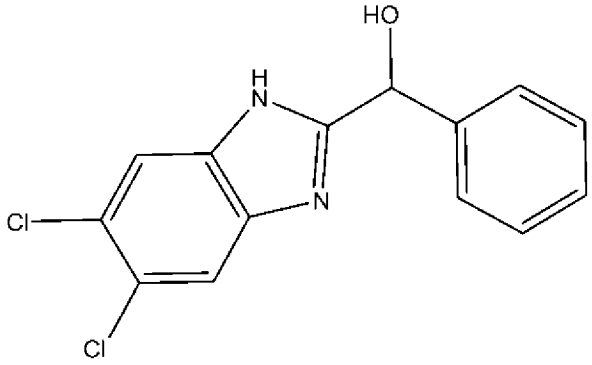
。

【0071】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



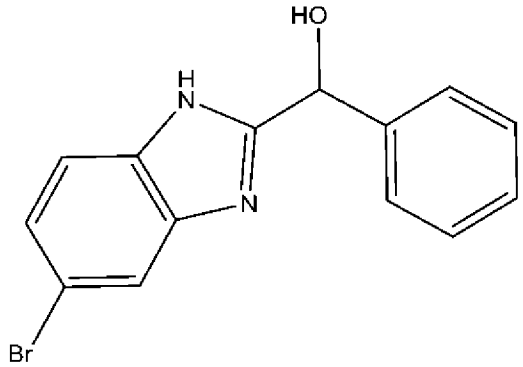
。

【0072】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



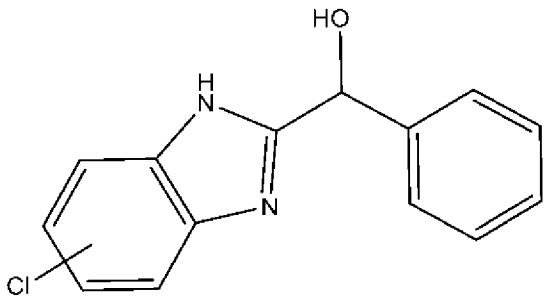
。

【0073】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



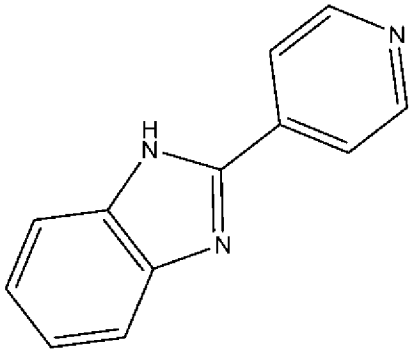
。

【0074】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



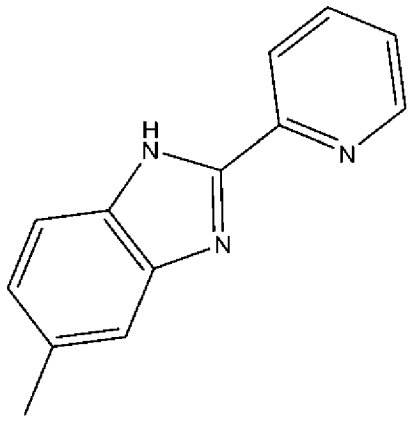
。

【0075】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



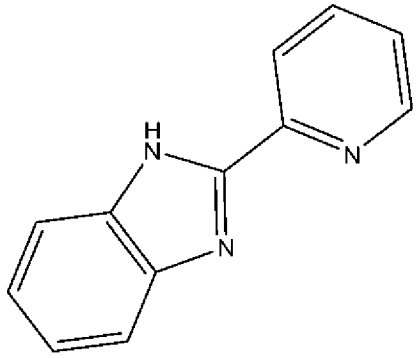
。

【0076】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



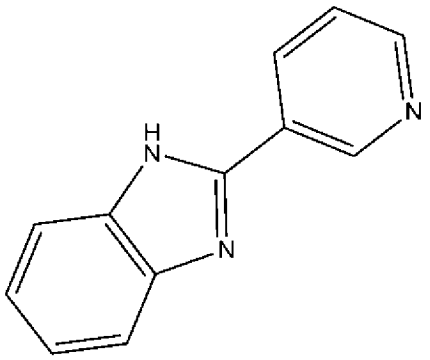
。

【0077】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



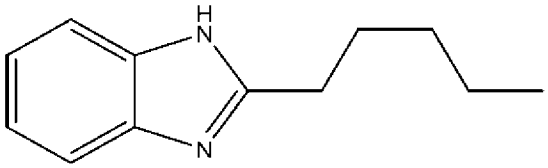
。

【0078】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



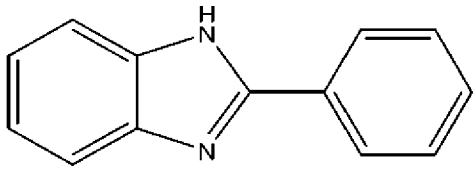
。

【0079】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



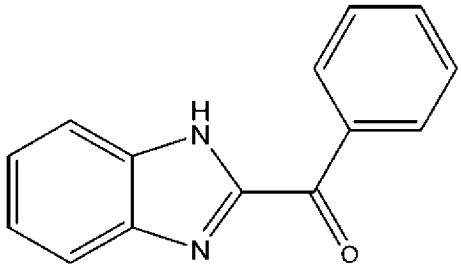
。

【0080】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



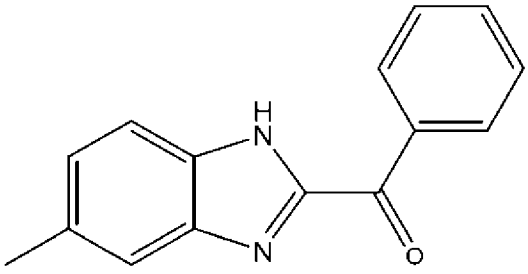
。

【0081】 在一些實施例中，式（I）之化合物或其鹽為



。

【0082】 在一些實施例中，式（I）之化合物或其鹽為



。

【0083】 在某些實施例中，式（I）化合物之鹽可為任何鹽，諸如氯化物鹽、溴化物鹽、碘化物鹽、硫酸鹽、氟化物鹽、高氯酸鹽、乙酸鹽、三氟乙酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、甲酸鹽、氯酸鹽、溴酸鹽、亞氯酸

鹽、硫代硫酸鹽、草酸鹽、氰化物鹽、氰酸鹽、四氟硼酸鹽及其類似物。在一些實施例中，式（I）化合物之鹽可為鹽酸鹽或硫酸鹽。所述化合物的鹽形式可包括具有任何合適抗衡離子的N-質子化苯并咪唑。

【0084】 本發明的組合物可包含選自溴、碘及其任何組合的鹵素。此外，本發明的組合物可包含鹵素穩定劑。

【0085】 在一些實施例中，鹵素是溴、碘或其任何組合。在一些實施例中，鹵素是溴。在一些實施例中，鹵素可包括任何含溴或碘的殺生物劑。溴可為溴化物鹽的形式，諸如溴化鈉。其他形式的溴包括但不限於次溴酸鹽，例如次溴酸鈉。

【0086】 鹵素可以若干氧化態存在，但其中僅一些是有效的生物控制劑。在元素（零價）形式中，其在自然界中以X_2分子形式存在，其中X代表任何鹵素。當溶解於水中時，鹵素發生歧化反應：

反應1： $X_2 + H_2O \longrightarrow HOX + HX$

其中一半鹵素處於-1氧化態，且一半處於+1氧化態。所屬領域中公認，HOX或其共軛鹼OX^-為鹵素的殺生物有效形式且X^-形式之鹵離子未對微生物控制作出貢獻。

【0087】 由於其物理形式（有毒的腐蝕性氣體或液體），鹵素以其元素形式存儲及處理是危險的。對於大型應用，有時直接使用氯氣，對於某些特殊應用，可使用溴氯氣或固體碘。Br_2液體通常不用於生物殺滅劑控制。

【0088】 使用氯作為預先製備的鹽（諸如次氯酸鈉（通常稱為漂白劑））作為氯殺生物劑的遞送形式越來越常見。次溴酸鈉或次碘酸鈉通常在濃縮形式下不夠穩定，不能成為可行的遞送形式。

【0089】 基於溴的殺生物劑具有一些熟知的殺生物劑優勢。由於缺乏穩定性，基於溴之殺生物劑通常作為前驅物遞送，其原位轉化為殺生物有效形

式，諸如氧化溴。

【0090】 製造殺生物溴的常用方法是溴化物鹽與系統中殘留氯的反應，如下列反應所述：

反應2： $HOCl + Br^- \longrightarrow HOBr + Cl^-$

【0091】 反應2快速且完全以稀（ppm）濃度發生。

【0092】 另一種輸送氧化溴的方式是使用含有官能團：R—N-Br的含溴前驅物

其中R-N官能基可為氨、胺基磺酸、異氰脲酸、脲或乙內醯脲。在此等分子中，溴以+2氧化態存在，可進行平衡反應：

反應3： $R\text{-}N\text{-}Br + H_2O \longrightarrow RNH_2 + HOBr$

【0093】 此等含氮化合物亦以非鹵化形式添加至經處理之系統中，以降低反應性且延長系統中鹵素的有效壽命。在此作用中，其定義為「穩定劑」。

【0094】 在一些實施例中，可向系統添加鹵素穩定劑。可添加穩定劑以提供在應用環境中氧化殺生物劑的穩定性。例如，鹵素穩定劑包括氨、脲、胺基磺酸、乙內醯脲化合物及異氰脲酸化合物。

【0095】 在一些實施例中，在添加含水系統之前，鹵素可呈氧化形式。在一些實施例中，在添加含水系統之前，鹵素可呈前驅物形式，且藉由與氯反應原位形成。例如，溴前驅物可為溴離子（Br^-），碘前驅物可為碘離子（I^-）。

【0096】 在一些實施例中，揭示一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法。所述方法包括將式（I）、式（II）化合物或其鹽及鹵素添加至含水系統中。

【0097】 儘管式（I）或（II）化合物可以任何劑量率添加至含水系統中，但式（I）及（II）化合物通常以約0.01 ppm至約500 ppm之劑量率添加至含

水系統中。在某些實施例中，式（I）或（II）化合物以約0.01 ppm至約100 ppm之劑量率添加至含水系統中。在某些實施例中，式（I）、（Ia）或（II）之化合物以約0.01 ppm至約100 ppm、約0.01 ppm至約75 ppm、約0.01 ppm至約50 ppm、約0.01 ppm至約25 ppm、約0.01 ppm至約10 ppm、約0.01 ppm至約5 ppm、約0.1 ppm至約100 ppm、約0.1 ppm至約75 ppm、約0.1 ppm至約50 ppm、約0.1 ppm至約25 ppm、約0.1 ppm至約10 ppm、約0.1 ppm至約5 ppm、約1 ppm至約100 ppm、約1 ppm至約75 ppm、約1 ppm至約50 ppm、約1 ppm至約25 ppm、約1 ppm至約10 ppm、約5 ppm至約100 ppm、約10 ppm至約100 ppm、約25 ppm至約100 ppm、約50 ppm至約100 ppm或約80 ppm至約100 ppm之劑量率添加至含水系統中。

【0098】 儘管鹵素可以任何劑量率添加至含水系統中，但鹵素通常以約0.01 ppm至約500 ppm之劑量率添加至含水系統中。在某些實施例中，鹵素以約0.01 ppm至約100 ppm之劑量率添加至含水系統中。在某些實施例中，鹵素以約0.01 ppm至約100 ppm、約0.01 ppm至約75 ppm、約0.01 ppm至約50 ppm、約0.01 ppm至約25 ppm、約0.01 ppm至約10 ppm、約0.01 ppm至約5 ppm、約0.1 ppm至約100 ppm、約0.1 ppm至約75 ppm、約0.1 ppm至約50 ppm、約0.1 ppm至約25 ppm、約0.1 ppm至約10 ppm、約0.1 ppm至約5 ppm、約1 ppm至約100 ppm、約1 ppm至約75 ppm、約1 ppm至約50 ppm、約1 ppm至約25 ppm、約1 ppm至約10 ppm、約5 ppm至約100 ppm、約10 ppm至約100 ppm、約25 ppm至約100 ppm、約50 ppm至約100 ppm或約80 ppm至約100 ppm之劑量率添加至含水系統中。

【0099】 熟習此項技術者應瞭解，苯并咪唑的劑量或鹵素的劑量可在所揭示範圍之外，此取決於含水系統的條件及所需的腐蝕速率。

【0100】 在一些實施例中，本文揭示之方法可包括量測含水系統中金屬

表面的腐蝕速率。量測金屬表面腐蝕速率的方法在此項技術中是熟知的，且一般技術者將能夠選擇合適的方法。

【0101】 在一些實施例中，本文揭示之方法可包括調節式（I）、式（II）化合物或其鹽的劑量以達到預訂的腐蝕速率。

【0102】 在一些實施例中，本文揭示之方法可包括調節鹵素的劑量以實現預訂的腐蝕速率。

【0103】 預訂的腐蝕速率可為約0.2 mpy或更低。在某些實施例中，預訂的腐蝕速率為約0.1 mpy或更低，約0.05 mpy或更低，約0.04 mpy或更低，約0.03 mpy或更低，約0.02 mpy或更低，約0.01 mpy或更低，約0.005 mpy或更低，或約0.002 mpy或更低。

【0104】 在一些實施例中，含水系統是工業用水系統。「工業用水系統」意謂使水作為其主要成分循環之任何系統。「工業用水系統」之非限制性實例包含冷卻系統、鍋爐系統、加熱系統、膜系統、紙張製造系統或使水循環之任何其他系統。

【0105】 在某些實施例中，水系統為冷卻水系統。冷卻水系統可為閉環冷卻水系統或開環冷卻水系統。

【0106】 在一些實施例中，含水系統可包括殺生物劑。在一些實施例中，含水系統可為氯化的、溴化的或碘化的。在一些實施例中，含水系統可為氯化的。所揭示之組合物及方法的一個優點是式（I）及（II）的化合物通常在氧化鹵素存在下為金屬表面提供腐蝕保護。在某些實施例中，將式（I）或（II）化合物添加至與金屬表面接觸的含水系統中，且在任何氧化性鹵素化合物存在下為金屬表面提供腐蝕保護。在某些實施例中，式（I）或（II）的化合物在氧化性鹵素化合物存在下抑制金屬腐蝕，所述氧化性鹵素化合物包括但不限於次氯酸鹽漂白劑、氯、溴、次氯酸鹽、次溴酸鹽、二氧化氯、碘/次碘酸、

次溴酸、鹵化乙內醯脲、次氯酸或次溴酸的穩定形式，或其組合。儘管不希望受任何特定理論的束縛，但假定式（I）及（II）化合物的相對大量的雜原子提供較多數量的與金屬表面及金屬離子結合的位點，此可與許多現有的腐蝕抑制劑相比，提供增強的腐蝕抑制。此外，假定式（I）及（II）的化合物形成穩定的膜，因為此等化合物可與金屬形成1,2-螯合錯合物。

【0107】 當本發明的化合物與溴化合物在含水系統中組合時，觀察到腐蝕速率意外降低。眾所周知，氧化鹵素會增加銅及銅合金的腐蝕。因此，當與本發明的苯并咪唑一起添加氧化鹵素或氧化鹵素前驅物時，令人驚訝的發現腐蝕速率降低。不受任何特定理論的束縛，咸信溶液中的氧化性鹵素與苯并咪唑環反應以產生具有令人驚訝的抗腐蝕特性的鹵化苯并咪唑。

【0108】 在某些實施例中，式（I）或（II）的化合物在添加至包括含非鹵素的氧化性殺生物劑的含水系統時抑制金屬腐蝕，所述含有非鹵素的氧化性殺生物劑包括但不限於過氧化物（例如過氧化氫）、臭氧、過硫酸鹽、高錳酸鹽及過氧乙酸。

【0109】 本發明之方法及組合物可為任何金屬或金屬合金提供腐蝕保護，包括但不限於銅、鐵、銀、鋼（例如鍍鋅鋼）、鋅合金及鋁。在某些實施例中，可將本文揭示之組合物添加至與包含銅的金屬表面接觸的含水系統中以抑制金屬腐蝕。在某些實施例中，本文揭示之組合物可添加至與包括銅合金之金屬表面接觸之含水系統中以抑制金屬腐蝕。在某些實施例中，銅與式（I）或（II）之化合物中之一或多個雜原子錯合。在某些實施例中，銅與式（I）或（II）之化合物中之一或多個雜原子錯合。銅具有廣泛的應用，包含用作管道設備及工業機械設備中之銅管路及管道。已熟知銅及銅合金於冷卻水及鍋爐水系統中的用途。在一些實施例中，金屬表面可包括銅。

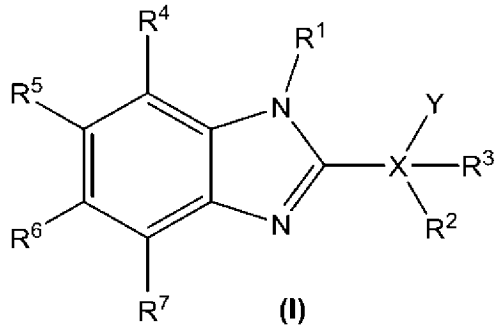
【0110】 本文揭示之組合物及方法可用於保護任何銅合金，包括青銅及

黃銅。青銅通常包括銅及錫，但可包括其他元素，包含鋁、錳、矽、砷及磷。黃銅包括銅及鋅，且通常用於熱水鍋爐系統中之管路中。在某些實施例中，將本文揭示之組合物中之任一者添加至與包括青銅之金屬表面接觸之含水系統中以抑制金屬腐蝕。在某些實施例中，將本文揭示之組合物中之任一者添加至與包括黃銅（例如海軍黃銅）之金屬表面接觸之水系統中以抑制金屬腐蝕。在某些實施例中，將本文揭示之組合物中之任一者添加至與包括銅-鎳合金之金屬表面接觸之含水系統中以抑制金屬腐蝕。

【0111】 在某些實施例中，本文揭示之方法及組合物抑制低碳鋼的腐蝕。在某些實施例中，本文揭示之方法及組合物抑制金屬合金腐蝕，所述金屬合金包含但不限於鍍鋅鋼、不鏽鋼、鑄鐵、鎳及其組合。儘管不希望受任何特定理論束縛，但假定式（I）及（II）之化合物使溶液中之Cu (II)失活，從而防止鋼表面上出現原電池。儘管不希望受任何特定理論的束縛，但亦假定式（I）或（II）的化合物與溶液中的溴或碘反應以產生具有出乎意料的腐蝕抑制特性的鹵基取代之苯并咪唑環。

【0112】 在其他實施例中，在組合物中納入鹵素或將鹵素添加至含水系統中可視情況進行。在視情況存在鹵素之實施例中，式（I）化合物或其鹽可在R^4、R^5、R^6及R^7位置中的至少一者中具有溴或碘基。

【0113】 在某些實施例中，揭示一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法。所述方法可包括將式（I）化合物或其鹽添加至包含金屬表面的含水系統中。



(I)

其中R^1為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

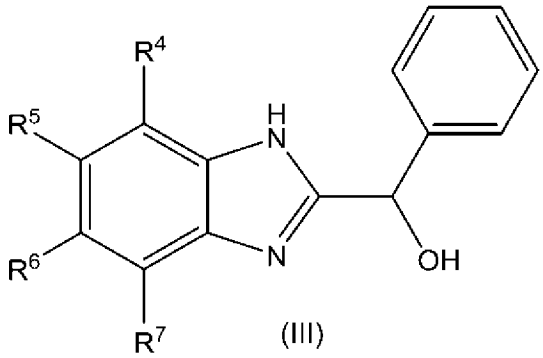
【0114】 X為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

【0115】 Y為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

【0116】 R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基，及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；及

【0117】 R^4、R^5、R^6及R^7各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基，限制條件為R^4、R^5、R^6或R^7中之至少一者為氟、溴或碘。

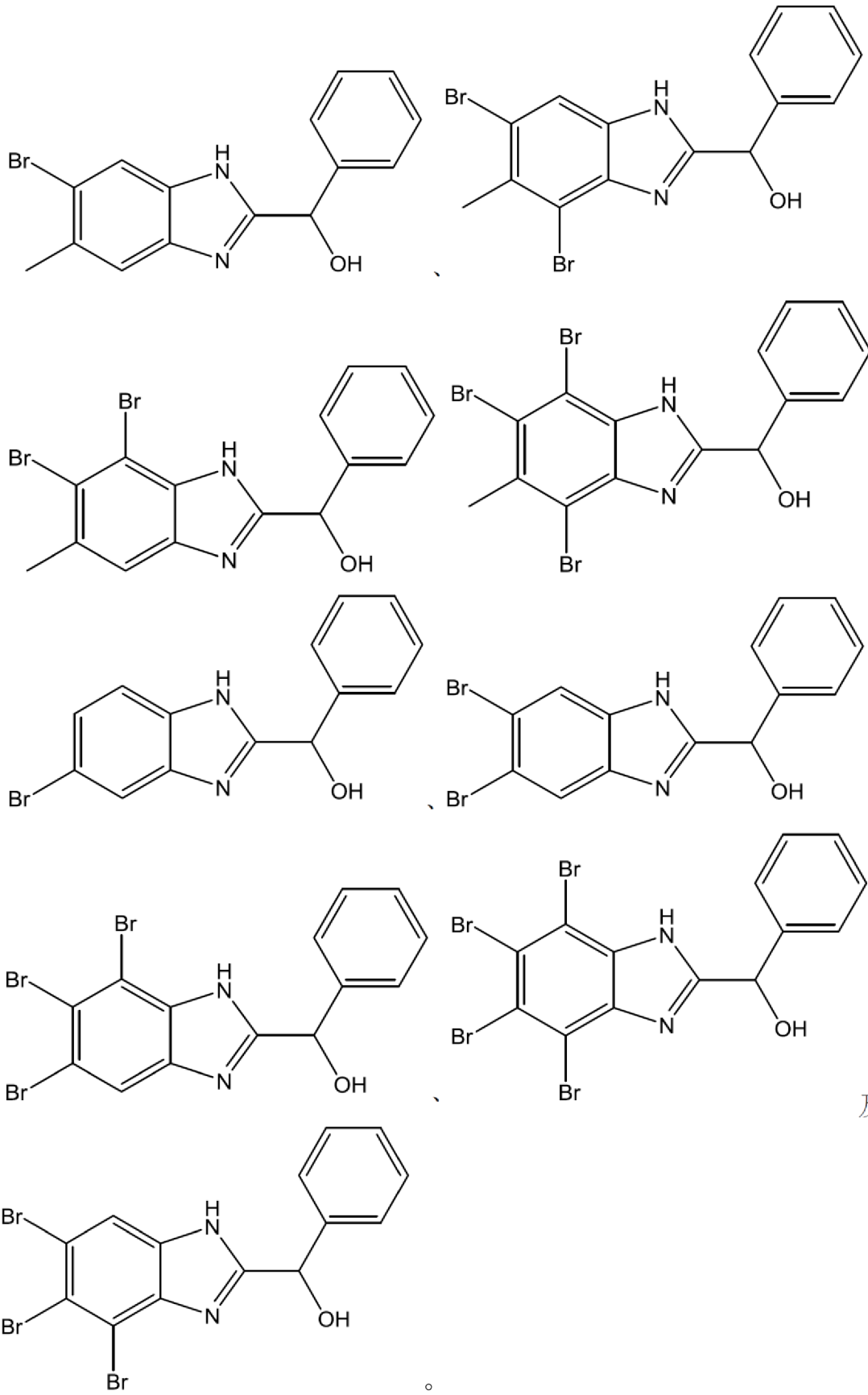
【0118】 在一些實施例中，所述方法可包括添加式（II）或式（III）的化合物或其鹽。



(III)

【0119】 對於式（I）-（III），R^6可為溴。在一些實施例中，R^5及R^6可為溴或碘。在一些實施例中，R^5及R^6可為溴。在一些實施例中，R^4、R^5及R^6可為溴或碘。在一些實施例中，R^5、R^6及R^7可為溴或碘。在一些實施例中，R^4、R^5、R^6及R^7可為溴或碘。

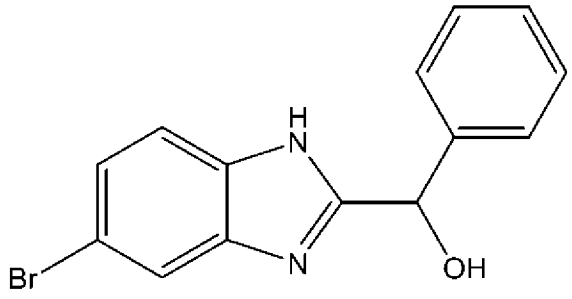
【0120】 在一些實施例中，式（I）-（III）化合物或其鹽選自由以下組成之群組：



及

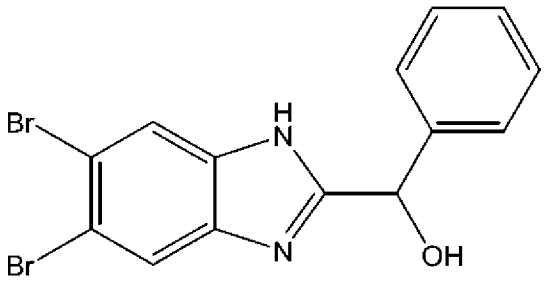
。

【0121】 在一些實施例中，式（I）之化合物或其鹽為



。

【0122】 在一些實施例中，式（I）之化合物或其鹽為



。

【0123】 在一些實施例中，組合物中式（I）或式（II）之化合物或其鹽之濃度可在約1 wt%至約50 wt%、約5 wt%至約50 wt%、約10 wt%至約50 wt%、約15 wt%至約50 wt%、約20 wt%至約50 wt%、約20 wt%至約45 wt%、約25 wt%至約45 wt%或約25 wt%至約40 wt%範圍內。在一些實施例中，組合物可包含水。

【0124】 在一些實施例中，式（I）及（II）之化合物藉由任何適合的方法與金屬表面接觸。在某些實施例中，包括式（I）或（II）之化合物之溶液藉由浸漬、噴塗或其他塗佈技術與金屬表面接觸。在某些實施例中，包括鹵素及式（I）或（II）之化合物之溶液藉由浸漬、噴塗或其他塗佈技術與金屬表面接觸。在某些實施例中，包括式（I）或（II）之化合物之溶液藉由任何習知方法引入至含水系統之水中且週期性地或連續地饋入含水系統中。

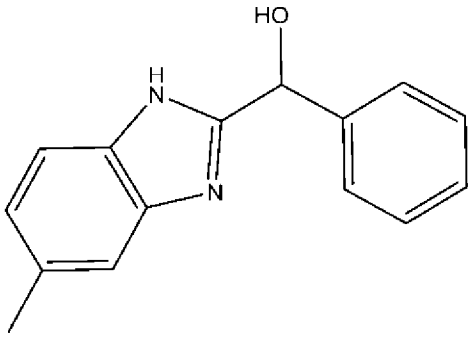
【0125】 在一些實施例中，本文所揭示之組合物可包含螢光有機化合物。在某些實施例中，螢光有機化合物可選自若丹明（Rhodamine）或其衍生物、吖啶染料、螢光素或其衍生物及其組合。在某些實施例中，本文所揭示之

組合物可包含螢光標記之聚合物。

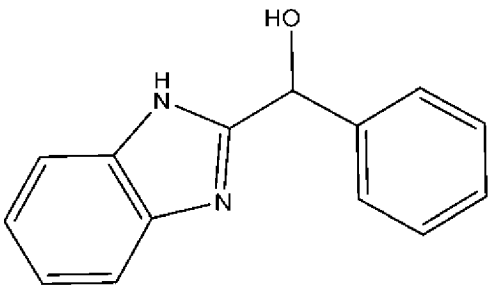
【0126】 熟習此項技術者應瞭解，式（I）或（II）之化合物可單獨或與其他腐蝕抑制劑或處理化學物質組合添加至含水系統中。多種腐蝕抑制劑可以組合之腐蝕抑制劑調配物給藥，或各腐蝕抑制劑可個別添加，包含兩種或多於兩種式（I）或式（II）之化合物。此外，式（I）或（II）之化合物可與多種額外腐蝕抑制劑組合添加至含水系統中，所述額外腐蝕抑制劑包含但不限於三唑、苯并三唑（例如苯并三唑或甲苯基三唑）、苯并咪唑、正磷酸酯、聚磷酸酯、膦酸酯、鉬酸酯、矽酸酯、肟及亞硝酸酯。式（I）及（II）之化合物亦可與多種額外添加劑組合添加至含水系統中，所述額外添加劑諸如處理聚合物、抗微生物劑、防垢劑、著色劑、填充劑、緩衝劑、界面活性劑、黏度改質劑、螯合劑、分散劑、除臭劑、掩蔽劑、去氧劑及指示劑染料。

【0127】 本文揭示之方法及組合物可用於抑制具有任何pH的含水系統中金屬的腐蝕。在某些較佳的實施例中，將式（I）或（II）的化合物添加至pH為約6至約12的含水系統中。因此，在某些較佳的實施例中，將式（I）或（II）的化合物添加至pH為約6至約12，約6至約11，約6至約10，約6至約9，約6至約8，約7至約12，約8至約12，約9至約12，約7至約10，或約8至約10的含水系統中。

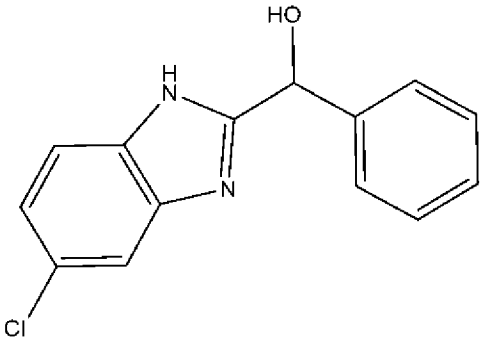
表1



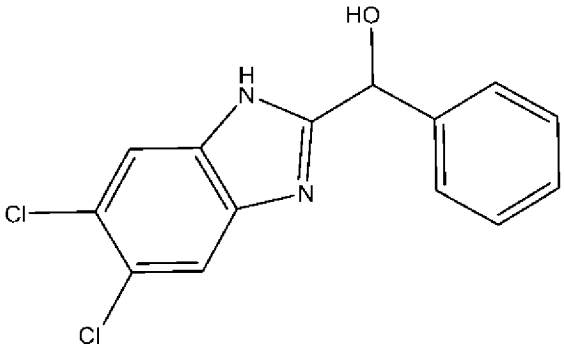
化合物 1



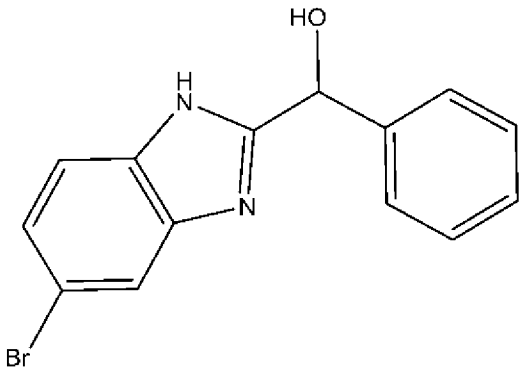
化合物 2



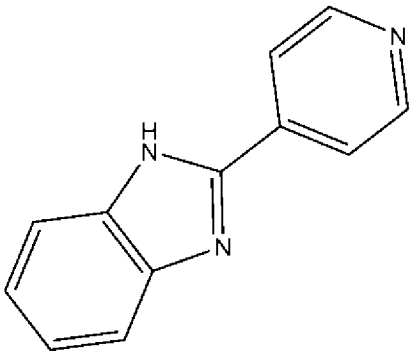
化合物 3



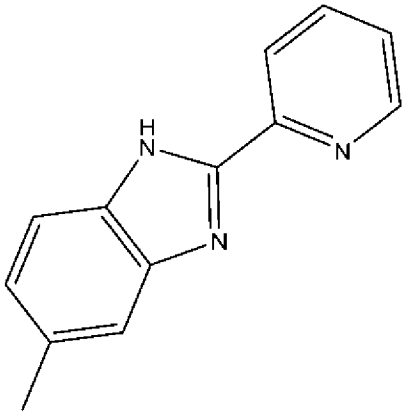
化合物 4



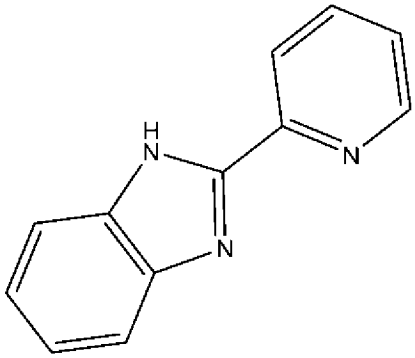
化合物 5



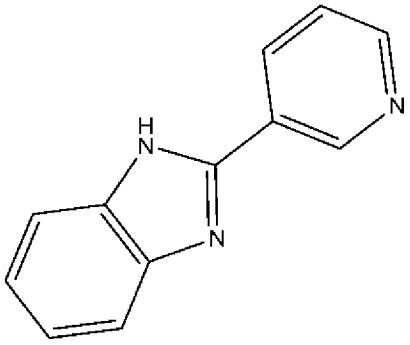
化合物 6



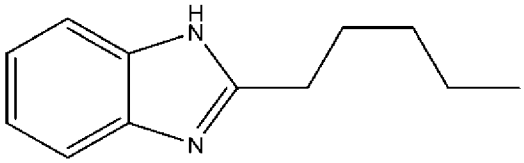
化合物 7



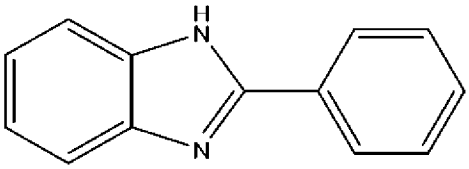
化合物 8



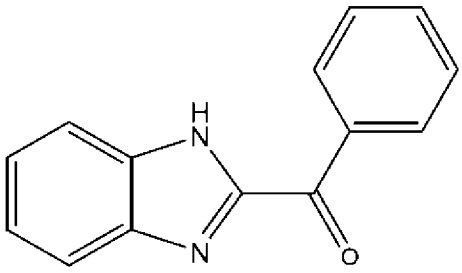
化合物 9



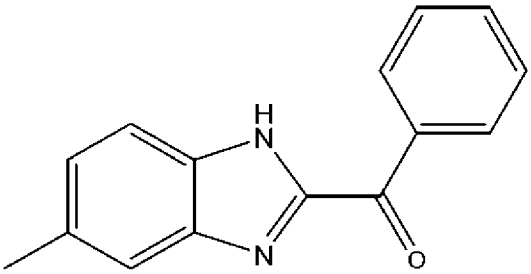
化合物 10



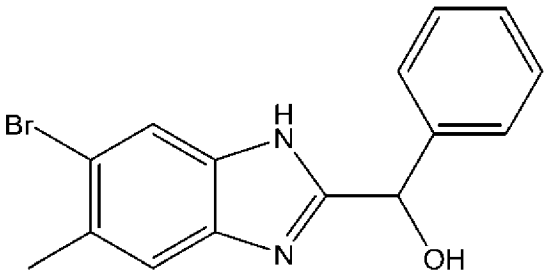
化合物 11



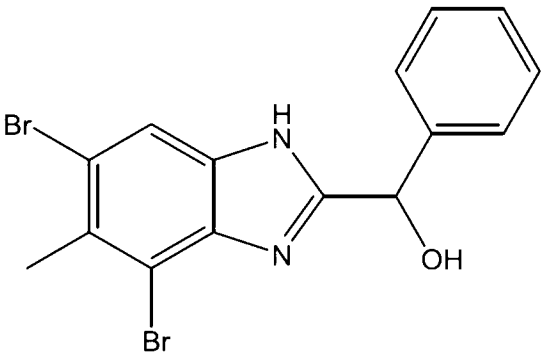
化合物 12



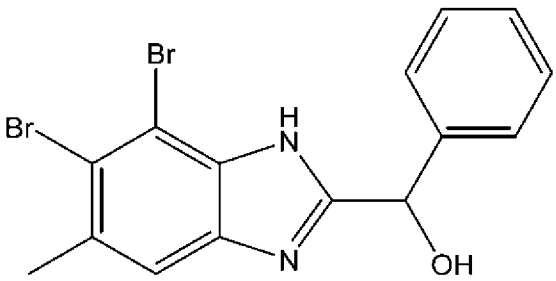
化合物 13



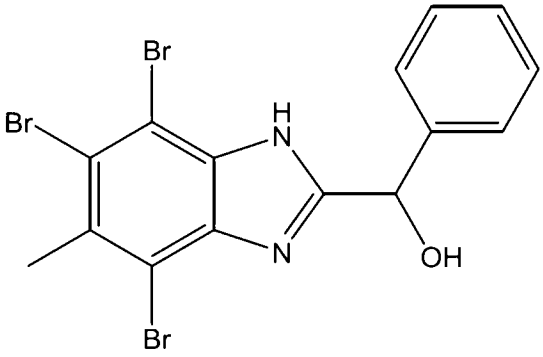
化合物 14

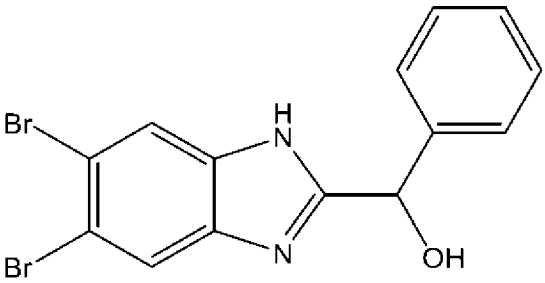


化合物 15

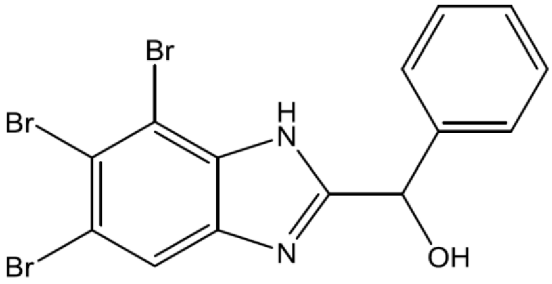


化合物 16

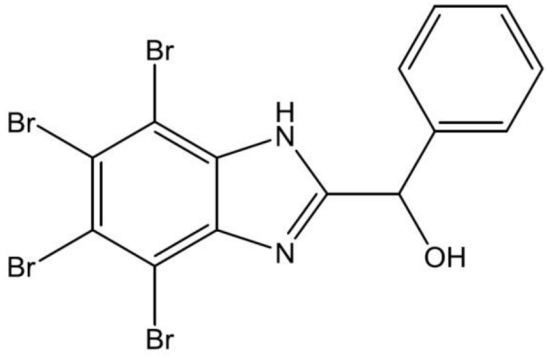




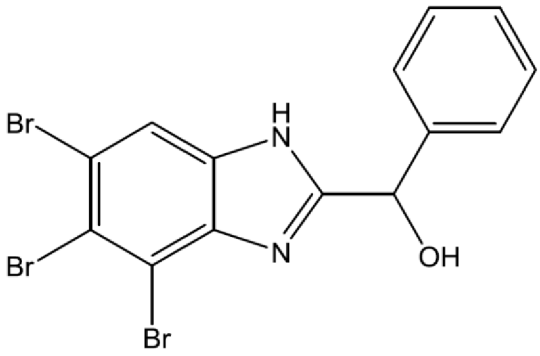
化合物 17



化合物 18



化合物 19



化合物 20

化合物 21

實施例

【0128】 實施例1

【0129】 使用典型的Greene Cell研究進行實驗室腐蝕試驗，以比較不同抑制劑的腐蝕抑制性能。使用Gamry系統（參考文獻600）來偵測電化學信號且基於線性極化電阻量測銅及黃銅試樣的腐蝕速率。參照電極（RE）是Ag/AgCl，且對電極（CE）是石墨電極。工作電極（WE）是 5 cm^2 個銅及黃銅圓柱試樣。用PINE旋轉器旋轉圓筒試樣，模擬冷卻系統中金屬表面上的流動。旋轉電極速度為600 rpm。用氧化還原電位（ORP）探針控制游離氯的劑量，以使游離氯保持在+/- 0.15ppm之內。藉由二氧化碳注入將pH控制在目標+/- 0.2內。用Lauda加熱器控制水溫。每次測試持續48小時。在試驗結束時計算出24至48小時的平均腐蝕速率。

【0130】 試驗水含有約500 ppm的$CaCO_3$、約100 ppm的Cl及SO_4，及約6 ppm的PO_4。溫度約為120℉，pH約為7.9。測試各種濃度的腐蝕抑制劑及鹵素。

化合物BMDZ係指表1中的化合物2，其為(1H-苯并[d]咪唑-2-基）(苯基)甲醇。

【0131】 游離殘餘氧化物（FRO）表示為重量/體積單位。FRO的單位代表所述氯量的氧化當量。在溴或碘的情況下，產生給定FRO的物質的實際重量將高於產生所述FRO的氯的重量。當溴添加至水中時，任何溴離子與氯完全反應形成HOBr/OBr^-。

【0132】 皮克林（U.S.5,411,677）描述一種藉由組合苯并三唑及鹵離子來防止酸性介質中銅腐蝕的組合物及方法。此環境中的腐蝕過程與本申請的方法顯著不同，因為在本申請中，溶液處於中性至弱鹼性pH，且含有殘留的氧化鹵素。表2顯示用BMDZ及鹵化物離子處理的水中銅及黃銅的腐蝕速率。使用前述程序的此實施例在相關條件下對BMDZ與鹵離子的組合幾乎未顯示優勢。氧化氯降低唑類銅腐蝕抑制劑的性能。表2中之資料表明，本申請之苯并咪唑的性能儘管比其他腐蝕抑制劑更能抵抗此效果，但苯并咪唑仍受到氧化性氯殘餘物的存在的負面影響。

表 2

在無氧化劑之情況下抑制劑及溴（及碘）離子的腐蝕速率			
情境	腐蝕速率（mpy）	存在氧化劑	存在鹵離子
2.5 ppm BMDZ/Cu	0.0015	無氧化劑	有氯化物
2.5 ppm BMDZ/黃銅	0.0022	無氧化劑	有氯化物
2.5 ppm BMDZ/Cu	0.001	無氧化劑	有溴化物
0 ppm BMDZ/Cu	0.002	無氧化劑	有溴化物
0 ppm BMDZ/Cu	0.0016	無氧化劑	有氯化物
0 ppm BMDZ/黃銅	0.0022	無氧化劑	有氯化物

【0133】 圖1顯示在黃銅及銅上存在氯殘餘物時各種抑制劑的腐蝕速率的比較。BZT是苯并三唑，TT是甲苯基三唑，且新抑制劑是BMDZ。在約0.5ppm游離氯存在下，pH約為7.9。抑制劑約2 ppm。

【0134】 表3顯示在氧化劑及鹵離子存在下水中銅及黃銅的腐蝕速率。當氧化氯存在於水中時，腐蝕速率顯著增加。

表 3

氧化劑（氧化鹵素）存在下的腐蝕速率			
情境	腐蝕速率（mpy）	存在氧化劑	存在鹵離子
無抑制劑/銅	0.55	0.5ppm 游離氯	有氯化物
無抑制劑/黃銅	0.88	0.5ppm 游離氯	有氯化物
無抑制劑/銅	0.0016	0 ppm 游離氯	有氯化物
無抑制劑/黃銅	0.0022	0 ppm 游離氯	有氯化物

【0135】 實施例2

【0136】 胡佛及布什（U.S.4,818,413）描述一種藉由工業過程水中溴離子及氧化氯的組合減少銅腐蝕的方法。當溴化物離子及氧化氯在無苯并咪唑腐蝕抑制劑的情況下在工業過程水中組合時，幾乎未提供腐蝕保護。表4顯示在不存在有機雜環抑制劑的情況下幾乎未獲得優點。量測在不存在抑制劑的情況下用氯及溴離子處理的水的腐蝕速率。

表 4

添加不含腐蝕抑制劑之氯及溴殺菌劑導致的銅/黃銅腐蝕速率		
腐蝕抑制劑/金屬	存在 0.6 ppm 游離鹵化殺生物劑時的平均腐蝕速率（mpy）	鹵化殺菌劑
無/黃銅	0.1672	氯化水中的溴離子
無/黃銅	0.2411	氯化水
無/銅	1.2531	氯化水中的溴離子
無/銅	0.9729	氯化水

【0137】 實施例3

【0138】 此實施例說明所揭示之方法及化合物的意外優點。表5顯示當存在本發明的所有元素時黃銅腐蝕速率的顯著降低。在基於溴之殺菌劑中使用腐蝕抑制劑BMDZ，腐蝕速率（CR）降低超過99%，而在不存在溴離子的情況下，BMDZ在氯化水中的腐蝕速率降低91%。在基於溴之殺生物劑存在下，BMDZ的腐蝕速率比存在游離氯的腐蝕速率低一個數量級。此顯示BMDZ在溴存在下出乎意料地有效。

表 5

由添加氯及溴殺生物劑引起的黃銅腐蝕抑制性能		
腐蝕抑制劑	存在 0.6 ppm 游離鹵化殺生物劑時的平均腐蝕速率（mpy）	鹵化殺菌劑
無	0.1672	氯化水中之溴離子
BMDZ 2.5 ppm/黃銅	0.0011	氯化水中的溴離子
BMDZ 2.5 ppm	0.004	氯化水中的碘離子
無	0.2411	氯化水
BMDZ 2.5ppm	0.0355	氯化水

【0139】 表6顯示銅腐蝕速率的顯著降低。觀察到銅的腐蝕速率同樣顯著降低。

表 6

添加氯及溴殺生物劑導致的銅腐蝕抑制性能		
腐蝕抑制劑/金屬	存在 0.6 ppm 游離鹵化殺生物劑時的平均腐蝕速率（mpy）	鹵化殺菌劑
無/銅	1.2531	氯化水中的溴離子
BMDZ 2.5 ppm/Cu	0.0045	氯化水中的溴離子
無/銅	0.9729	氯化水
BMDZ 2.5 ppm/Cu	0.0847	氯化水

【0140】 實施例4

【0141】 此實施例顯示當抑制劑與穩定的溴一起用作氧化鹵素源時的有益效果。在此實施例中使用的穩定劑是胺基磺酸。

表 7

添加氯及溴殺生物劑導致的銅腐蝕抑制性能				
腐蝕抑制劑（5 ppm）	無漂白劑情況下的平均腐蝕速率（mpy）	存在 1 ppm 游離鹵素時的平均腐蝕速率（mpy）	鹵化殺菌劑	添加殺菌劑引起的腐蝕速率變化百分比
ME-BMDZ	0.0021	0.0127	漂白劑	+505
BMDZ	0.0048	0.0335	漂白劑	+598
ME-BMDZ	0.0014	0.001	穩定的溴	-29
BMDZ	0.0042	0.0018	穩定的溴	-57
ME-BMDZ	0.0029	0.0022	穩定的溴及漂白劑*	-24
BMDZ	0.0028	0.0072	穩定的溴及漂白劑*	+157

*溶液中氯與溴的莫耳比為4:1。

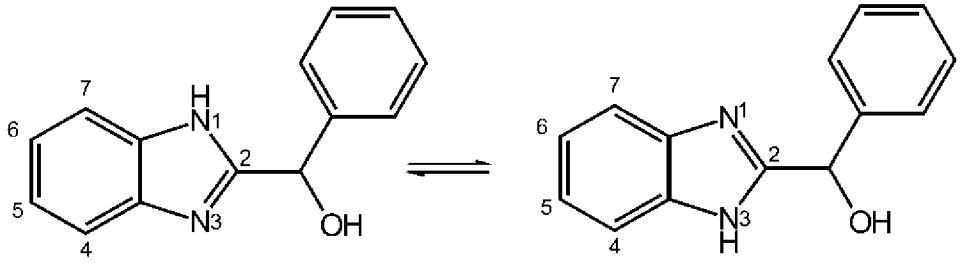
【0142】 實施例5

【0143】 在給定的腐蝕實驗期間原位形成的反應產物藉由高效液相層析

（HPLC）測定。藉由HPLC與紫外光電二極體陣列光譜及高分辨率質譜偵測（HPLC-UV-MS）、滯留時間匹配已知標準之HPLC及核磁共振光譜（NMR）的組合來鑑別特定類似物的HPLC峰。

【0144】 獲得原位氯及溴實驗的HPLC-UV曲線，且觀察到母體化合物（BMDZ）損失後形成的新峰。藉由UV及MS偵測，在氯存在下測得新峰為酮衍生物，且在溴存在下測得新峰為溴化衍生物。高分辨率MS譜圖發現，當暴露於溶液中的溴時，BMDZ是單取代、二取代、三取代及四取代的。合成酮及單鹵化反應產物的標準，且將其HPLC滯留時間與原位產物峰相比較。

【0145】 使用組合的NMR及HPLC研究指出HPLC曲線的鹵化類似物的身分。Me-BMDZ及BMDZ的鹵化實驗在NMR樣品管中以適於產物鑑定的濃度進行。根據質子NMR分析，鑑定出鹵化的位置，且確定主要鹵化產物的相對濃度比。將NMR濃度比與來自相同反應樣品的HPLC峰的UV及MS比率進行比較，以指出主要HPLC峰的化學結構。僅在苯并咪唑芳環上觀察到鹵化。不受任何特定理論的束縛，由於咪唑質子的快速交換，僅在苯并咪唑環上發生鹵化，苯并咪唑位置的4及7位以及5及6位是光譜等效的。NMR資料表明，5及6位比4及7位更適宜鹵化。有利的單鹵化產物將在5位經取代，且有利的二鹵化產物將在5及6位經取代。



【0146】 視Me-BMDZ及BMDZ暴露的鹵化條件而定，可觀察到多個單取代、二取代、三取代及四取代的鹵化產物。藉由HPLC分析實驗室及中試腐蝕實驗匹配NMR研究中HPLC峰指定的溴產物峰與合成單溴標準物的滯留時間。下表8中的HPLC結果顯示用於BMDZ的示例性腐蝕實驗的溴化產物的分佈，其

中標記了最豐富的5-Br及5,6-二Br BMDZ。

BMDZ在鹵化條件下的反應產物包括在5位取代的BMDZ：(5-溴-1H-苯并[d]咪唑-2-基)(苯基)甲醇(Br-BMDZ)。其他反應產物包括二取代、三取代及四取代的BMDZ化合物。

表 8

溴化產物的分佈（ppm）						
樣品 ID	BMDZ	Br-BMDZ	二 BR-BMDZ	三 Br-BMDZ	四 Br-BMDZ	總計
BMDZ 對照	3.4	-	-	-	-	3.4
實驗＃1	0.2	1.4	1.0	0.2	0.1	2.9
實驗＃2	0.2	1.6	1.1	0.2	0.1	3.2

【0147】 當BMDZ暴露於氧化氯時，一些氯化BMDZ與其他氧化副產物一起形成。表9顯示由氧化BMDZ形成的副產物的量。

表 9

BMDZ 的氧化副產物，諸如 Cl-BMDZ				
		濃度（ppm）		
樣品 ID	BMDZ	Cl-BMDZ	氧化的副產物	總計
實驗＃3 開始	5.0	<0.1	<0.1	5.0
實驗＃3 結束	4.8	<0.1	0.2	5.0
實驗＃4 開始	5.4	<0.1	<0.1	5.4
實驗＃4 結束	5.1	<0.1	0.2	5.3

【0148】 實施例6

【0149】 在原位腐蝕試驗期間鑑定的產物是非原位合成的。獲得鹵基取代之BMDZ的代表性合成程序：向圓底燒瓶中裝入DL-杏仁酸（0.05莫耳）及4-溴-1,2-二胺基苯（0.05莫耳）及約30 g 5N硫酸。將反應混合物在約100℃下回流8小時。完成後，將最終的熱反應混合物小心地添加至冰冷的10% NH_4OH溶液中。將所得非均相混合物在室溫下再攪拌30分鐘。過濾所形成之沉澱物，且用水洗滌所獲得之固體，獲得褐色固體狀Br-BMDZ，約80%產率。Cl-BMDZ係指表1中的化合物3。

【0150】 使用ChemDraw Professional 15.1版製備及測定化合物結構及化學物質名稱。

【0151】 本文所揭示之任何組合物可包括本文所揭示之化合物/組分中之任一者、由本文所揭示之化合物/組分中之任一者組成或基本上由本文所揭示之化合物/組分中之任一者組成。根據本發明，片語「基本上由……組成（consist essentially of/consists essentially of/consisting essentially of）」及其類似術語將申請專利範圍之範疇限制為所指定的物質或步驟且彼等物質或步驟並不實質上影響本發明之基礎及新穎特徵。

【0152】 如本文所用，術語「約」係指在由其對應測試量測中得出的標準差產生之誤差內的引用值，且若彼等誤差不能確定，則「約」係指在引用值之10%內。

【0153】 本文中所揭示及主張之所有組合物及方法均可根據本發明製備及執行，無需過多實驗。儘管本發明可以許多不同形式實施，但在本文中詳細描述本發明之特定較佳實施例。本發明為本發明之原理的範例，且不打算使本發明限於所說明之特定實施例。另外，除非明確說明為相反，否則使用術語「一個/種」打算包含「至少一個/種」或「一或多個/種」。舉例而言，「化合物」打算包括「至少一種化合物」或「一或多種化合物」。

【0154】 任何以絕對術語或近似術語給出之範圍打算涵蓋兩者，且本文中所使用之任何定義打算闡明而非限制。儘管闡述本發明之廣泛範疇的數值範圍及參數係近似值，但儘可能精確地報導特定實例中所闡述之數值。然而，任何數值均固有地含有因其對應測試量測值中發現之標準差所必然引起的某些誤差。此外，本文中揭示之所有範圍均應理解為涵蓋其中包括的任何及所有子範圍（包括所有分數及整數值）。

【0155】 此外，本發明涵蓋一些或所有本文所述之各種實施例的任何及所有可能的組合。亦應理解，本文中所描述之目前較佳實施例的各種改變及修改將對熟習此項技術者而言顯而易知。此類改變及修改可在不背離本發明之精

神及範疇的情況下且在不減少其預期優勢的情況下進行。因此，預期此類改變及修改由所附申請專利範圍涵蓋。

【符號說明】

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 減少水中金屬腐蝕的製程及方法

【英文發明名稱】 PROCESS AND METHOD FOR REDUCING METAL CORROSION IN WATER

【中文】

本發明係關於使用苯并咪唑減少腐蝕之組合物及方法。所述方法可包括將苯并咪唑及鹵素添加至與金屬表面接觸之含水系統中。鹵素可為溴、碘或其任何組合。在一些情況下，視苯并咪唑環上之取代基而定，可視情況添加鹵素。亦揭示包含苯并咪唑、視苯并咪唑環上之取代基而定視情況存在之鹵素及視情況存在之鹵素穩定劑的組合物。

【英文】

This disclosure relates to compositions and methods of reducing corrosion using benzimidazoles. The method may include adding a benzimidazole and a halogen to an aqueous system that is in contact with a metal surface. The halogen may be bromine, iodine, or any combination thereof. In some cases, adding the halogen may be optional depending on the substituents on the benzimidazole ring. Compositions are also disclosed that include a benzimidazole, optionally a halogen depending on the substituents on the benzimidazole ring, and optionally a halogen stabilizer.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

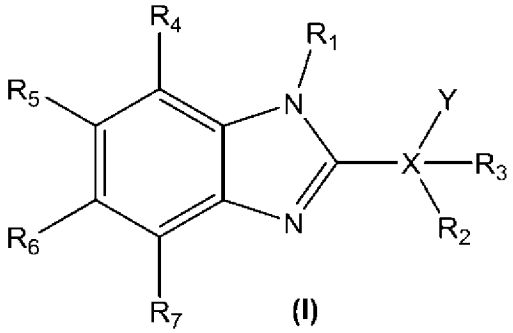
【發明申請專利範圍】

【第1項】一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法，包括：

將苯并咪唑加入包括金屬表面的含水系統中；以及

將選自溴、碘及其任何組合之鹵素加入所述含水系統中。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述苯并咪唑為式（I）化合物或其鹽，



(I)

其中

R^1為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

X為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

Y為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

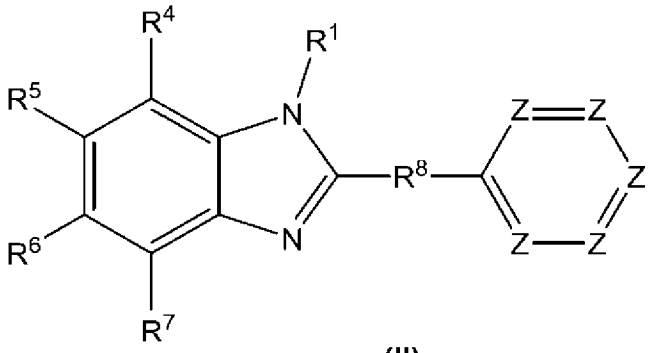
R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，以及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；以及

R^4、R^5、R^6及R^7各自獨立地選自由以下組成之群：氫、鹵基、胺基、氰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、羥基、硫醇、羰基、硝基、磷醯基、

膦醯基、磺醯基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基以及經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，

限制條件為R^4、R^5、R^6及R^7中的至少一者是氫。

【第3項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述苯并咪唑是式（II）化合物或其鹽，



(II)

其中

R^1為氫、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基或經取代或未經取代之C_4-C_6芳基；

R^8為一鍵或CHR^9；

R^9為氫、鹵基、$NR^{10}R^{11}$或OR^{10}；

其中R^{10}及R^{11}各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、經取代或未經取代之C_1-C_{12}烷基及經取代或未經取代之C_4-C_6芳基；以及

Z獨立地為氮、CR^4或N^+R^{10}。

【第4項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之方法，其中所述鹵素為溴前驅物、碘前驅物或其任何組合。

【第5項】如申請專利範圍第3項至第4項中任一項所述之方法，其中Z是CR^4，且R^4是氫。

【第6項】如申請專利範圍第1項至第4項中任一項所述之方法，其進一步

包括添加鹵素穩定劑，所述鹵素穩定劑是異氰酸酯、乙內醯脲、胺基磺酸、氨、脲、胺或其任何組合。

【第7項】如申請專利範圍第1項至第6項中任一項所述之方法，其進一步包括量測含水系統中金屬表面的腐蝕速率。

【第8項】如申請專利範圍第7項所述之方法，其中所述金屬表面是銅或銅合金。

【第9項】如申請專利範圍第1項至第8項中任一項所述之方法，其進一步包括調節式（I）化合物或其鹽之劑量以達到預訂腐蝕速率。

【第10項】如申請專利範圍第1項至第9項中任一項所述之方法，其進一步包括調節鹵素之劑量以達到預訂腐蝕速率。

【第11項】如申請專利範圍第1項至第10項中任一項所述之方法，其中苯并咪唑之劑量在約0.01 ppm至約100 ppm範圍內。

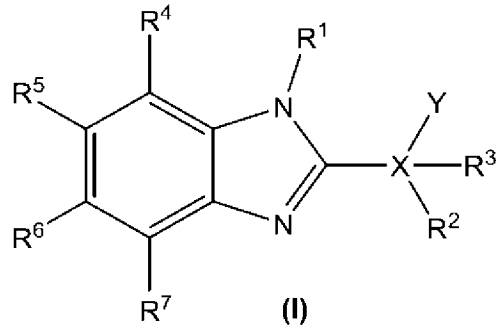
【第12項】如申請專利範圍第1項至第11項中任一項所述之方法，其中所述鹵素的劑量在約0.01 ppm至約100 ppm範圍內。

【第13項】如申請專利範圍第1項至第12項中任一項所述之方法，其中所述含水系統包含殺生物劑。

【第14項】如申請專利範圍第1項至第13項中任一項所述之方法，其中所述含水系統是氯化的、溴化的、碘化的或其任何組合。

【第15項】一種減少含水系統中的金屬表面腐蝕之方法，其包括：

將式（I）化合物或其鹽添加至包含金屬表面之含水系統中，



(I)

其中

R^1為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

X為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

Y為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基以及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；以及

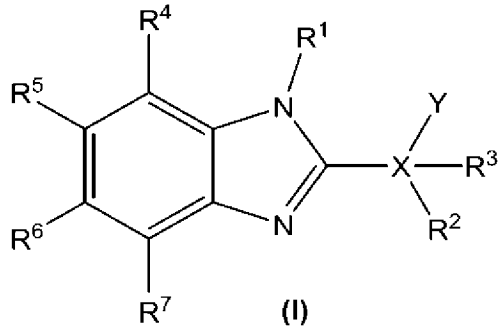
R^4、R^5、R^6及R^7各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基，

限制條件為R^4、R^5、R^6或R^7中的至少一者是氟、溴或碘。

【第16項】一種組合物，其包括：

選自溴、碘及其任何組合之鹵素；以及

式（I）化合物或其鹽，



(I)

其中

R^1為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取

代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

X為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

Y為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基以及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；以及

R^4、R^5、R^6及R^7各自獨立地選自：氫、鹵基、胺基，胺基烷基、氰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、羥基、硫醇、羰基、硝基、磷醯基、膦醯基、磺醯基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基以及經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，

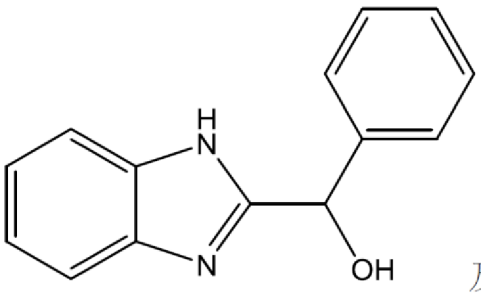
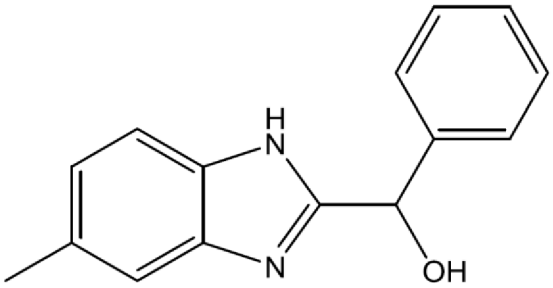
限制條件為R^4、R^5、R^6及R^7中的至少一者是氫。

【第17項】如申請專利範圍第16項所述之組合物，其中X為CR^2R^3Y；Y是羥基；且R^2為經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。

【第18項】一種減少含水系統中金屬表面之腐蝕的方法，其包括添加如申請專利範圍第16項至第17項中任一項所述之組合物。

【第19項】一種如申請專利範圍第16項至第17項中任一項所述之組合物之用途，其用於減少含水系統中金屬表面之腐蝕。

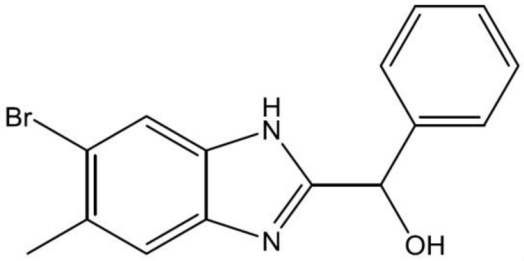
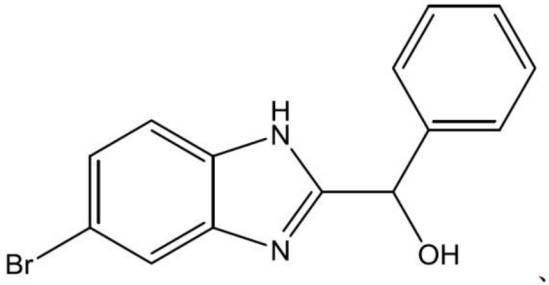
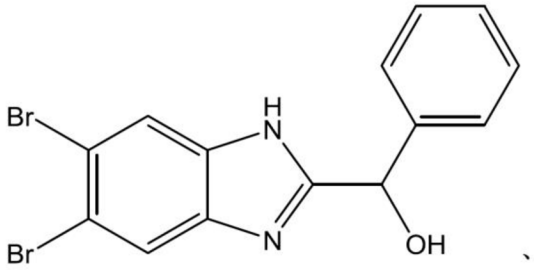
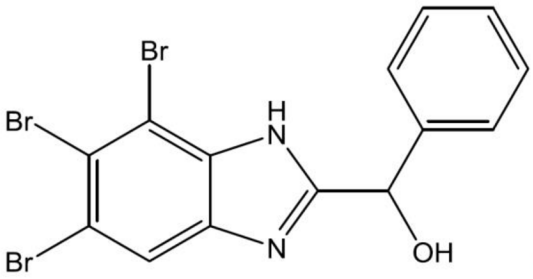
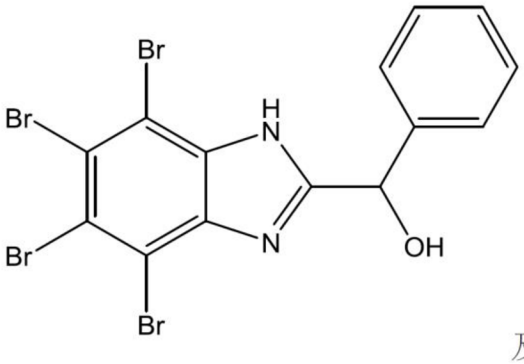
【第20項】如申請專利範圍第1項至第14項中任一項所述之方法，其中所述式（I）化合物或其鹽選自由以下組成之群組：

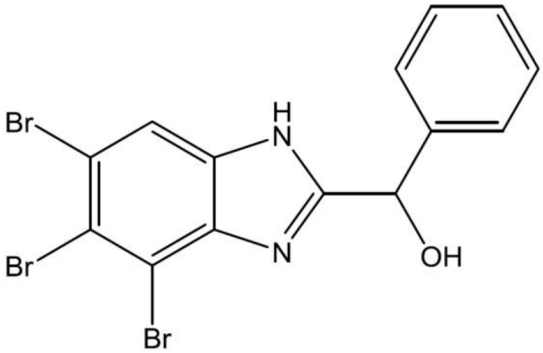
及

。

【第21項】如申請專利範圍第15項所述之方法或如申請專利範圍第16項至第17項中任一項所述之組合物，其中所述式（I）化合物或其鹽選自由以下組成之群組：

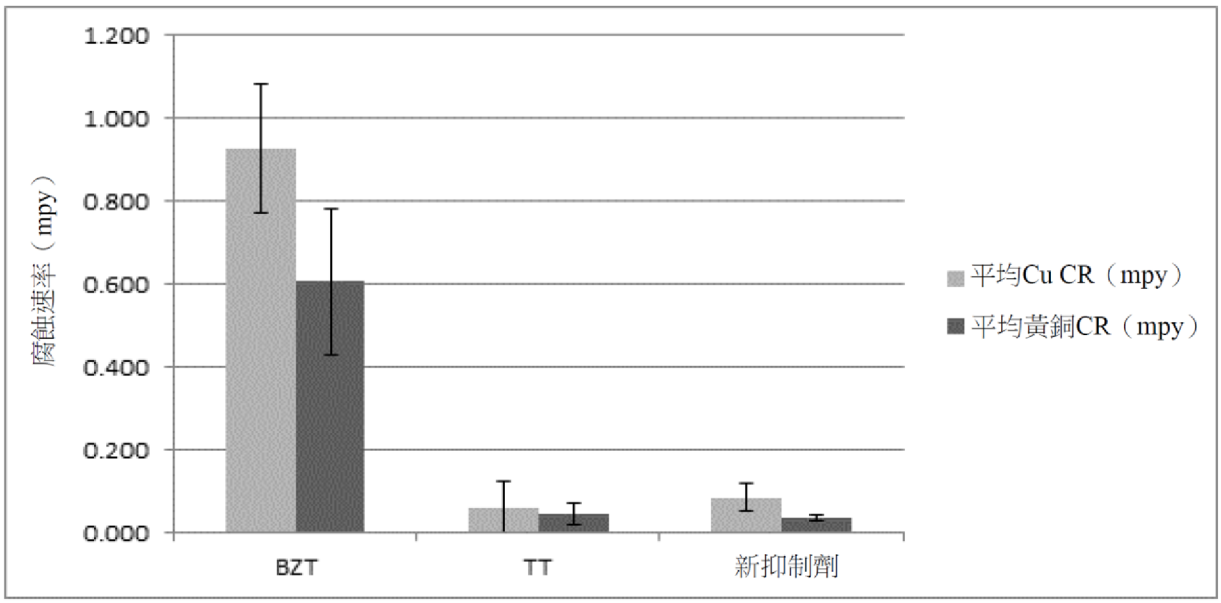

、

、

、

、


及



。

【發明圖式】


1.200
1.000
0.800
0.600
0.400
0.200
0.000
腐蝕速率（mpy）
BZT
TT
新抑制劑
平均Cu CR（mpy）
平均黃銅CR（mpy）

【圖1】

108 年 1 月 30 日替換頁

【發明說明書】

【中文發明名稱】 減少水中金屬腐蝕的製程及方法

【英文發明名稱】 PROCESS AND METHOD FOR REDUCING METAL CORROSION IN WATER

【技術領域】

【0001】 本發明通常係關於減少含水系統中金屬表面之腐蝕。

【先前技術】

【0002】 銅及銅合金組分通常用於工業系統中，因為銅具有高導熱性及抗微生物性。銅及銅合金（例如青銅及黃銅）由於天然塗覆銅表面之保護膜層而相對耐腐蝕，所述保護膜層包括內部氧化亞銅膜層及外部氧化銅膜層。在厭氧條件下，此等保護層通常降低金屬表面之進一步腐蝕速率。然而，在某些條件下，銅及銅合金容易腐蝕，例如，在氧氣存在下及酸性條件下，會發生銅的氧化及銅(II)離子溶解至水中。

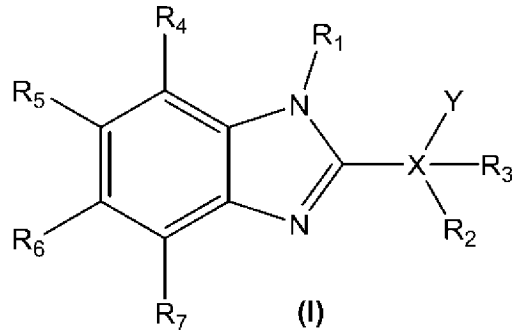
【0003】 通常將銅腐蝕抑制劑添加至工業水系統中以防止及減少銅自系統表面溶解。例如，甲苯三唑可抑制銅及銅合金的腐蝕。通常認為氮孤對電子與金屬配位，導致形成薄的有機膜層，保護銅表面免受含水系統中存在的元素影響。

【0004】 氧化鹵素通常用作工業系統中的殺生物劑，以控制水中的黏液及微生物生長。由許多唑類提供的保護膜在氧化鹵素，諸如氯、次氯酸鹽及次溴酸鹽的存在下腐蝕，降低了腐蝕抑制劑的效用。此外，由於溶液中腐蝕抑制劑的鹵素侵蝕，在氧化鹵素存在下通常發生銅（II）沉澱的減少。因此，在氧化鹵素存在下，通常需要過量或連續注入腐蝕抑制劑以維持有機保護膜。

【發明內容】

【0005】 在一些實施例中，揭示一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法。所述方法可包括將苯并咪唑添加至包含金屬表面之含水系統中；且將選自溴、碘及其任何組合之鹵素添加至含水系統中。

【0006】 在一些實施例中，苯并咪唑可為式（I）化合物或其鹽，



(I)

其中R^1可為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

【0007】 X可為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

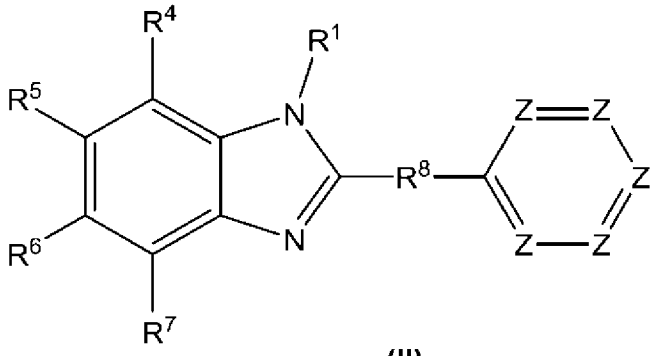
【0008】 Y可為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

【0009】 R^2及R^3可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；及

【0010】 R^4、R^5、R^6及R^7可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、胺基、氰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、羥基、硫醇、羰基、硝基、磷醯基、膦醯基、磺醯基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未

經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，及經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，限制條件為R^4、R^5、R^6及R^7中的至少一者是氫。

【0011】 在一些實施例中，苯并咪唑可為式（II）化合物或其鹽，



(II)

其中R^1為氫、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基或經取代或未經取代之C_4-C_6芳基；

【0012】 R^8可為一鍵或CHR^9；

【0013】 R^9可為氫、鹵基、$NR^{10}R^{11}$或OR^{10}；

【0014】 其中R^{10}及R^{11}可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、經取代或未經取代之C_1-C_{12}烷基，及經取代或未經取代之C_4-C_6芳基；及

【0015】 Z可以獨立地為氮、CR^4或N^+R^{10}。

【0016】 在一些實施例中，Z可為CR^4且R^4可為氫。

【0017】 在一些實施例中，鹵素可為溴前驅物、碘前驅物或其任何組合。

【0018】 在一些實施例中，所述方法可包括添加鹵素穩定劑，其為異氰酸酯、乙內醯脲、胺基磺酸、氨、脲、胺或其任何組合。

【0019】 在一些實施例中，所述方法可包括量測含水系統中金屬表面之腐蝕速率。

【0020】 在一些實施例中，所述方法可包括調節式（I）化合物或其鹽的

劑量以達到預訂腐蝕速率。

【0021】 在一些實施例中，所述方法可包括調節鹵素的劑量以達到預訂腐蝕速率。

【0022】 在一些實施例中，苯并咪唑的劑量在約0.01 ppm至約100 ppm範圍內。

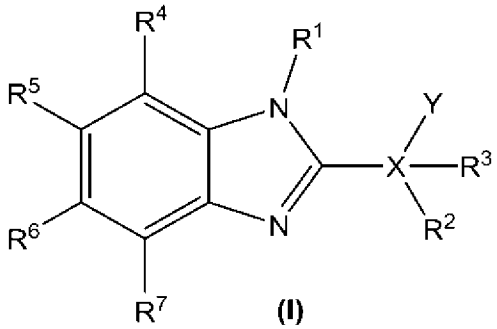
【0023】 在一些實施例中，鹵素的劑量在約0.01 ppm至約100 ppm範圍內。

【0024】 在一些實施例中，金屬表面可為銅或銅合金。

【0025】 在一些實施例中，含水系統可包括殺生物劑。

【0026】 在一些實施例中，含水系統可為氯化的、溴化的、碘化的或其任何組合。

【0027】 在其他實施例中，揭示一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法，其可包括將式（I）化合物或其鹽添加至包含金屬表面的含水系統中，



(I)

其中R^1可為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

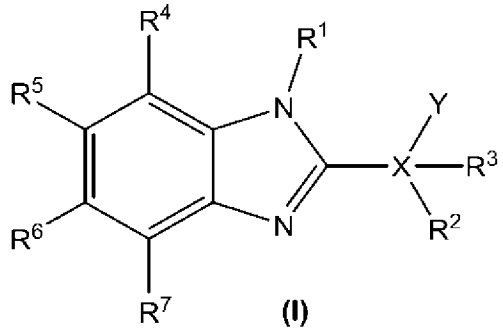
【0028】 X可為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

【0029】 Y可為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

【0030】 R^2及R^3可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基，及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；及

【0031】 R^4、R^5、R^6及R^7可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基，限制條件為R^4、R^5、R^6或R^7中之至少一者為氟、溴或碘。

【0032】 在一些實施例中，揭示一種組合物。所述組合物可包括選自溴、碘以及其任何組合的鹵素；及式（I）化合物或其鹽，



(I)

其中R^1可為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

【0033】 X可為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

【0034】 Y可為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

【0035】 R^2及R^3可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基，及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；及

【0036】 R^4、R^5、R^6及R^7可各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、胺基、胺基烷基、氰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、羥基、硫醇、羰基、硝基、磷醯基、膦醯基、磺醯基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，及經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，限制條件為R^4、R^5、R^6及R^7中之至少一者是氫。

【0037】 在一些實施例中，X可為CR^2R^3Y；Y可為羥基；且R^2可為經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。

【0038】 在某些實施例中，揭示所述組合物用於減少含水系統中金屬表面腐蝕之用途。

【0039】 前述內容已相當概括地概述本發明之特徵及技術優勢，以便可更好地理解以下實施方式。下文將描述本發明之額外特徵及優勢，其形成本申請案之申請專利範圍之主題。熟習此項技術者應瞭解，所揭示之概念及特定實施例可容易用作修改或設計用於進行本發明之相同目的之其他實施例的基礎。熟習此項技術者亦應意識到，此類等效實施例不脫離如在隨附申請專利範圍中所闡述之本發明之精神及範疇。

【圖式簡單說明】

【0040】 下文將具體參考附圖來描述本發明的詳細描述。

【0041】 圖1顯示在黃銅及銅上存在氯殘餘物時各種抑制劑之腐蝕速率的比較。

【實施方式】

【0042】 下文描述各種實施例。實施例之各種要素的關係及功能可參考

以下實施方式更充分地理解。然而，實施例不限於下文所說明之彼等實施例。在某些情況下，可省去對於理解本文中所揭示之實施例並非必要的細節。

【0043】 「烷氧基」係指式RO-的部分，其中R是烷基、烯基或炔基。

【0044】 「烷基」係指直鏈或分支鏈烷基取代基。此類取代基之實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、己基及其類似基團。

【0045】 「烷硫基」係指式RS-的部分，其中R是烷基、芳基、烯基或炔基。

【0046】 「芳基」係指未經取代或經取代之芳族碳環取代基，如此項技術中通常所理解的，術語「C_6-C_{10}芳基」包含苯基及萘基。應理解，根據Huckel之規則，術語芳基適用於平面之環狀取代基且包括4n+2n個電子。

【0047】 「羰基」係指包含與氧雙鍵鍵合的碳的取代基。此類取代基的實例包括醛、酮、羧酸、酯、醯胺及胺基甲酸酯。

【0048】 「環烷基」係指含有例如約3至約8個碳原子、較佳約4至約7個碳原子且更佳約4至約6個碳原子之環烷基取代基。此類取代基之實例包含環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基及其類似基團。環烷基可未經取代或進一步經諸如甲基、乙基及其類似基團之烷基取代。

【0049】 「鹵素」係指氟基、氯基、溴基或碘基。

【0050】 「鹵素前驅物」是在引入經處理之系統後轉化為殺生物有效的鹵素物種的物種。

【0051】 「雜芳基」係指單環或雙環5或6員環系統，其中雜芳基不飽和且滿足Huckel之規則。雜芳基之非限制性實例包含呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、異㗁唑基、㗁唑基、異噻唑基、噻唑基、1,3,4-㗁二唑-2-基、1,2,4-㗁二唑-2-基、5-甲基-1,3,4-㗁二唑、3-甲

基-1,2,4噁二唑、吡啶基、嘧啶基、吡咔基、三咔基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、喹啉基、異喹啉基、苯并咪唑基、苯并噁唑啉基、苯并噻唑啉基、喹唑啉基及其類似物。

【0052】 「氧化鹵素」係指能夠在含水系統中進行氧化反應的鹵素形式。

【0053】 「側氧基」係指與碳原子雙鍵鍵結之氧原子。

【0054】 總殘留氧化物（TRO）係指溶液中氧化鹵素的濃度。通常顯示為mg/l的Cl_2。在含有其他氧化鹵素的系統中，濃度仍以mg/l的Cl_2表示，儘管由於分子量差異，其他鹵素的實際mg/l可能不同。無論鹵素的質量濃度如何，TRO表示鹵素殘留物的氧化能力。

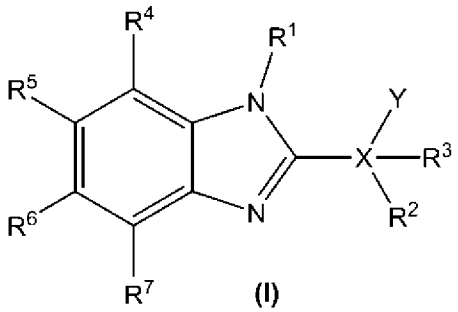
【0055】 本發明之化合物可經適合的取代基取代。如本文所用，「適合的取代基」意謂化學上可接受之官能基，較佳為不抵消化合物活性之部分。此類適合取代基包含（但不限於）鹵基、全氟烷基、全氟烷氧基、烷基、烯基、炔基、羥基、側氧基、巰基、烷基硫基、烷氧基、芳基或雜芳基、芳氧基或雜芳氧基、芳烷基或雜芳烷基、芳烷氧基或雜芳烷氧基、HO-(C=O)-基團、雜環基、環烷基、胺基、烷基-及二烷基胺基、胺甲醯基、烷基羰基、烷氧羰基、烷基胺基羰基、二烷基胺基羰基、芳基羰基、芳氧基羰基、烷基磺醯基及芳基磺醯基。在一些實施例中，適合的取代基可包含鹵素、未經取代之C_1-C_{12}烷基、未經取代之C_4-C_6芳基或未經取代之C_1-C_{10}烷氧基。熟習此項技術者將瞭解許多取代基可經額外取代基取代。

【0056】 本發明者已發現由苯并咪唑腐蝕抑制劑與基於溴或碘之殺生物劑的組合產生的意外有利的抗腐蝕效果。進一步發現，此效果可藉由「原位」組合及此等組分的形成來實現。甚至進一步發現，此效果可藉由苯并咪唑腐蝕抑制劑及基於溴或碘之殺生物劑或殺生物劑前驅物在氯化水中的組合「原位」

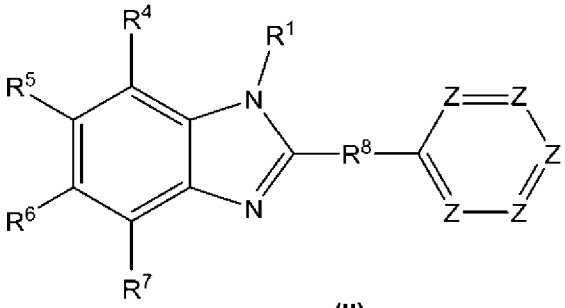
實現。本發明的化合物可與基於溴或碘之殺生物劑，諸如BrCl或Br_2一起直接加入水中，從而消除苯并咪唑與鹵素物質的任何額外預反應的需要。苯并咪唑可與溴或碘反應以在苯并咪唑環上產生鹵素取代，且此等化合物可添加至水中而不添加基於溴或碘之殺生物劑。

【0057】 在一些實施例中，揭示一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法。所述方法可包括將苯并咪唑添加至包含金屬表面的含水系統中，且將選自溴、碘及其任何組合的鹵素添加至含水系統中。

【0058】 本發明的組合物及方法可包括苯并咪唑，其為式（I）化合物或其鹽或式（II）化合物或其鹽，



(I)



(II)

其中R^1是鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基。

【0059】 在一些實施例中，R^1為氫、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基或經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。

【0060】 在一些實施例中，R^1為氫。

【0061】 在一些實施例中，R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基，及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基。在

一些實施例中，R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基。在一些實施例中，R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫及經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。在一些實施例中，R^2是經取代或未經取代之C_4-C_6芳基，且R^3是氫。

【0062】 在一些實施例中，R^4、R^5、R^6及R^7各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、胺基、胺基烷基、氰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、羥基、硫醇、羰基、硝基、磷醯基、膦醯基、磺醯基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，及經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基。在一些實施例中，R^4、R^5、R^6及R^7中的至少一者是氫。在一些實施例中，R^4、R^5及R^7各自為氫。在一些實施例中，R^4為氫。在一些實施例中，R^5為氫。在一些實施例中，R^6為氫。在一些實施例中，R^7為氫。

【0063】 在一些實施例中，R^6是經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基，且R^4、R^5及R^7各自是氫。在一些實施例中，R^6是甲基且R^4、R^5及R^7各自是氫。在一些實施例中，R^6是鹵基且R^4、R^5及R^7各自是氫。在一些實施例中，R^6是氯且R^4、R^5及R^7各自是氫。在一些實施例中，R^6是經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；R^5是鹵基；R^4及R^7各自為氫。在一些實施例中，R^6是甲基；R^5是溴；R^4及R^7各自為氫。在一些實施例中，R^4、R^5、R^6及R^7各自為氫。較佳地，R^4、R^5、R^6及R^7各自為氫或R^4、R^5、R^6及R^7中之至少一者為經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基且其餘取代基是氫。

【0064】 在一些實施例中，R^8為一鍵或CHR^9。在一些實施例中，R^8為一鍵。在一些實施例中，R^8為CHR^9。R^9可為氫、鹵基、$NR^{10}R^{11}$或OR^{10}。在一些

實施例中，R^{10}及R^{11}各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、經取代或未經取代之C_1-C_{12}烷基及經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。在一些實施例中，R^8是CHR^9，R^9是OR^{10}且R^{10}是氫。

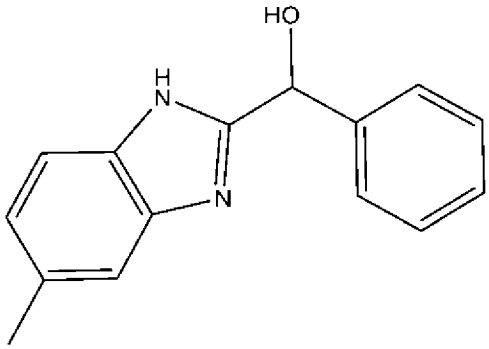
【0065】 在一些實施例中，X為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y。在一些實施例中，X為不存在。在一些實施例中，X是CR^2R^3Y。在一些實施例中，X是NR^2R^3Y。

【0066】 在一些實施例中，X為不存在且R^4、R^5、R^6及R^7各自為氫。在一些實施例中，X為CR^2R^3Y；Y是羥基；R^2為經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。

【0067】 在一些實施例中，Y為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基。在一些實施例中，Y為羥基。

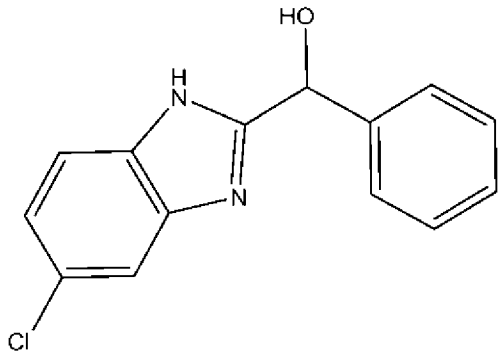
【0068】 在一些實施例中，Z獨立地為氮、CR^4或N^+R^{10}。在一些實施例中，Z為CR^4。在一些實施例中，一個Z為氮且其餘為CR^4。在一些實施例中，至少兩個Z原子為氮且其餘為CR^4。在一些實施例中，Z為CR^4且R^4為氫。在一些實施例中，R^8為一鍵且至少一個Z為氮。

【0069】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



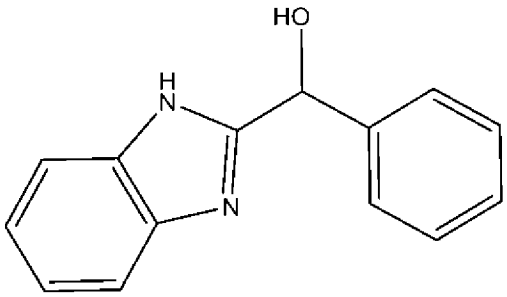
。

【0070】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



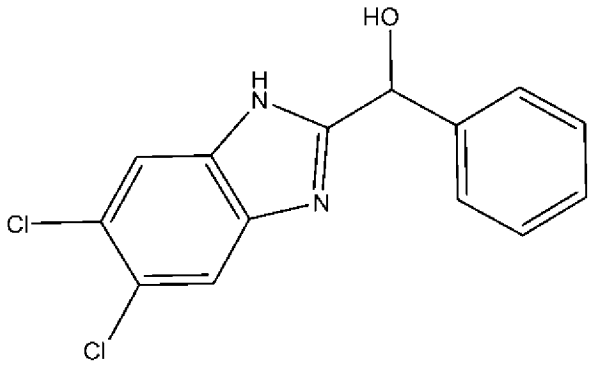
。

【0071】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



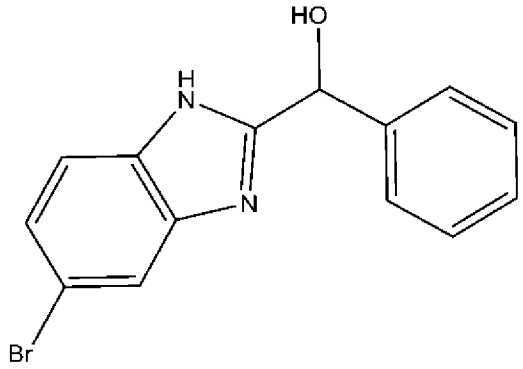
。

【0072】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



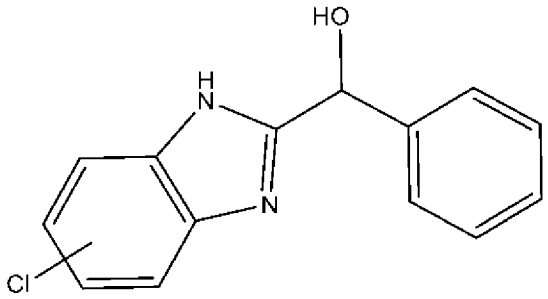
。

【0073】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



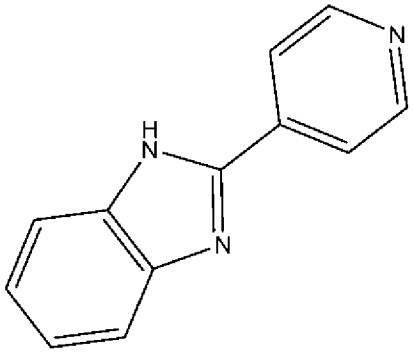
。

【0074】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



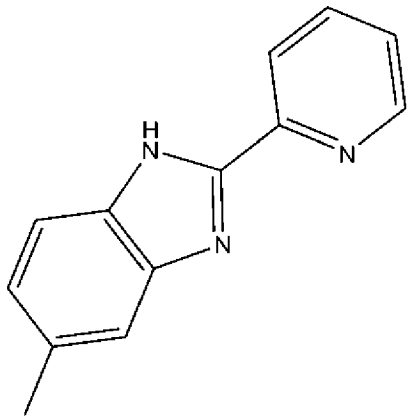
。

【0075】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



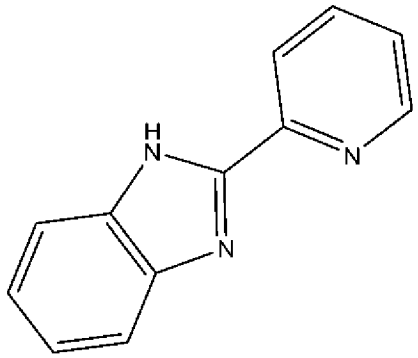
。

【0076】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



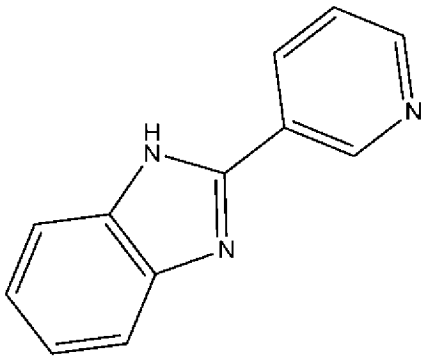
。

【0077】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



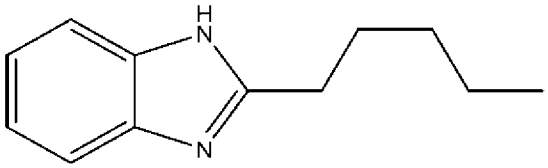
。

【0078】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



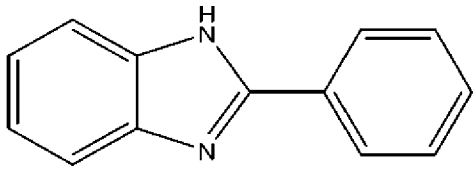
。

【0079】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



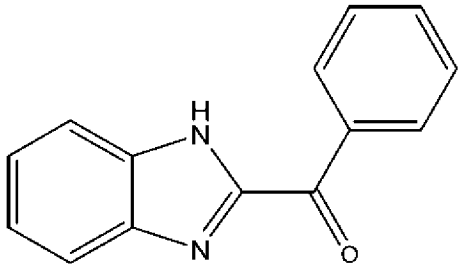
。

【0080】 在一些實施例中，式（I）或式（II）之化合物或其鹽為



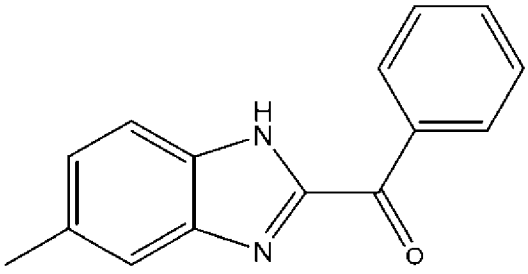
。

【0081】 在一些實施例中，式（I）之化合物或其鹽為



。

【0082】 在一些實施例中，式（I）之化合物或其鹽為



。

【0083】 在某些實施例中，式（I）化合物之鹽可為任何鹽，諸如氯化物鹽、溴化物鹽、碘化物鹽、硫酸鹽、氟化物鹽、高氯酸鹽、乙酸鹽、三氟乙酸鹽、磷酸鹽、硝酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、甲酸鹽、氯酸鹽、溴酸鹽、亞氯酸

鹽、硫代硫酸鹽、草酸鹽、氰化物鹽、氰酸鹽、四氟硼酸鹽及其類似物。在一些實施例中，式（I）化合物之鹽可為鹽酸鹽或硫酸鹽。所述化合物的鹽形式可包括具有任何合適抗衡離子的N-質子化苯并咪唑。

【0084】 本發明的組合物可包含選自溴、碘及其任何組合的鹵素。此外，本發明的組合物可包含鹵素穩定劑。

【0085】 在一些實施例中，鹵素是溴、碘或其任何組合。在一些實施例中，鹵素是溴。在一些實施例中，鹵素可包括任何含溴或碘的殺生物劑。溴可為溴化物鹽的形式，諸如溴化鈉。其他形式的溴包括但不限於次溴酸鹽，例如次溴酸鈉。

【0086】 鹵素可以若干氧化態存在，但其中僅一些是有效的生物控制劑。在元素（零價）形式中，其在自然界中以X_2分子形式存在，其中X代表任何鹵素。當溶解於水中時，鹵素發生歧化反應：

反應1： $X_2 + H_2O \longrightarrow HOX + HX$

其中一半鹵素處於-1氧化態，且一半處於+1氧化態。所屬領域中公認，HOX或其共軛鹼OX^-為鹵素的殺生物有效形式且X^-形式之鹵離子未對微生物控制作出貢獻。

【0087】 由於其物理形式（有毒的腐蝕性氣體或液體），鹵素以其元素形式存儲及處理是危險的。對於大型應用，有時直接使用氯氣，對於某些特殊應用，可使用溴氯氣或固體碘。Br_2液體通常不用於生物殺滅劑控制。

【0088】 使用氯作為預先製備的鹽（諸如次氯酸鈉（通常稱為漂白劑））作為氯殺生物劑的遞送形式越來越常見。次溴酸鈉或次碘酸鈉通常在濃縮形式下不夠穩定，不能成為可行的遞送形式。

【0089】 基於溴的殺生物劑具有一些熟知的殺生物劑優勢。由於缺乏穩定性，基於溴之殺生物劑通常作為前驅物遞送，其原位轉化為殺生物有效形

式，諸如氧化溴。

【0090】 製造殺生物溴的常用方法是溴化物鹽與系統中殘留氯的反應，如下列反應所述：

反應2： $HOCl + Br^- \longrightarrow HOBr + Cl^-$

【0091】 反應2快速且完全以稀（ppm）濃度發生。

【0092】 另一種輸送氧化溴的方式是使用含有官能團：R—N-Br的含溴前驅物

其中R-N官能基可為氨、胺基磺酸、異氰脲酸、脲或乙內醯脲。在此等分子中，溴以+2氧化態存在，可進行平衡反應：

反應3： $R\text{-}N\text{-}Br + H_2O \longrightarrow RNH_2 + HOBr$

【0093】 此等含氮化合物亦以非鹵化形式添加至經處理之系統中，以降低反應性且延長系統中鹵素的有效壽命。在此作用中，其定義為「穩定劑」。

【0094】 在一些實施例中，可向系統添加鹵素穩定劑。可添加穩定劑以提供在應用環境中氧化殺生物劑的穩定性。例如，鹵素穩定劑包括氨、脲、胺基磺酸、乙內醯脲化合物及異氰脲酸化合物。

【0095】 在一些實施例中，在添加含水系統之前，鹵素可呈氧化形式。在一些實施例中，在添加含水系統之前，鹵素可呈前驅物形式，且藉由與氯反應原位形成。例如，溴前驅物可為溴離子（Br^-），碘前驅物可為碘離子（I^-）。

【0096】 在一些實施例中，揭示一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法。所述方法包括將式（I）、式（II）化合物或其鹽及鹵素添加至含水系統中。

【0097】 儘管式（I）或（II）化合物可以任何劑量率添加至含水系統中，但式（I）及（II）化合物通常以約0.01 ppm至約500 ppm之劑量率添加至含

水系統中。在某些實施例中，式（I）或（II）化合物以約0.01 ppm至約100 ppm之劑量率添加至含水系統中。在某些實施例中，式（I）、（Ia）或（II）之化合物以約0.01 ppm至約100 ppm、約0.01 ppm至約75 ppm、約0.01 ppm至約50 ppm、約0.01 ppm至約25 ppm、約0.01 ppm至約10 ppm、約0.01 ppm至約5 ppm、約0.1 ppm至約100 ppm、約0.1 ppm至約75 ppm、約0.1 ppm至約50 ppm、約0.1 ppm至約25 ppm、約0.1 ppm至約10 ppm、約0.1 ppm至約5 ppm、約1 ppm至約100 ppm、約1 ppm至約75 ppm、約1 ppm至約50 ppm、約1 ppm至約25 ppm、約1 ppm至約10 ppm、約5 ppm至約100 ppm、約10 ppm至約100 ppm、約25 ppm至約100 ppm、約50 ppm至約100 ppm或約80 ppm至約100 ppm之劑量率添加至含水系統中。

【0098】 儘管鹵素可以任何劑量率添加至含水系統中，但鹵素通常以約0.01 ppm至約500 ppm之劑量率添加至含水系統中。在某些實施例中，鹵素以約0.01 ppm至約100 ppm之劑量率添加至含水系統中。在某些實施例中，鹵素以約0.01 ppm至約100 ppm、約0.01 ppm至約75 ppm、約0.01 ppm至約50 ppm、約0.01 ppm至約25 ppm、約0.01 ppm至約10 ppm、約0.01 ppm至約5 ppm、約0.1 ppm至約100 ppm、約0.1 ppm至約75 ppm、約0.1 ppm至約50 ppm、約0.1 ppm至約25 ppm、約0.1 ppm至約10 ppm、約0.1 ppm至約5 ppm、約1 ppm至約100 ppm、約1 ppm至約75 ppm、約1 ppm至約50 ppm、約1 ppm至約25 ppm、約1 ppm至約10 ppm、約5 ppm至約100 ppm、約10 ppm至約100 ppm、約25 ppm至約100 ppm、約50 ppm至約100 ppm或約80 ppm至約100 ppm之劑量率添加至含水系統中。

【0099】 熟習此項技術者應瞭解，苯并咪唑的劑量或鹵素的劑量可在所揭示範圍之外，此取決於含水系統的條件及所需的腐蝕速率。

【0100】 在一些實施例中，本文揭示之方法可包括量測含水系統中金屬

表面的腐蝕速率。量測金屬表面腐蝕速率的方法在此項技術中是熟知的，且一般技術者將能夠選擇合適的方法。

【0101】 在一些實施例中，本文揭示之方法可包括調節式（I）、式（II）化合物或其鹽的劑量以達到預訂的腐蝕速率。

【0102】 在一些實施例中，本文揭示之方法可包括調節鹵素的劑量以實現預訂的腐蝕速率。

【0103】 預訂的腐蝕速率可為約0.2 mpy或更低。在某些實施例中，預訂的腐蝕速率為約0.1 mpy或更低，約0.05 mpy或更低，約0.04 mpy或更低，約0.03 mpy或更低，約0.02 mpy或更低，約0.01 mpy或更低，約0.005 mpy或更低，或約0.002 mpy或更低。

【0104】 在一些實施例中，含水系統是工業用水系統。「工業用水系統」意謂使水作為其主要成分循環之任何系統。「工業用水系統」之非限制性實例包含冷卻系統、鍋爐系統、加熱系統、膜系統、紙張製造系統或使水循環之任何其他系統。

【0105】 在某些實施例中，水系統為冷卻水系統。冷卻水系統可為閉環冷卻水系統或開環冷卻水系統。

【0106】 在一些實施例中，含水系統可包括殺生物劑。在一些實施例中，含水系統可為氯化的、溴化的或碘化的。在一些實施例中，含水系統可為氯化的。所揭示之組合物及方法的一個優點是式（I）及（II）的化合物通常在氧化鹵素存在下為金屬表面提供腐蝕保護。在某些實施例中，將式（I）或（II）化合物添加至與金屬表面接觸的含水系統中，且在任何氧化性鹵素化合物存在下為金屬表面提供腐蝕保護。在某些實施例中，式（I）或（II）的化合物在氧化性鹵素化合物存在下抑制金屬腐蝕，所述氧化性鹵素化合物包括但不限於次氯酸鹽漂白劑、氯、溴、次氯酸鹽、次溴酸鹽、二氧化氯、碘/次碘酸、

次溴酸、鹵化乙內醯脲、次氯酸或次溴酸的穩定形式，或其組合。儘管不希望受任何特定理論的束縛，但假定式（I）及（II）化合物的相對大量的雜原子提供較多數量的與金屬表面及金屬離子結合的位點，此可與許多現有的腐蝕抑制劑相比，提供增強的腐蝕抑制。此外，假定式（I）及（II）的化合物形成穩定的膜，因為此等化合物可與金屬形成1,2-螯合錯合物。

【0107】 當本發明的化合物與溴化合物在含水系統中組合時，觀察到腐蝕速率意外降低。眾所周知，氧化鹵素會增加銅及銅合金的腐蝕。因此，當與本發明的苯并咪唑一起添加氧化鹵素或氧化鹵素前驅物時，令人驚訝的發現腐蝕速率降低。不受任何特定理論的束縛，咸信溶液中的氧化性鹵素與苯并咪唑環反應以產生具有令人驚訝的抗腐蝕特性的鹵化苯并咪唑。

【0108】 在某些實施例中，式（I）或（II）的化合物在添加至包括含非鹵素的氧化性殺生物劑的含水系統時抑制金屬腐蝕，所述含有非鹵素的氧化性殺生物劑包括但不限於過氧化物（例如過氧化氫）、臭氧、過硫酸鹽、高錳酸鹽及過氧乙酸。

【0109】 本發明之方法及組合物可為任何金屬或金屬合金提供腐蝕保護，包括但不限於銅、鐵、銀、鋼（例如鍍鋅鋼）、鋅合金及鋁。在某些實施例中，可將本文揭示之組合物添加至與包含銅的金屬表面接觸的含水系統中以抑制金屬腐蝕。在某些實施例中，本文揭示之組合物可添加至與包括銅合金之金屬表面接觸之含水系統中以抑制金屬腐蝕。在某些實施例中，銅與式（I）或（II）之化合物中之一或多個雜原子錯合。在某些實施例中，銅與式（I）或（II）之化合物中之一或多個雜原子錯合。銅具有廣泛的應用，包含用作管道設備及工業機械設備中之銅管路及管道。已熟知銅及銅合金於冷卻水及鍋爐水系統中的用途。在一些實施例中，金屬表面可包括銅。

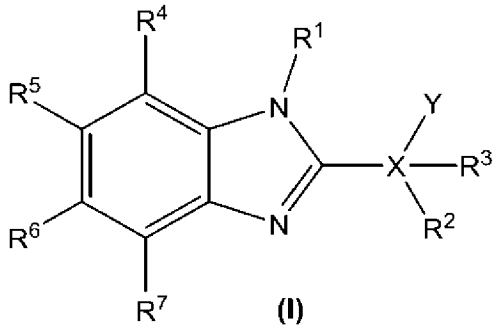
【0110】 本文揭示之組合物及方法可用於保護任何銅合金，包括青銅及

黃銅。青銅通常包括銅及錫，但可包括其他元素，包含鋁、錳、矽、砷及磷。黃銅包括銅及鋅，且通常用於熱水鍋爐系統中之管路中。在某些實施例中，將本文揭示之組合物中之任一者添加至與包括青銅之金屬表面接觸之含水系統中以抑制金屬腐蝕。在某些實施例中，將本文揭示之組合物中之任一者添加至與包括黃銅（例如海軍黃銅）之金屬表面接觸之水系統中以抑制金屬腐蝕。在某些實施例中，將本文揭示之組合物中之任一者添加至與包括銅-鎳合金之金屬表面接觸之含水系統中以抑制金屬腐蝕。

【0111】 在某些實施例中，本文揭示之方法及組合物抑制低碳鋼的腐蝕。在某些實施例中，本文揭示之方法及組合物抑制金屬合金腐蝕，所述金屬合金包含但不限於鍍鋅鋼、不鏽鋼、鑄鐵、鎳及其組合。儘管不希望受任何特定理論束縛，但假定式（I）及（II）之化合物使溶液中之Cu (II)失活，從而防止鋼表面上出現原電池。儘管不希望受任何特定理論的束縛，但亦假定式（I）或（II）的化合物與溶液中的溴或碘反應以產生具有出乎意料的腐蝕抑制特性的鹵基取代之苯并咪唑環。

【0112】 在其他實施例中，在組合物中納入鹵素或將鹵素添加至含水系統中可視情況進行。在視情況存在鹵素之實施例中，式（I）化合物或其鹽可在R^4、R^5、R^6及R^7位置中的至少一者中具有溴或碘基。

【0113】 在某些實施例中，揭示一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法。所述方法可包括將式（I）化合物或其鹽添加至包含金屬表面的含水系統中。



(I)

其中R^1為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

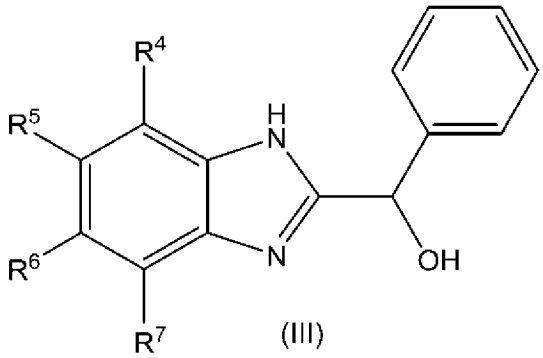
【0114】 X為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

【0115】 Y為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

【0116】 R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基，及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；及

【0117】 R^4、R^5、R^6及R^7各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基，限制條件為R^4、R^5、R^6或R^7中之至少一者為氟、溴或碘。

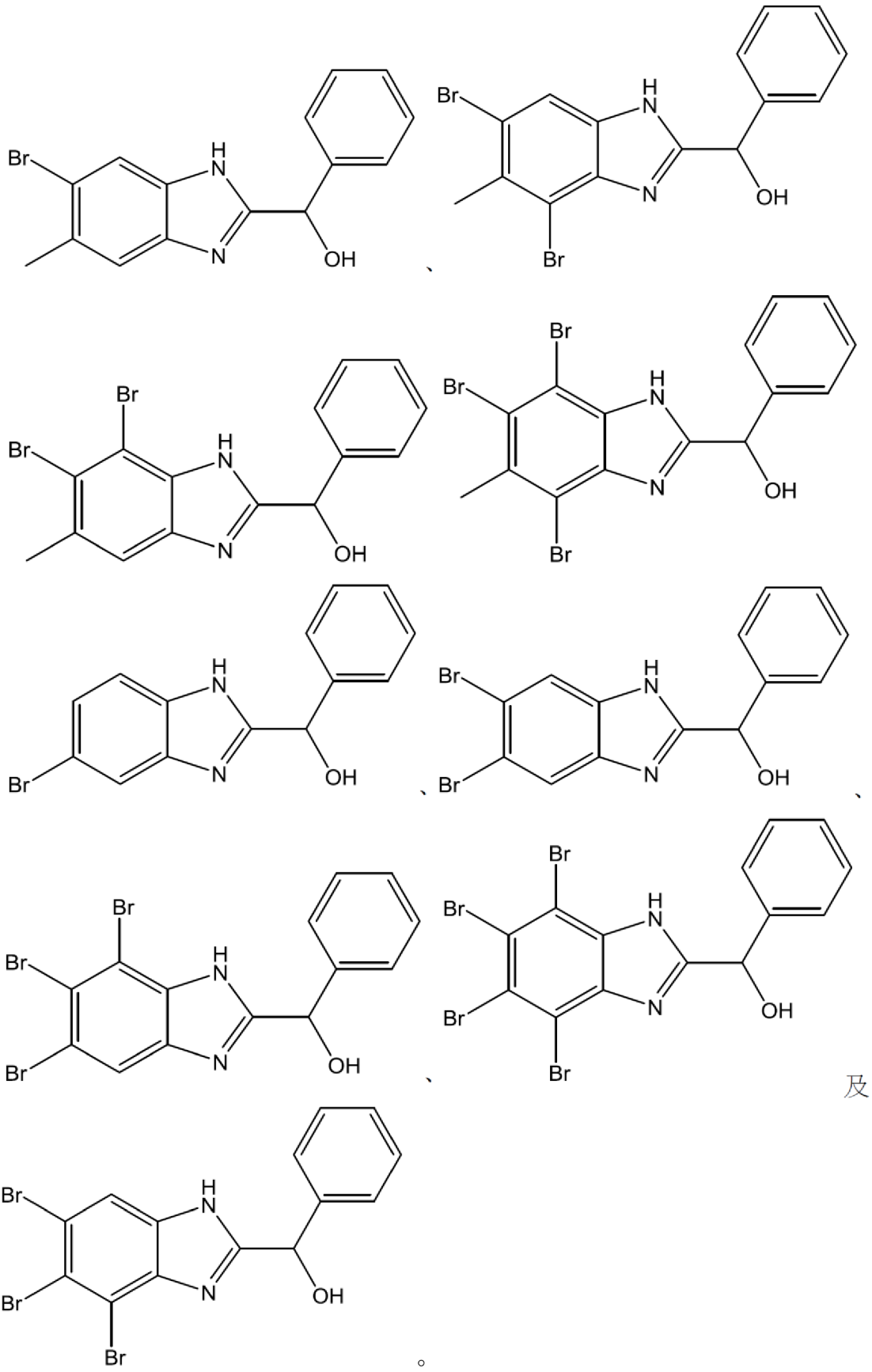
【0118】 在一些實施例中，所述方法可包括添加式（II）或式（III）的化合物或其鹽。



(III)

【0119】 對於式（I）-（III），R^6可為溴。在一些實施例中，R^5及R^6可為溴或碘。在一些實施例中，R^5及R^6可為溴。在一些實施例中，R^4、R^5及R^6可為溴或碘。在一些實施例中，R^5、R^6及R^7可為溴或碘。在一些實施例中，R^4、R^5、R^6及R^7可為溴或碘。

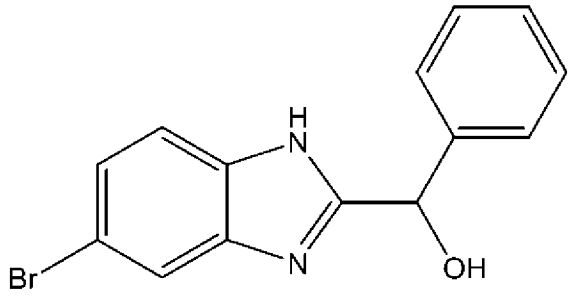
【0120】 在一些實施例中，式（I）-（III）化合物或其鹽選自由以下組成之群組：



及

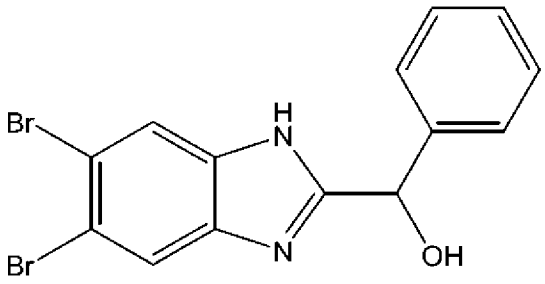
。

【0121】 在一些實施例中，式（I）之化合物或其鹽為



。

【0122】 在一些實施例中，式（I）之化合物或其鹽為



。

【0123】 在一些實施例中，組合物中式（I）或式（II）之化合物或其鹽之濃度可在約1 wt%至約50 wt%、約5 wt%至約50 wt%、約10 wt%至約50 wt%、約15 wt%至約50 wt%、約20 wt%至約50 wt%、約20 wt%至約45 wt%、約25 wt%至約45 wt%或約25 wt%至約40 wt%範圍內。在一些實施例中，組合物可包含水。

【0124】 在一些實施例中，式（I）及（II）之化合物藉由任何適合的方法與金屬表面接觸。在某些實施例中，包括式（I）或（II）之化合物之溶液藉由浸漬、噴塗或其他塗佈技術與金屬表面接觸。在某些實施例中，包括鹵素及式（I）或（II）之化合物之溶液藉由浸漬、噴塗或其他塗佈技術與金屬表面接觸。在某些實施例中，包括式（I）或（II）之化合物之溶液藉由任何習知方法引入至含水系統之水中且週期性地或連續地饋入含水系統中。

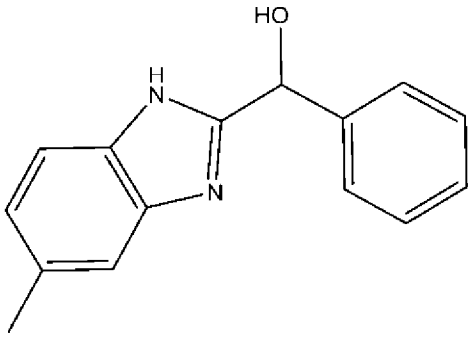
【0125】 在一些實施例中，本文所揭示之組合物可包含螢光有機化合物。在某些實施例中，螢光有機化合物可選自若丹明（Rhodamine）或其衍生物、吖啶染料、螢光素或其衍生物及其組合。在某些實施例中，本文所揭示之

組合物可包含螢光標記之聚合物。

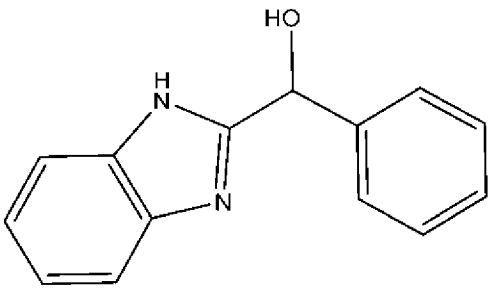
【0126】 熟習此項技術者應瞭解，式（I）或（II）之化合物可單獨或與其他腐蝕抑制劑或處理化學物質組合添加至含水系統中。多種腐蝕抑制劑可以組合之腐蝕抑制劑調配物給藥，或各腐蝕抑制劑可個別添加，包含兩種或多於兩種式（I）或式（II）之化合物。此外，式（I）或（II）之化合物可與多種額外腐蝕抑制劑組合添加至含水系統中，所述額外腐蝕抑制劑包含但不限於三唑、苯并三唑（例如苯并三唑或甲苯基三唑）、苯并咪唑、正磷酸酯、聚磷酸酯、膦酸酯、鉬酸酯、矽酸酯、肟及亞硝酸酯。式（I）及（II）之化合物亦可與多種額外添加劑組合添加至含水系統中，所述額外添加劑諸如處理聚合物、抗微生物劑、防垢劑、著色劑、填充劑、緩衝劑、界面活性劑、黏度改質劑、螯合劑、分散劑、除臭劑、掩蔽劑、去氧劑及指示劑染料。

【0127】 本文揭示之方法及組合物可用於抑制具有任何pH的含水系統中金屬的腐蝕。在某些較佳的實施例中，將式（I）或（II）的化合物添加至pH為約6至約12的含水系統中。因此，在某些較佳的實施例中，將式（I）或（II）的化合物添加至pH為約6至約12，約6至約11，約6至約10，約6至約9，約6至約8，約7至約12，約8至約12，約9至約12，約7至約10，或約8至約10的含水系統中。

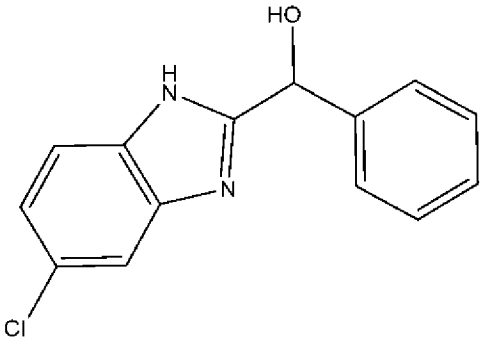
表1



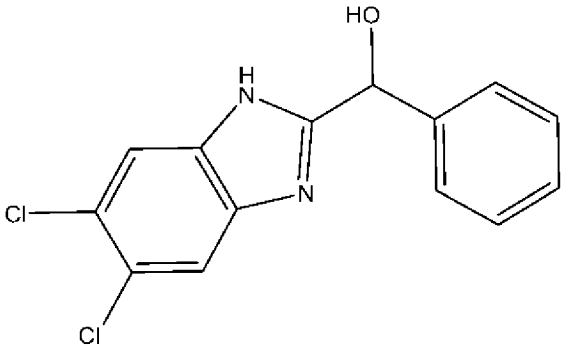
化合物 1



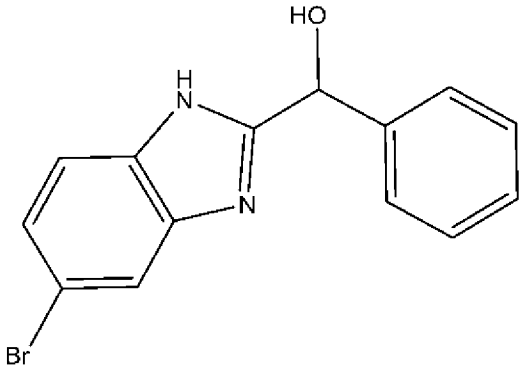
化合物 2



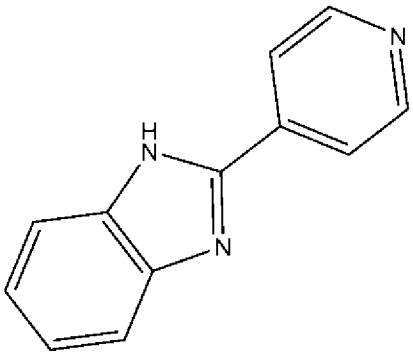
化合物 3



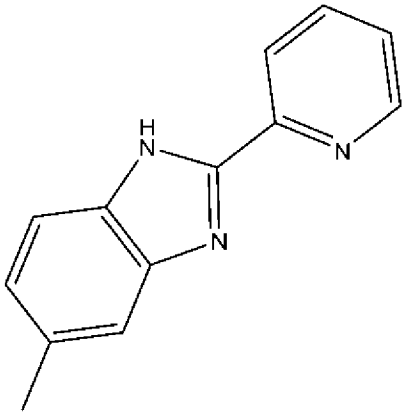
化合物 4



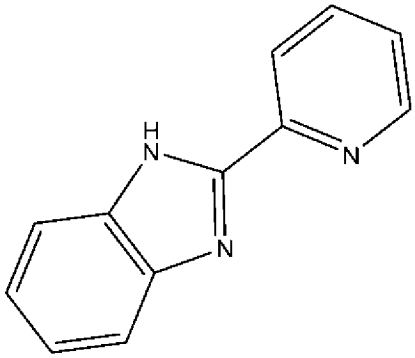
化合物 5



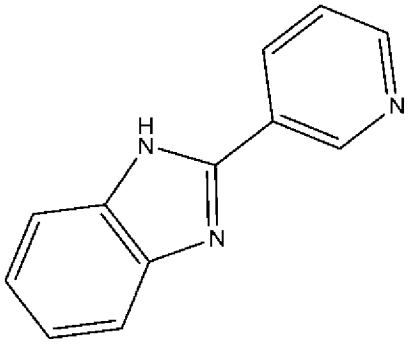
化合物 6



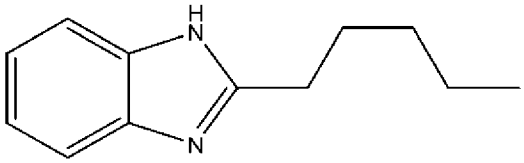
化合物 7



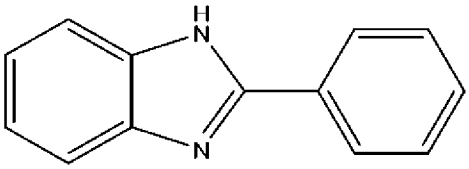
化合物 8



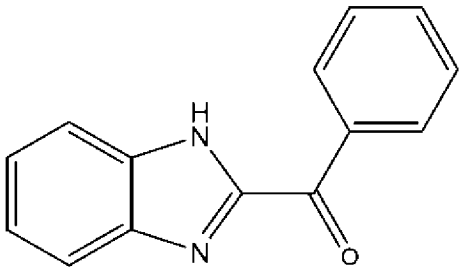
化合物 9



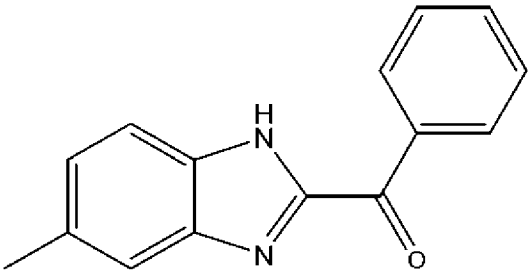
化合物 10



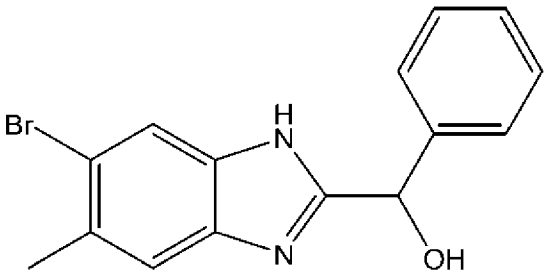
化合物 11



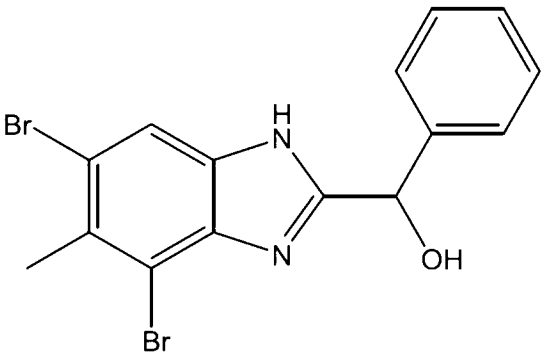
化合物 12



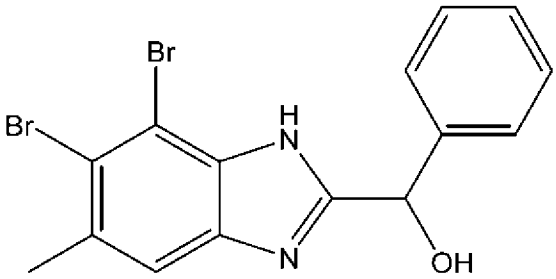
化合物 13



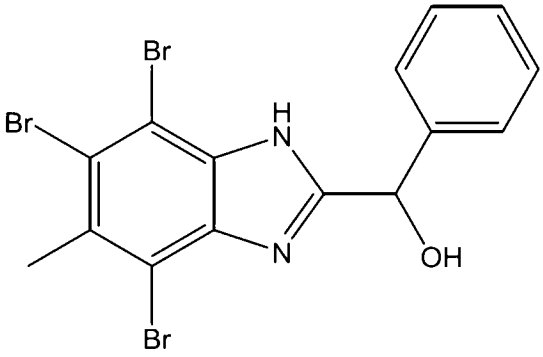
化合物 14

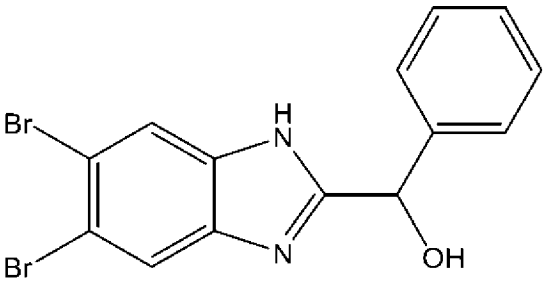


化合物 15

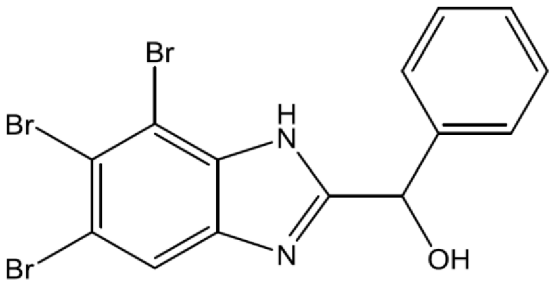


化合物 16

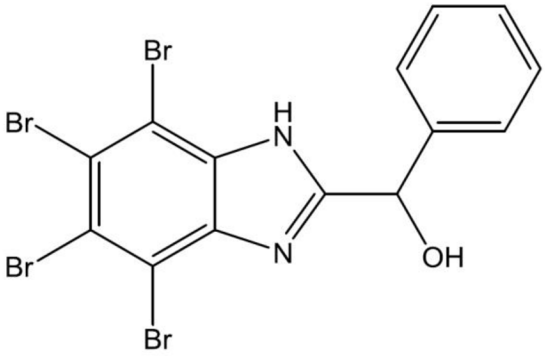




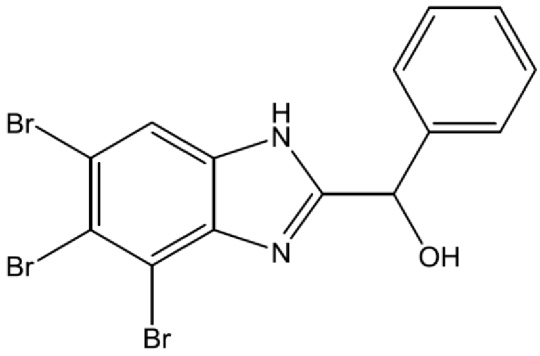
化合物 17



化合物 18



化合物 19



化合物 20

化合物 21

實施例

【0128】 實施例1

【0129】 使用典型的Greene Cell研究進行實驗室腐蝕試驗，以比較不同抑制劑的腐蝕抑制性能。使用Gamry系統（參考文獻600）來偵測電化學信號且基於線性極化電阻量測銅及黃銅試樣的腐蝕速率。參照電極（RE）是Ag/AgCl，且對電極（CE）是石墨電極。工作電極（WE）是 5 cm^2 個銅及黃銅圓柱試樣。用PINE旋轉器旋轉圓筒試樣，模擬冷卻系統中金屬表面上的流動。旋轉電極速度為600 rpm。用氧化還原電位（ORP）探針控制游離氯的劑量，以使游離氯保持在+/- 0.15ppm之內。藉由二氧化碳注入將pH控制在目標+/- 0.2內。用Lauda加熱器控制水溫。每次測試持續48小時。在試驗結束時計算出24至48小時的平均腐蝕速率。

【0130】 試驗水含有約500 ppm的$CaCO_3$、約100 ppm的Cl及SO_4，及約6 ppm的PO_4。溫度約為120℉ ，pH約為7.9。測試各種濃度的腐蝕抑制劑及鹵素。

化合物BMDZ係指表1中的化合物2，其為(1H-苯并[d]咪唑-2-基）(苯基)甲醇。

【0131】 游離殘餘氧化物（FRO）表示為重量/體積單位。FRO的單位代表所述氯量的氧化當量。在溴或碘的情況下，產生給定FRO的物質的實際重量將高於產生所述FRO的氯的重量。當溴添加至水中時，任何溴離子與氯完全反應形成$HOBr/OBr^-$。

【0132】 皮克林（U.S.5,411,677）描述一種藉由組合苯并三唑及鹵離子來防止酸性介質中銅腐蝕的組合物及方法。此環境中的腐蝕過程與本申請的方法顯著不同，因為在本申請中，溶液處於中性至弱鹼性pH，且含有殘留的氧化鹵素。表2顯示用BMDZ及鹵化物離子處理的水中銅及黃銅的腐蝕速率。使用前述程序的此實施例在相關條件下對BMDZ與鹵離子的組合幾乎未顯示優勢。氧化氯降低唑類銅腐蝕抑制劑的性能。表2中之資料表明，本申請之苯并咪唑的性能儘管比其他腐蝕抑制劑更能抵抗此效果，但苯并咪唑仍受到氧化性氯殘餘物的存在的負面影響。

表 2

在無氧化劑之情況下抑制劑及溴（及碘）離子的腐蝕速率			
情境	腐蝕速率（mpy）	存在氧化劑	存在鹵離子
2.5 ppm BMDZ/Cu	0.0015	無氧化劑	有氯化物
2.5 ppm BMDZ/黃銅	0.0022	無氧化劑	有氯化物
2.5 ppm BMDZ/Cu	0.001	無氧化劑	有溴化物
0 ppm BMDZ/Cu	0.002	無氧化劑	有溴化物
0 ppm BMDZ/Cu	0.0016	無氧化劑	有氯化物
0 ppm BMDZ/黃銅	0.0022	無氧化劑	有氯化物

【0133】 圖1顯示在黃銅及銅上存在氯殘餘物時各種抑制劑的腐蝕速率的比較。BZT是苯并三唑，TT是甲苯基三唑，且新抑制劑是BMDZ。在約0.5ppm游離氯存在下，pH約為7.9。抑制劑約2 ppm。

【0134】 表3顯示在氧化劑及鹵離子存在下水中銅及黃銅的腐蝕速率。當氧化氯存在於水中時，腐蝕速率顯著增加。

表 3

氧化劑（氧化鹵素）存在下的腐蝕速率			
情境	腐蝕速率（mpy）	存在氧化劑	存在鹵離子

無抑制劑/銅	0.55	0.5ppm 游離氯	有氯化物
無抑制劑/黃銅	0.88	0.5ppm 游離氯	有氯化物
無抑制劑/銅	0.0016	0 ppm 游離氯	有氯化物
無抑制劑/黃銅	0.0022	0 ppm 游離氯	有氯化物

【0135】 實施例2

【0136】 胡佛及布什（U.S.4,818,413）描述一種藉由工業過程水中溴離子及氧化氯的組合減少銅腐蝕的方法。當溴化物離子及氧化氯在無苯并咪唑腐蝕抑制劑的情況下在工業過程水中組合時，幾乎未提供腐蝕保護。表4顯示在不存在有機雜環抑制劑的情況下幾乎未獲得優點。量測在不存在抑制劑的情況下用氯及溴離子處理的水的腐蝕速率。

表 4

添加不含腐蝕抑制劑之氯及溴殺菌劑導致的銅/黃銅腐蝕速率		
腐蝕抑制劑/金屬	存在 0.6 ppm 游離鹵化殺生物劑時的平均腐蝕速率（mpy）	鹵化殺菌劑
無/黃銅	0.1672	氯化水中的溴離子
無/黃銅	0.2411	氯化水
無/銅	1.2531	氯化水中的溴離子
無/銅	0.9729	氯化水

【0137】 實施例3

【0138】 此實施例說明所揭示之方法及化合物的意外優點。表5顯示當存在本發明的所有元素時黃銅腐蝕速率的顯著降低。在基於溴之殺菌劑中使用腐蝕抑制劑BMDZ，腐蝕速率（CR）降低超過99%，而在不存在溴離子的情況下，BMDZ在氯化水中的腐蝕速率降低91%。在基於溴之殺生物劑存在下，BMDZ的腐蝕速率比存在游離氯的腐蝕速率低一個數量級。此顯示BMDZ在溴存在下出乎意料地有效。

表 5

由添加氯及溴殺生物劑引起的黃銅腐蝕抑制性能		
腐蝕抑制劑	存在 0.6 ppm 游離鹵化殺生物劑時的平均腐蝕速率（mpy）	鹵化殺菌劑
無	0.1672	氯化水中之溴離子
BMDZ 2.5 ppm/黃銅	0.0011	氯化水中的溴離子

BMDZ 2.5 ppm	0.004	氯化水中的碘離子
無	0.2411	氯化水
BMDZ 2.5ppm	0.0355	氯化水

【0139】 表6顯示銅腐蝕速率的顯著降低。觀察到銅的腐蝕速率同樣顯著降低。

表 6

添加氯及溴殺生物劑導致的銅腐蝕抑制性能		
腐蝕抑制劑/金屬	存在 0.6 ppm 游離鹵化殺生物劑時的平均腐蝕速率（mpy）	鹵化殺菌劑
無/銅	1.2531	氯化水中的溴離子
BMDZ 2.5 ppm/Cu	0.0045	氯化水中的溴離子
無/銅	0.9729	氯化水
BMDZ 2.5 ppm/Cu	0.0847	氯化水

【0140】 實施例4

【0141】 此實施例顯示當抑制劑與穩定的溴一起用作氧化鹵素源時的有益效果。在此實施例中使用的穩定劑是胺基磺酸。

表 7

添加氯及溴殺生物劑導致的銅腐蝕抑制性能				
腐蝕抑制劑（5 ppm）	無漂白劑情況下的平均腐蝕速率（mpy）	存在 1 ppm 游離鹵素時的平均腐蝕速率（mpy）	鹵化殺菌劑	添加殺菌劑引起的腐蝕速率變化百分比
ME-BMDZ	0.0021	0.0127	漂白劑	+505
BMDZ	0.0048	0.0335	漂白劑	+598
ME-BMDZ	0.0014	0.001	穩定的溴	-29
BMDZ	0.0042	0.0018	穩定的溴	-57
ME-BMDZ	0.0029	0.0022	穩定的溴及漂白劑*	-24
BMDZ	0.0028	0.0072	穩定的溴及漂白劑*	+157

*溶液中氯與溴的莫耳比為4:1。

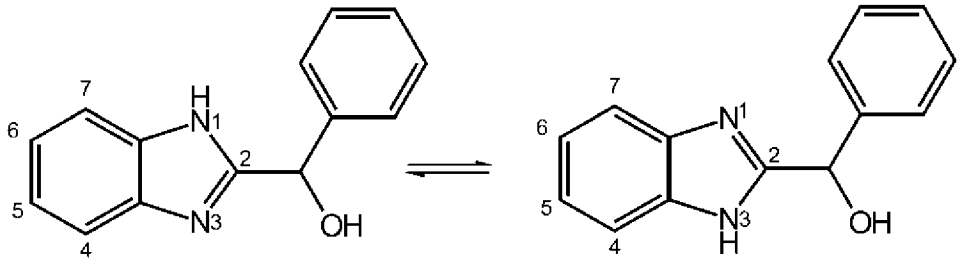
【0142】 實施例5

【0143】 在給定的腐蝕實驗期間原位形成的反應產物藉由高效液相層析（HPLC）測定。藉由HPLC與紫外光電二極體陣列光譜及高分辨率質譜偵測（HPLC-UV-MS）、滯留時間匹配已知標準之HPLC及核磁共振光譜（NMR）的組合來鑑別特定類似物的HPLC峰。

【0144】 獲得原位氯及溴實驗的HPLC-UV曲線，且觀察到母體化合物

（BMDZ）損失後形成的新峰。藉由UV及MS偵測，在氯存在下測得新峰為酮衍生物，且在溴存在下測得新峰為溴化衍生物。高分辨率MS譜圖發現，當暴露於溶液中的溴時，BMDZ是單取代、二取代、三取代及四取代的。合成酮及單鹵化反應產物的標準，且將其HPLC滯留時間與原位產物峰相比較。

【0145】 使用組合的NMR及HPLC研究指出HPLC曲線的鹵化類似物的身分。Me-BMDZ及BMDZ的鹵化實驗在NMR樣品管中以適於產物鑑定的濃度進行。根據質子NMR分析，鑑定出鹵化的位置，且確定主要鹵化產物的相對濃度比。將NMR濃度比與來自相同反應樣品的HPLC峰的UV及MS比率進行比較，以指出主要HPLC峰的化學結構。僅在苯并咪唑芳環上觀察到鹵化。不受任何特定理論的束縛，由於咪唑質子的快速交換，僅在苯并咪唑環上發生鹵化，苯并咪唑位置的4及7位以及5及6位是光譜等效的。NMR資料表明，5及6位比4及7位更適宜鹵化。有利的單鹵化產物將在5位經取代，且有利的二鹵化產物將在5及6位經取代。



【0146】 視Me-BMDZ及BMDZ暴露的鹵化條件而定，可觀察到多個單取代、二取代、三取代及四取代的鹵化產物。藉由HPLC分析實驗室及中試腐蝕實驗匹配NMR研究中HPLC峰指定的溴產物峰與合成單溴標準物的滯留時間。下表8中的HPLC結果顯示用於BMDZ的示例性腐蝕實驗的溴化產物的分佈，其中標記了最豐富的5-Br及5,6-二Br BMDZ。

BMDZ在鹵化條件下的反應產物包括在5位取代的BMDZ：(5-溴-1H-苯并[d]咪唑-2-基)(苯基)甲醇(Br-BMDZ)。其他反應產物包括二取代、三取代及四取代的BMDZ化合物。

表 8

溴化產物的分佈（ppm）						
樣品 ID	BMDZ	Br-BMDZ	二 BR-BMDZ	三 Br-BMDZ	四 Br-BMDZ	總計
BMDZ 對照	3.4	-	-	-	-	3.4
實驗＃1	0.2	1.4	1.0	0.2	0.1	2.9
實驗＃2	0.2	1.6	1.1	0.2	0.1	3.2

【0147】 當BMDZ暴露於氧化氯時，一些氯化BMDZ與其他氧化副產物一起形成。表9顯示由氧化BMDZ形成的副產物的量。

表 9

BMDZ 的氧化副產物，諸如 Cl-BMDZ				
		濃度（ppm）		
樣品 ID	BMDZ	Cl-BMDZ	氧化的副產物	總計
實驗＃3 開始	5.0	<0.1	<0.1	5.0
實驗＃3 結束	4.8	<0.1	0.2	5.0
實驗＃4 開始	5.4	<0.1	<0.1	5.4
實驗＃4 結束	5.1	<0.1	0.2	5.3

【0148】 實施例6

【0149】 在原位腐蝕試驗期間鑑定的產物是非原位合成的。獲得鹵基取代之BMDZ的代表性合成程序：向圓底燒瓶中裝入DL-杏仁酸（0.05莫耳）及4-溴-1,2-二胺基苯（0.05莫耳）及約30 g 5N硫酸。將反應混合物在約100℃下回流8小時。完成後，將最終的熱反應混合物小心地添加至冰冷的10% NH_4OH溶液中。將所得非均相混合物在室溫下再攪拌30分鐘。過濾所形成之沉澱物，且用水洗滌所獲得之固體，獲得褐色固體狀Br-BMDZ，約80%產率。Cl-BMDZ係指表1中的化合物3。

【0150】 使用ChemDraw Professional 15.1版製備及測定化合物結構及化學物質名稱。

【0151】 本文所揭示之任何組合物可包括本文所揭示之化合物/組分中之任一者、由本文所揭示之化合物/組分中之任一者組成或基本上由本文所揭示之化合物/組分中之任一者組成。根據本發明，片語「基本上由……組成（consist essentially of/consists essentially of/consisting essentially of）」及其類似術語將申

請專利範圍之範疇限制為所指定的物質或步驟且彼等物質或步驟並不實質上影響本發明之基礎及新穎特徵。

【0152】 如本文所用，術語「約」係指在由其對應測試量測中得出的標準差產生之誤差內的引用值，且若彼等誤差不能確定，則「約」係指在引用值之10%內。

【0153】 本文中所揭示及主張之所有組合物及方法均可根據本發明製備及執行，無需過多實驗。儘管本發明可以許多不同形式實施，但在本文中詳細描述本發明之特定較佳實施例。本發明為本發明之原理的範例，且不打算使本發明限於所說明之特定實施例。另外，除非明確說明為相反，否則使用術語「一個/種」打算包含「至少一個/種」或「一或多個/種」。舉例而言，「化合物」打算包括「至少一種化合物」或「一或多種化合物」。

【0154】 任何以絕對術語或近似術語給出之範圍打算涵蓋兩者，且本文中所使用之任何定義打算闡明而非限制。儘管闡述本發明之廣泛範疇的數值範圍及參數係近似值，但儘可能精確地報導特定實例中所闡述之數值。然而，任何數值均固有地含有因其對應測試量測值中發現之標準差所必然引起的某些誤差。此外，本文中揭示之所有範圍均應理解為涵蓋其中包括的任何及所有子範圍（包括所有分數及整數值）。

【0155】 此外，本發明涵蓋一些或所有本文所述之各種實施例的任何及所有可能的組合。亦應理解，本文中所描述之目前較佳實施例的各種改變及修改將對熟習此項技術者而言顯而易知。此類改變及修改可在不背離本發明之精神及範疇的情況下且在不減少其預期優勢的情況下進行。因此，預期此類改變及修改由所附申請專利範圍涵蓋。

【符號說明】

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 減少水中金屬腐蝕的製程及方法

【英文發明名稱】 PROCESS AND METHOD FOR REDUCING METAL CORROSION IN WATER

【中文】

本發明係關於使用苯并咪唑減少腐蝕之組合物及方法。所述方法可包括將苯并咪唑及鹵素添加至與金屬表面接觸之含水系統中。鹵素可為溴、碘或其任何組合。在一些情況下，視苯并咪唑環上之取代基而定，可視情況添加鹵素。亦揭示包含苯并咪唑、視苯并咪唑環上之取代基而定視情況存在之鹵素及視情況存在之鹵素穩定劑的組合物。

【英文】

This disclosure relates to compositions and methods of reducing corrosion using benzimidazoles. The method may include adding a benzimidazole and a halogen to an aqueous system that is in contact with a metal surface. The halogen may be bromine, iodine, or any combination thereof. In some cases, adding the halogen may be optional depending on the substituents on the benzimidazole ring. Compositions are also disclosed that include a benzimidazole, optionally a halogen depending on the substituents on the benzimidazole ring, and optionally a halogen stabilizer.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

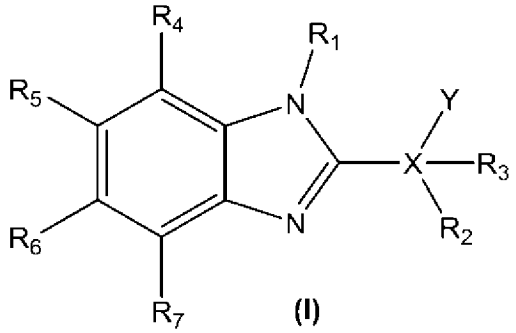
【發明申請專利範圍】

【第1項】一種減少含水系統中金屬表面腐蝕的方法，包括：

將苯并咪唑加入包括金屬表面的含水系統中；以及

將選自溴、碘及其任何組合之鹵素加入所述含水系統中。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述苯并咪唑為式（I）化合物或其鹽，



(I)

其中

R^1為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基，或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

X為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

Y為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

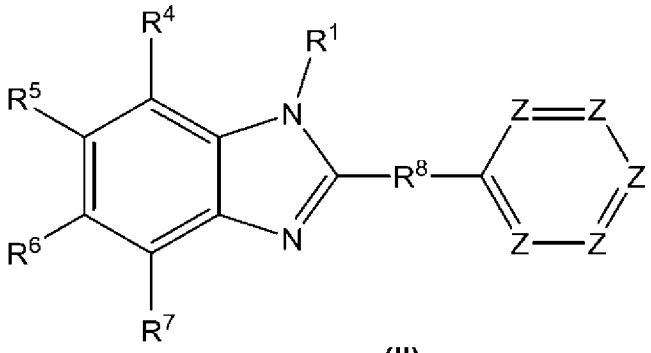
R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，以及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；以及

R^4、R^5、R^6及R^7各自獨立地選自由以下組成之群：氫、鹵基、胺基、氰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、羥基、硫醇、羰基、硝基、磷醯基、

膦醯基、磺醯基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基以及經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，

限制條件為R^4、R^5、R^6及R^7中的至少一者是氫。

【第3項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述苯并咪唑是式（II）化合物或其鹽，



(II)

其中

R^1為氫、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基或經取代或未經取代之C_4-C_6芳基；

R^8為一鍵或CHR^9；

R^9為氫、鹵基、$NR^{10}R^{11}$或OR^{10}；

其中R^{10}及R^{11}各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、經取代或未經取代之C_1-C_{12}烷基及經取代或未經取代之C_4-C_6芳基；以及

Z獨立地為氮、CR^4或N^+R^{10}。

【第4項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述鹵素為溴前驅物、碘前驅物或其任何組合。

【第5項】如申請專利範圍第3項所述之方法，其中Z是CR^4，且R^4是氫。

【第6項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其進一步包括添加鹵素穩定劑，所述鹵素穩定劑是異氰酸酯、乙內醯脲、胺基磺酸、氨、脲、胺或其任何

組合。

【第7項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其進一步包括量測含水系統中金屬表面的腐蝕速率。

【第8項】如申請專利範圍第7項所述之方法，其中所述金屬表面是銅或銅合金。

【第9項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其進一步包括調節式（I）化合物或其鹽之劑量以達到預訂腐蝕速率。

【第10項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其進一步包括調節鹵素之劑量以達到預訂腐蝕速率。

【第11項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中苯并咪唑之劑量在約0.01 ppm至約100 ppm範圍內。

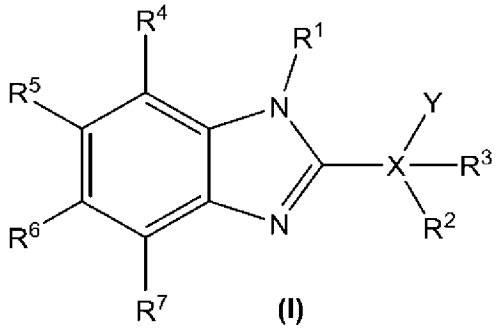
【第12項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述鹵素的劑量在約0.01 ppm至約100 ppm範圍內。

【第13項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述含水系統包含殺生物劑。

【第14項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述含水系統是氯化的、溴化的、碘化的或其任何組合。

【第15項】一種減少含水系統中的金屬表面腐蝕之方法，其包括：

將式（I）化合物或其鹽添加至包含金屬表面之含水系統中，



(I)

其中

R^1為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

X為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

Y為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基以及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；以及

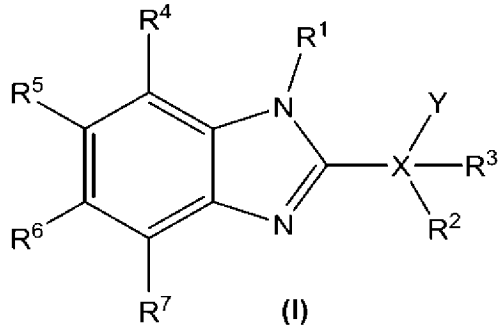
R^4、R^5、R^6及R^7各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基，

限制條件為R^4、R^5、R^6或R^7中的至少一者是氟、溴或碘。

【第16項】一種組合物，其包括：

選自溴、碘及其任何組合之鹵素；以及

式（I）化合物或其鹽，



(I)

其中

R^1為鹵基、氫、氘、羥基、羰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取

代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基或經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基；

X為不存在、CR^2R^3Y或NR^2R^3Y；

Y為羥基、鹵基、側氧基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、硫醇、烷硫基、胺基、氫或胺基烷基；

R^2及R^3各自獨立地選自由以下組成之群組：氫、鹵基、羥基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基、羰基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_3-C_6環烷基以及經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基；以及

R^4、R^5、R^6及R^7各自獨立地選自：氫、鹵基、胺基，胺基烷基、氰基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷氧基、羥基、硫醇、羰基、硝基、磷醯基、膦醯基、磺醯基、經取代或未經取代之C_1-C_{16}烷基、經取代或未經取代之C_4-C_6芳基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}烯基、經取代或未經取代之C_2-C_{16}炔基、經取代或未經取代之C_4-C_6雜芳基以及經取代或未經取代之C_3-C_8環烷基，

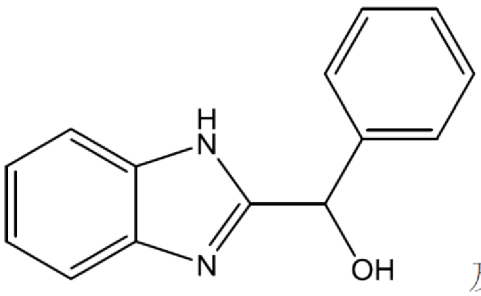
限制條件為R^4、R^5、R^6及R^7中的至少一者是氫。

【第17項】如申請專利範圍第16項所述之組合物，其中X為CR^2R^3Y；Y是羥基；且R^2為經取代或未經取代之C_4-C_6芳基。

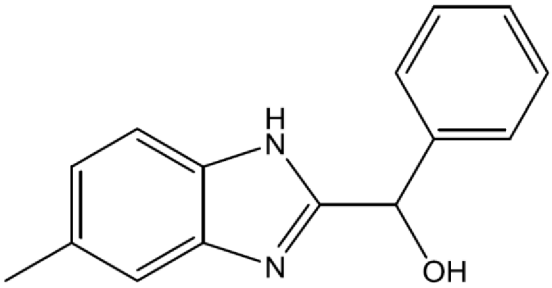
【第18項】一種減少含水系統中金屬表面之腐蝕的方法，其包括添加如申請專利範圍第16項所述之組合物至所述含水系統中。

【第19項】一種如申請專利範圍第16項所述之組合物之用途，其用於減少含水系統中金屬表面之腐蝕。

【第20項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述式（I）化合物或其鹽選自由以下組成之群組：

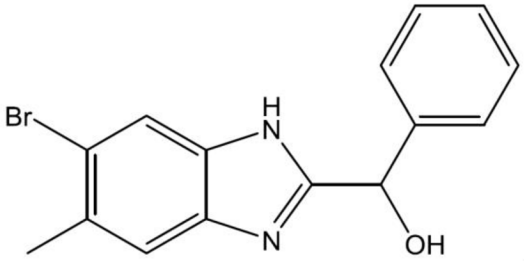


及

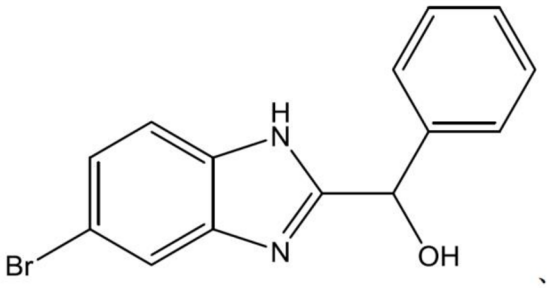


。

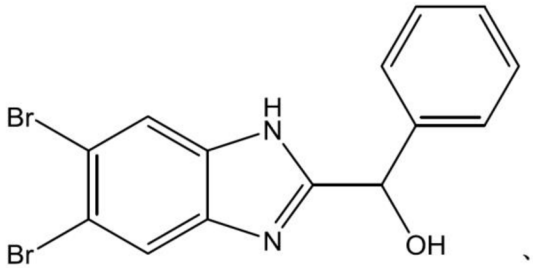
【第21項】如申請專利範圍第15項所述之方法，其中所述式（I）化合物或其鹽選自由以下組成之群組：



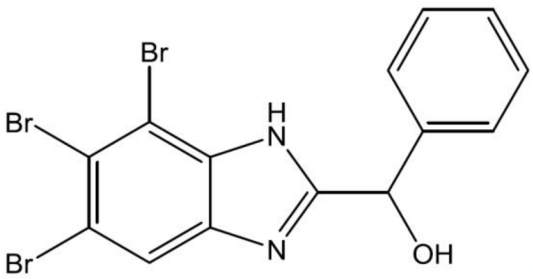
、



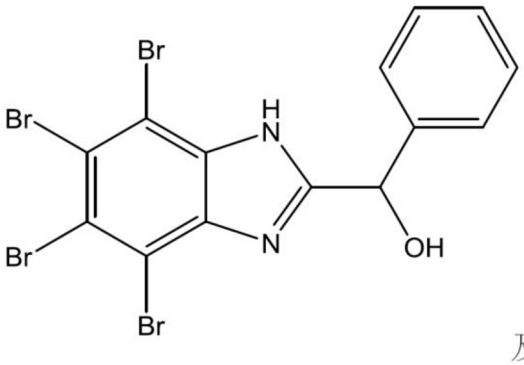
、



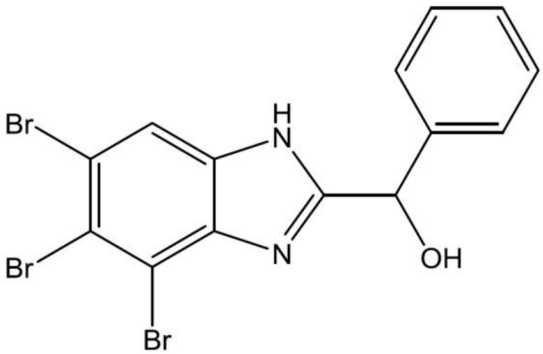
、



、

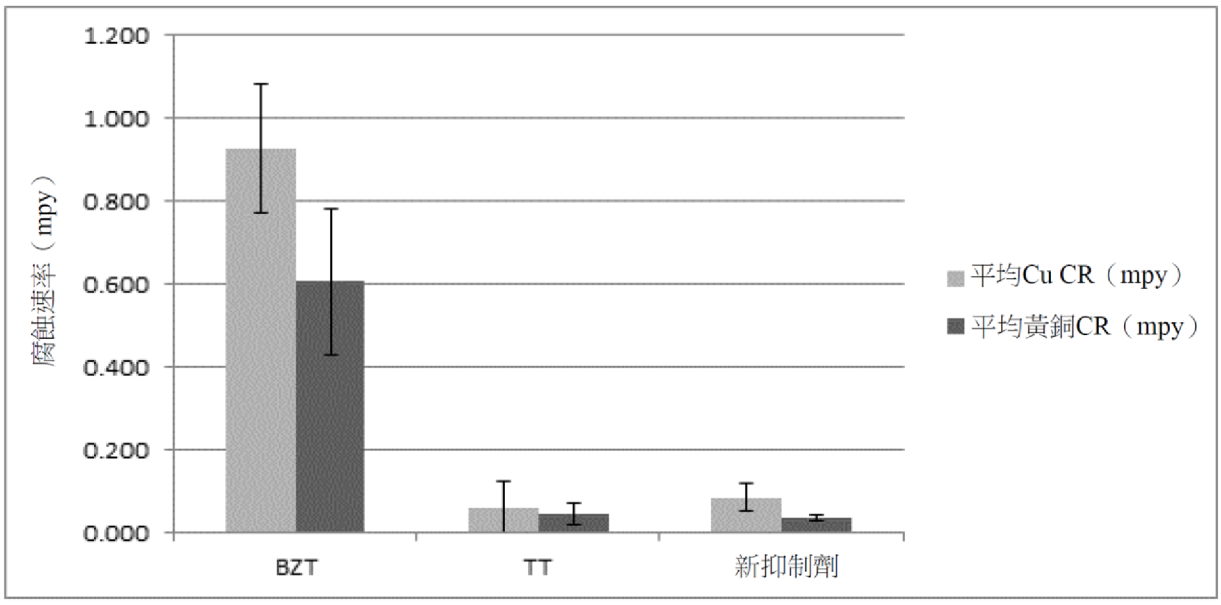


及



。

【發明圖式】


1.200
1.000
0.800
0.600
0.400
0.200
0.000
腐蝕速率（mpy）
BZT
TT
新抑制劑
平均Cu CR（mpy）
平均黃銅CR（mpy）

【圖1】