

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23F 11/16

C23F 11/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510062757.4

[43] 公开日 2005 年 10 月 19 日

[11] 公开号 CN 1683592A

[22] 申请日 2005.3.25

[21] 申请号 200510062757.4

[30] 优先权

[32] 2004. 3. 26 [33] US [31] 60/556851

[32] 2005. 2. 24 [33] US [31] 11/065505

[71] 申请人 国家淀粉及化学投资控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 E·C·瓦德 A·L·小福斯特
M·L·斯坦迪什 I·C·维德纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠 邹雪梅

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 16 页

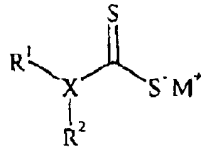
[54] 发明名称 巯基缓蚀剂

[57] 摘要

可供选择的抑制剂，其优于甲苯基三唑，在抑制黄铜腐蚀中提供改善的作用。在相同的条件下，将二硫代氨基甲酸酯化合物以及它们的盐与甲苯基三唑进行比较。在普通的腐蚀测试体系中，使用电化学腐蚀槽和试验性冷却装置，使用各种水条件，进行这些比较测试。测试方法包括电化学研究例如线性极化电阻、开路电势与时间的关系曲线、塔菲尔极化和环状极化。

ISSN 1008-4274

1. 一种用于抑制黄铜腐蚀的化合物，包括式：



5 其中 M^+ 表示碱或碱土金属阳离子，

X是N或S，和

当X是硫时，则 R^2 不存在并且 R^1 是H、 C_1 - C_{12} 烷基、芳基或多芳基、 C_1 - C_{12} 烷芳基、 C_1 - C_{12} 环烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 多烷氧基、羟基或多羟基、 C_1 - C_{12} 烷基羧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基、 C_1 - C_{12} 卤代烷基、卤代芳基、烷氧基芳基、羟基芳基、氨基芳基、羧基芳基、以及上述的组合或上述基团被进一步官能化后的变体，或者

当X是N时，则 R^1 是H、 C_1 - C_{12} 烷基、芳基或多芳基、 C_1 - C_{12} 烷芳基、 C_1 - C_{12} 环烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 多烷氧基、羟基或多羟基、 C_1 - C_{12} 烷基羧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基、 C_1 - C_{12} 卤代烷基、卤代芳基、烷氧基芳基、羟基芳基、氨基芳基、羧基芳基、以及上述的组合或上述基团被进一步官能化后的变体；

以及 R^2 是H、 C_1 - C_{12} 烷基、芳基或多芳基、 C_1 - C_{12} 烷芳基、 C_1 - C_{12} 环烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 多烷氧基、羟基或多羟基、 C_1 - C_{12} 烷基羧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基、 C_1 - C_{12} 卤代烷基、卤代芳基、烷氧基芳基、羟基芳基、氨基芳基、羧基芳基、以及上述的组合或上述基团被进一步官能化后的变体；

其中在同一分子内， R^1 和 R^2 可以是不同的或相同的取代基。

2. 权利要求1的化合物，其中X是N，并且进一步包含多个重复官能化多胺。

3. 权利要求2的化合物，其中官能化多胺包含二硫代氨基甲酸酯基团、 R^1 取代基和 R^2 取代基。

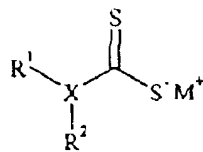
4. 一种水溶液，包含权利要求1化合物的一种或多种盐。

5. 权利要求4的水溶液，其中所述溶液为约10%-约50%活性的。

6. 权利要求4的水溶液，其中所述溶液的pH能够稳定溶液中的一

种或多种盐。

7. 权利要求6的水溶液，其中所述溶液的pH至少约10或更高。
8. 权利要求7的水溶液，其中所述溶液的pH为约11-约13。
9. 权利要求4的水溶液，还包含一种有机共溶剂，用于维持溶液中
- 5 一种或多种盐中的至少一种盐的溶解度。
10. 权利要求9的水溶液，其中所述的有机共溶剂是异丙醇。
11. 权利要求10的有机共溶剂，还包含二乙基羟胺。
12. 一种用于抑制软钢腐蚀的化合物，包括权利要求1的化合物。
13. 权利要求1的化合物用于抑制金属合金的腐蚀。
- 10 14. 权利要求13化合物的用途，其中金属合金选自软钢、镀锌钢、不锈钢、铸铁、镍及其组合。
15. 一种抑制黄铜腐蚀的方法，包括向一种含水体系中加入一种有效量的具有下面结构的组合物



15

其中 M^+ 表示碱或碱土金属阳离子，

X是N或S，和

- 当X是硫时，则 R^2 不存在并且 R^1 是H、 C_1 - C_{12} 烷基、芳基或多芳基、 C_1 - C_{12} 烷芳基、 C_1 - C_{12} 环烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 多烷氧基、羟基
- 20 或多羟基、 C_1 - C_{12} 烷基羧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基、 C_1 - C_{12} 卤代烷基、卤代芳基、烷氧基芳基、羟基芳基、氨基芳基、羧基芳基、以及上述的组合或上述基团被进一步官能化后的变体，或者

- 当X是N时，则 R^1 是H、 C_1 - C_{12} 烷基、芳基或多芳基、 C_1 - C_{12} 烷芳基、 C_1 - C_{12} 环烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 多烷氧基、羟基或多羟基、 C_1 - C_{12}
- 25 烷基羧基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基、 C_1 - C_{12} 卤代烷基、卤代芳基、烷氧基芳基、羟基芳基、氨基芳基、羧基芳基、以及上述的组合或上述基团被进一步官能化后的变体；

以及 R^2 是H、 C_1 - C_{12} 烷基、芳基或多芳基、 C_1 - C_{12} 烷芳基、 C_1 - C_{12} 环烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 多烷氧基、羟基或多羟基、 C_1 - C_{12} 烷基

羧基、C₁-C₁₂烷基氨基、C₁-C₁₂卤代烷基、卤代芳基、烷氧基芳基、羟基芳基、氨基芳基、羧基芳基、以及上述的组合或上述基团被进一步官能化后的变体；

其中在同一分子内，R¹和R²可以是不同的或相同的取代基。

5 16. 权利要求15的方法，还包括向含水体系中加入一种有效量的能够维持组合物溶解度的有机共溶剂。

17. 权利要求16的方法，其中所述的有机共溶剂是异丙醇。

18. 一种处理含水体系的方法，包括：

10 通过UV光谱和/或氧化-还原电位测量检测权利要求1的化合物，
通过UV光谱和/或氧化-还原电位测量测定所述化合物的数量，以
及

基于测定的数量，控制该化合物的投入量。

19. 权利要求18的方法，还包括：

通过UV光谱检测其它的添加剂，

15 基于UV光谱测定那些其它添加剂的数量，以及
基于测定的数量，控制那些其它添加剂的投入量。

20. 权利要求19的方法，其中其它添加剂包含具有芳香族组分的聚合物。

硫基缓蚀剂

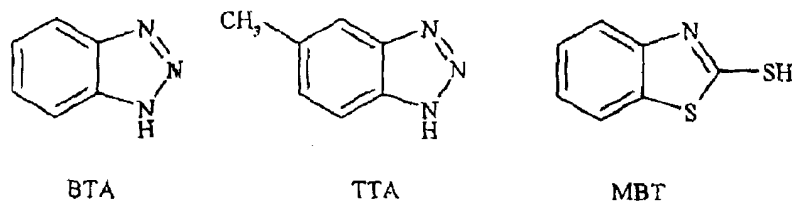
技术领域

5 本发明涉及缓蚀剂。更具体地说，本发明涉及在金属腐蚀抑制中使用的硫基缓蚀剂，特别是在黄铜中。

在大多数水处理配方中，铜缓蚀剂被广泛认为是一种主要组分。这些抑制剂的目的是防止铜合金表面在工业冷却系统中发生腐蚀，尤其是在热交换表面处。这些表面的加速腐蚀以及铜在现有铁金属表面的电沉积可以对冷却系统的结构完整性及运行产生不良影响。因此，
10 铜缓蚀剂在大多数水处理配方中总是一种主要的组分。

背景技术

至少最近三十年以来，苯并三唑('BTA')及其衍生物在工业上是主要的黄铜缓蚀剂。它的衍生物包括甲基苯基三唑('TTA')和2-巯基苯并三唑('MBT')。它们的结构如下所示：
15



到目前为止，在这些当中，最常见的是4-5甲基苯并三唑，或TTA。它已经成为工业标准，并且常常被水处理专家认为是唯一的铜缓蚀剂。典型地，投入到冷却塔中的三唑抑制剂的量为2.0 mg/L-5.0 mg/L。在封闭回路再循环系统中，它们的用量可以高达25-50 mg/L。
20

尽管三唑类抑制剂包括TTA与所有其它竞争者相比，具有优势，但是它们在一些应用中仍有缺陷。例如，测试表明，作为抗微生物剂加入的氯可以穿透甲基苯基三唑薄膜，加速了腐蚀速度。由甲基苯基三唑生成的坚韧的疏水性薄膜很难在水环境中被破坏。然而，由于该薄膜是很薄的，如果发生破裂是极不可原谅的。现已发现，高浓度的氯和溴可以侵蚀和破坏形成的薄膜，造成腐蚀抑制作用的破坏。因此，在
25

这些情况发生时，使用者必须确保还存在剩下的抑制剂以修复这种破坏。

5 BTA和TTA都被认为是使用三唑官能团作为它们与金属的结合位点，在铜表面上形成一保护膜。光谱分析表明，所形成的薄膜是铜(I)和三唑的摩尔比为1:1的络合物。这种络合物被认为可稳定铜(I)，防止铜被进一步氧化，从而防止阳极反应。阴极反应的延迟被认为是由所形成薄膜的疏水性骨架完成的，其抑制了水化的、电子活性物质运输到金属表面。但是，这两种膜的性质是完全不同的。已经发现，由TTA形成的膜在水环境中更难被破坏。TTA分子上的甲基被认为在空间上阻止了所述薄膜的厚度，并且使其更具疏水性。这些性质同时给予了它的更大的抗性。但是，如上所述，TTA薄膜不像BTA发生破坏那样可以原谅。与TTA相比，BTA膜非常厚，由许多层组成。虽然与TTA膜相比，它更容易被穿透，但是它的超级厚度作为一种缓冲层避免了被完全破坏。

15 所述三唑缓释剂的一种最常见的缺陷是它们对氧化性卤化抗微生物剂的降解敏感性。这种降解被认为是同时对所形成的三唑薄膜和溶液中残余的抑制剂产生作用，其潜在地消耗掉所有加入的抗微生物剂。大部分研究已经表明，在卤化抗微生物剂存在下，溶液中的游离三唑易于降解。但是，研究对这种降解的程度存在差异，从严重到轻度以及微不足道不等。卤化抗微生物剂对已经形成的三唑薄膜是否存在影响存在很大的争议。

25 一些研究认为，所述的薄膜根本不会被破坏，仅仅是被氯穿透而已。刚加入氯时，氯浓度在最高处，此时的攻击最强。一旦氯浓度下降，腐蚀速率也回到基准值。与BTA相比，更大疏水性的TTA薄膜要更经得起这种低浓度攻击，需要更高浓度的游离氯引发进攻。现已发现，短时间内小于1.0 ppm的氯就可以进行这种渗透进攻。当没有残余抑制剂存在时，长时间的暴露和在较高浓度下可以破坏该薄膜。薄膜的疏水性似乎不能提供任何额外的帮助，以抵抗这种类型的攻击。相反，现已发现，溴对金属的侵蚀性要小很多，因为它的原子尺寸更大，不能穿透TTA薄膜。

30 为了克服三唑的缺点，大多数水处理专家建议在水中保持剩余量的抑制剂以修复该薄膜的任何损害部分。这已经成为一种通用的做

法，即在大多数常规冷却水处理方案中总保留恒定残余浓度的三唑，在冷却水中约2.5 mg/L有效产物，还建议使用一种抑制剂的间歇进料方案，即在加入任何卤素之前和也在期间加入抑制剂。但是，在水中保留一残余量的最普通原因，不管是不是与卤化抗微生物剂一起，是在薄膜破坏的情况下提供额外水平的安全防卫措施。

最近的测试表明，保留剩余量的抑制剂例如吡咯可能比先前所建议的更为关键。这些测试发现，令人吃惊地是，即使当不存在氧化抗微生物剂时，BTA和TTA薄膜都是脆弱的，当没有残余抑制剂存在时，它们都立即破裂。为了使三唑起到防腐作用，在冷却水中必须保留剩余量的三唑是关键。没有残余的抑制剂，所述薄膜很难提供持久的防腐作用。这些发现表明，吡咯防腐的成功仅仅取决于水中的游离抑制剂立即修复破坏的薄膜，而不是形成一种坚韧的疏水性薄膜。但是，仍然有改善的空间。

在最近几年中，人们为开发可行的TTA替代物进行了各种尝试。这些化合物主要由具有更大疏水性骨架的三唑衍生物组成，其对卤化抗微生物剂降解具有更好的抗性。这些过去的研究集中在溶液中残余抑制剂的降解，很少涉及薄膜本身的敏感性。

因此，需要另一种黄铜缓蚀剂，其克服三唑的薄膜敏感性，特别是就氯而言的。此外，需要另一种黄铜缓蚀剂，其提供抗抗微生物剂降解的改善性能。

发明内容

本发明提供可供选择的抑制剂，本发明的抑制剂在许多方面提供了优于甲苯基三唑改善。特别地，本发明涉及与金属特别是铜有关的硫基缓蚀剂，其足以形成一种防护屏障或薄膜。此外，在溶液中没有任何抑制剂存在的情况下，本发明的抑制剂能够在较长的时间内保持防腐，例如几个星期。这样的抑制剂的例子包括二硫代氨基甲酸和它们的盐。

优于市场上可买到的抑制剂例如三唑类，本发明的缓蚀剂提供改善的薄膜耐久性。与商业上的抑制剂相比，由本发明缓蚀剂形成的薄膜提供优越的耐低浓度卤化性。本发明的抑制剂具有附加好处，因为残余抑制剂的使用变得可有可无了。此外，本发明的抑制剂可以对各

种铜合金提供防腐，并且可以对软钢表面提供额外的保护。

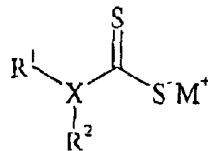
由于它首先与金属的结合位点，本发明的缓蚀剂提供一种与普通的三唑官能团不同的官能团部分或'钩'。此外，现已知道，改变化合物的脂肪族或芳香族取代基对抑制剂薄膜的形成能力具有重要的影响。

- 5 通过对这些取代基“屏”的疏水性和空间性质之间的平衡进行优化，可以提供一种改善的缓蚀剂。

- 一方面，本发明使用在结构上改进的二硫代氨基甲酸盐或这些盐的混合物有效地抑制铜及其合金在水处理工业中遇到的广范围的含水条件下的腐蚀。由于所述酸的内在不稳定性，因此在此用其盐进行说明。但是，应该理解，这些物质在使用时可以以其碱性或酸性的形式存在。

- 与工业标准比较，本发明的硫基缓蚀剂提供至少相等的和持久的防腐。此外，本发明的铜缓蚀剂可以在很宽范围的条件下很容易地进行配制。本发明的铜缓蚀剂可以对水处理配方中存在的普通氧化剂提供抗性。

15 本发明包括具有下面通式的化合物或分子



- 其中M⁺表示碱或碱土金属阳离子例如Na⁺或Ca⁺⁺。X可以是氮('N')或硫('S')。

- 20 如果X是硫(例如，三硫代碳酸酯)，那么R²不存在并且R¹可以是H、C₁-C₁₂烷基、芳基或多芳基、C₁-C₁₂烷芳基、C₁-C₁₂环烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₁-C₁₂多烷氧基、羟基或多羟基、C₁-C₁₂烷基羧基、C₁-C₁₂烷基氨基、C₁-C₁₂卤代烷基、卤代芳基、烷氧基芳基、羟基芳基、氨基芳基、羧基芳基、和组合或上述基团被进一步官能化后的变体。

25 如果X是N(例如，二硫代氨基甲酸酯或二硫代化合物)，那么R¹可以是H、C₁-C₁₂烷基、芳基或多芳基、C₁-C₁₂烷芳基、C₁-C₁₂环烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₁-C₁₂多烷氧基、羟基或多羟基、C₁-C₁₂烷基羧基、C₁-C₁₂烷基氨基、C₁-C₁₂卤代烷基、卤代芳基、烷氧基芳基、羟基芳基、氨基

芳基、羧基芳基、或其组合或上述基团被进一步官能化后的变体；以及 R^2 可以是H、 C_1-C_{12} 烷基、芳基或多芳基、 C_1-C_{12} 烷芳基、 C_1-C_{12} 环烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 多烷氧基、羟基或多羟基、 C_1-C_{12} 烷基羧基、 C_1-C_{12} 烷基氨基、 C_1-C_{12} 卤代烷基、卤代芳基、烷氧基芳基、羟基芳基、氨基芳基、羧基芳基、或其组合或上述基团被进一步官能化后的变体。在同一分子内， R^1 和 R^2 可以是不同的或相同的取代基。

此外，如果X是氮，那么本发明可以包括被称为官能化多胺或官能化聚胺的多个重复单元。官能度将由二硫代氨基甲酸酯基团、如上所定义的 R^1 取代基和 R^2 取代基所组成。

10 一方面，本发明是一种具有一种或多种硫基缓蚀剂的水溶液。另一方面，本发明的硫基缓蚀剂是一种或多种二硫代氨基甲酸酯盐。另一方面，本发明是一种具有一种或多种二硫代氨基甲酸酯盐的水溶液，其中所述溶液中活性物质的含量为约10%-约50%。一方面，本发明是一种具有一种或多种二硫代氨基甲酸酯盐的水溶液，其中所述的溶液具有的pH能够稳定一种或多种二硫代氨基甲酸酯盐。另一方面，为了稳定一种或多种二硫代氨基甲酸酯盐，该溶液的pH至少约10或更高。另一方面，本发明是一种具有一种或多种二硫代氨基甲酸酯盐的水溶液，其中为了稳定一种或多种二硫代氨基甲酸酯盐，该溶液的pH约11-13。另一方面，为了保持溶液中的一种或多种二硫代氨基甲酸酯盐，所述的水溶液进一步包括一种有机共溶剂。另一方面，所述的有机共溶剂是异丙醇。

一方面，为了稳定该产物，所述的有机共溶剂还包括10%的二乙基羟胺。

在另一种实施方案中，本发明的黄铜缓蚀剂还用于抑制软钢腐蚀。软钢被理解为是指碳钢和低合金钢。在一种实施方案中，本发明的黄铜缓蚀剂还用于抑制金属合金腐蚀。这些金属合金包括，例如，镀锌钢、不锈钢、铸铁、镍及其组合。

本发明还涉及一种抑制黄铜腐蚀的方法，其中将有效量的一种或多种上述化合物或分子加入到一种含水体系中例如冷却水塔。例如，含水体系可以投放约0.1 mg/L-约100 mg/L的上述化合物或分子。在一种实施方案中，含水体系可以投放约4.0 mg/L-约5.0 mg/L的一种或多种上述化合物或分子。

在另一种实施方案中，本发明涉及一种抑制黄铜腐蚀的方法，其

中加入有效量的一种或多种上述化合物或分子或将有效量的一种或多种上述化合物或分子直接涂布到金属表面并漂洗，例如将金属浸渍到抑制剂中，将抑制剂喷射或涂刷到金属表面上等等。在这方面，该方法还包括用有效量的一种由一种或多种活性抑制剂和至少一种共溶剂制得的配方或产品涂布金属表面，以保持活性抑制剂的溶解度。

如上所述，为了修改吡咯膜的损害，吡咯需要在含水体系中保持残余的抑制剂。相反，本发明的抑制剂防止腐蚀不需要残余抑制剂的存在。因此，由本发明抑制剂形成的薄膜的耐久性可以使使用者彻底改变处理含水体系的方法。这种方法包括嵌片(Slug)投入本发明的抑制剂到含水体系中，不再需要不断地加入抑制剂以维持在水中的残余水平。这种处理方法能够给终端用户带来一系列优点，包括降低成本、减少监控等等。此外，这种类型的处理方法不能通过吡咯成功地进行，因为吡咯需要加入残余的抑制剂。

由于本发明的上述化合物或分子是强的还原剂，因此本领域熟练技术人员知道，组成可以通过氧化/还原电位(ORP)监测进行检测。当将该组合物加入到所述的体系中时，其引起ORP读数显著下降。此外，至少一种分子的ORP读数与其它分子一样下降，但是在处理前很快回到最初的读数。这表明金属表面和形成的薄膜之间存在分子的相互作用。这种特性提供了一种独特的认识方法，即知道什么时候加入的保护金属表面的抑制剂已经足够，这一点对终端用户来说是很重要的。

此外，至少一种化合物或分子能够在冷却水中通过UV吸收进行检测。有理由相信，这是由于分子中的芳香族基团，其并不是在上述所有的分子中存在。二苄基二硫代氨基甲酸盐是这种化合物的一个例子。但是，上述具有芳香族取代基的任何化合物应该能够通过UV吸收进行检测。

因此，本发明提供一种处理含水体系的方法，其中本发明的至少一种化合物或分子使用UV光谱和/或氧化还原电位测定进行检测、测定和剂量控制。该方法还包括利用UV光谱对其它添加剂进行检测、测定和控制剂量，例如含芳族单体的聚合物。

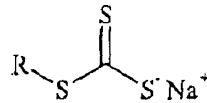
本发明的硫基铜缓蚀剂(CCl_s)包括与普通官能部分结合的脂肪族和芳香族取代基。本发明表明，CCl_s的疏水性取代基的改变对抑制剂成膜能力具有重要的影响。

所测试的硫基CCIs的取代基包括具有二-甲基、二-乙基、二-丙基、二-异丙基、二-丁基、二-异丁基、二-戊基和二-苄基的那些。每种分子的性能与甲苯基三唑进行比较，在相同的条件下，在普通的腐蚀试验体系中，使用电化学腐蚀槽和中间规模的冷却装置(pilot cooling rigs)，使用各种水状况。电化学研究包线性极化电阻(linear polarization resistance)、开路电位与时间的关系曲线、塔菲尔极化(Tafel polarization)和环状极化(cyclic polarization)。

附图说明

- 10 图1说明十六个(16)原子的双层铜原子簇的三种可能的结合位置。
图2说明本发明化合物的三种接近角或构型种类，与图1的双层铜原子簇结合。
- 图3是一种曲线图，说明在控制铜腐蚀中，各种残余抑制剂到达它们最佳性能所需的时间。
- 15 图4是一种塔菲尔图，说明随投入的二-苄基CCI(1-5 ppm)的增加，抑制海军黄铜电极腐蚀反应得到改善。
- 图5是一幅照片，说明在图4的塔菲尔极化过程中，所测试的海军黄铜电极的腐蚀抑制作用得到改善。
- 图6是一幅塔菲尔图，投入5.0 mg/L剂量并且在没有任何残余抑制剂的情况下，比较各种活性抑制剂对铜腐蚀速率抑制的影响。
- 20 图7是一幅环状极化曲线图，比较本发明的二-苄基CCI与具有5.0 mg/L剂量的残余抑制剂的BTA和TTA的作用。
- 图8是一幅环状极化曲线图，比较本发明的二-异丁基CCI与没有残余抑制剂的BTA和TTA的作用。
- 25 图9是一幅曲线图，对本发明的二-苄基CCI和TTA在没有残余抑制剂的情况下以及在低水平次氯酸盐存在下抑制腐蚀的能力进行比较。
- 图10是一幅曲线图，对本发明的二-苄基CCI和TTA在没有残余抑制剂的情况下以及在低水平次氯酸盐存在下随时间的塔菲尔外推腐蚀速率进行比较。
- 30 图11是在绘制图11曲线图中使用的铜电极的两张照片，一种用本发明的二-苄基CCI处理，另一种用TTA处理，表示随时间的腐蚀作用。
- 图12是一幅曲线图，说明在一种用本发明的二-苄基CCI处理的试

以及三硫代碳酸烷基酯例如



在相同的条件下，对这些化合物的性能和TTA的性能进行比较。

- 5 这些比较上的测试在常规腐蚀试验体系中进行，使用电化学腐蚀槽和试验冷却装置，使用各种水状况。试验方法包括电化学研究，例如线性极化电阻、开启电位与时间的关系图、塔费尔和环状极化。

实验程序

10 电化学测试概述-

电化学试验提供一种测定金属腐蚀速率的方法，在任何重量损失可以被检测之前。对于铜，其中腐蚀速率通常小于2.0密耳/年('ampy')，由于长时间才能检测到重量损失，因此电化学试验方法将更具有价值。当评价缓蚀剂时，这种特征可以快速评价抑制剂性能，包括一般

15 腐蚀速率和薄膜耐久性。该测试如下进行：向电解质中的电极施加一个电压并测定产生的电流。当电流除以电极表面积时('Amps/cm²')，它可以容易地转变成一种标准的以mpy表示的腐蚀速率。

在没有外加电势的情况下测定的电极电势称为开路电势('OCP')。施加到电极上的电势程度总是以OCP为中心并且称为超电势，不管它是比OCP低的电势还是比OCP高的电势。当使用的超电势比OCP>50

20 mV时，阴极电流变为很小，电极基本上变为一个阳极。当所使用的超电势比OCP<50 mV时，电极变为一个阴极。独立控制每个半反应的能力可以测定它们产生的外部电流。这种超电势越大，得到所述金属腐蚀的信息越多。小于500 mV的超电势可以提供有关一般腐蚀的信息，

25 而1000 mV-2250 mV的超电势可以提供有关锈斑和/或裂隙腐蚀的信息。

线性极化电阻。线性极化提供一般腐蚀速率的快速评价。因为它们与OCP的超电势在-20 mV至+20 mV的小范围内，该测试法不会损害金属表面。这可以在体系中随时不受限制地监控腐蚀速率。因此，这

30 种方法在腐蚀电池中最常用作筛选法，并且在需要非破坏性测试的长

期试验测试中作为优先考虑的腐蚀监视仪。

5 塔菲尔极化。塔菲尔极化对一般腐蚀提供最详细的信息。通过施加一个比OCP低约250 mV的电势，然后逐渐增加，直到电势比OCP高约250 mV为止，产生阴极和阳极分流。以外加电势对电流密度的log值对电势-电流数据进行绘图。腐蚀速率从塔菲尔图通过外推线进行测定，从阳极和阴极分流变为线性的地方到它们在OCP相交的地方。塔菲尔外推法是一种金属在它的开路电势下的实际腐蚀速率的估算方法。这种腐蚀速率不能直接被测定，因为即使金属可能损失，非极化金属将测量零电流密度。X轴上的点，此时出现这种交叉，给出所述金属的电流密度(I_{corr})。然后，可以将这种电流密度转化成以密耳/年表示的腐蚀速率。

15 除一般腐蚀速率外，通过观察阴极和阳极线的斜率连同全面抑制一起，塔菲尔方法可以提供有关抑制剂的机械性抑制性质，斜率增加表明每超电势剂量的电流密度变化更小。抵制这种变化的能力是抑制剂有效阻止由于环境恶化造成腐蚀的一个指标。全面抑制被定义为在阳极和阴极线中全面转变到更小的电流密度。当电势在Y轴上，电流密度在X轴上进行绘图时，这是指沿X轴向左移动。

20 环状极化。环状极化对抑制性薄膜的性质提供最多的信息。通过施加一个比OCP低约250 mV的电势，然后逐渐增加，直到电势比OCP高约1000 mV为止，或者电流密度到达一个预置数值，产生阴极和阳极分流。此时，电势被反向，并降回至零的电流密度。环状极化曲线的关键点是初级钝化电势(E_{pp})、击穿电势(E_{bd})和再钝化电势(E_{rp})。通过曲线图上这些关键点的定位，可以获得关于薄膜耐久性、可修复性和点腐蚀趋向的详细信息。

25 腐蚀槽测试-

所有的塔菲尔极化和环状极化都在1L腐蚀烧瓶中进行。每个烧瓶中装有电解质检验用水，并浸于50℃的搅拌水浴中。所有测试都使用CDA 110或CDA 122铜工作电极、石墨反电极和Ag/AgCl参比电极。工作电极在浸没到检验用水中之前，将其在丙酮和去离子水中进行清洗，然后不受干扰地放置，直到得到一个稳定的OCP为止(通常30至60分钟)。在这个时候，将有效剂量为5.0 mg/L的抑制剂加入到电解质检验用水中。根据测试的阶段，使用两种不同的试验用水。使用型号263A

的稳压器/稳流器(可以从Princeton Applied Research, Oak Ridge, Tennessee处获得), 进行电化学测定。

5 初级筛选水(Primary Screening Water). 这种水含有1000 mg/L的NaCl和1000 mg/L的M碱度。该水的pH值是9.5。在未处理的体系中, 所选的水化学提供更高的腐蚀速率, 其反过来提供区分抑制剂的更大范围。

10 简单的冷却塔水. 这种水含有300 mg/L Ca和100 mg/L Mg(这两者都以CaCO₃的形式)、297 mg/L氯化物、475 mg/L M碱度、455 mg/L Na、以及10 mg/L碳酸钙控制聚合物(calcium carbonate control polymer)。该水的pH值控制在8.75-8.85。所有的抑制剂剂量是5.0 mg/L的有效抑制剂。

15 复杂的冷却塔水. 选择的电解质检验用水, 其类似于典型的冷却水条件。这种水含有400 mg/L Ca和160 mg/L Mg(这两者都以CaCO₃的形式)、396 mg/L氯化物、400 mg/L M碱度、400 mg/L硫酸盐(以CaCO₃的形式)、以及383 mg/L Na。加入一种典型的水处理配方, 获得3 mg/L PBTC、10 mg/L碳酸钙控制聚合物、7.5 mg/L正磷酸盐、以及10 mg/L磷酸钙控制聚合物。该水的pH值是8.95-9.05。鼓入空气, 使体系中的水被氧饱和。

试验系统测试-

20 试验系统提供一种更真实的评价抑制剂的体系。每个单元是一个25L的带有热交换槽、腐蚀槽和冷凝器的非蒸发冷却系统。提供给换热器的热流可以通过供应的瓦数进行调节。该体系含有一种处理、硬度和碱度进料连同增加循环浓度的放空性能一起。这种测试所选择的操作参数是0.9 m/秒的流速, 400℃的整体水温, 以及16,000 BTU/ft²/小时的热流。热交换棒条由CDA122和海军黄铜合金构成。这些热交换表面被密切监控, 在整个测试期间都可以看得见全体和局部的腐蚀的迹象。在抑制剂的整个试验性测试期间, 线性极化电阻探针与CDA110铜电极用作估算全面腐蚀速率的方法。对于每一种未处理的溶液, 一旦获得稳定的腐蚀速率, 那么就将抑制剂投入到该体系中。正如腐蚀槽
25 测试情况一样, 根据测试的阶段, 使用两种不同的试验用水。

概念性试验研究-

30 首先在选定的少数试验对象中进行试验性测试, 将它们的性能与

TTA相比较。在测试中所使用的水条件是概念性的检验用水，描述成 *supra*。使用线性极化电阻corrater探针，对每种抑制剂将全面腐蚀速率从约1.0 mpy降低至小于0.2 mpy的能力进行评价。对于最初的2.0 mg/L剂量，TTA、二-乙基CCI和二-丁基CCI能够将腐蚀速率下降至所需的范围。10 mg/L剂量后，二-甲基CCI和二-丙基CCI也能够将腐蚀速率下降至所需的0.2 mpy或更少。这种测试用作初步评价以证实CCI分子的进一步研究是否有必要。

分子模型研究-

为了理解本发明抑制剂性能的机理，使用分子模型。最初的筛选研究表明，由位阻因素贡献的抑制作用是显著的。通过预测抑制剂-表面间相互作用，其中这种相互作用引起铜表面的最佳分子键合，分子模型研究的目的是证实这种理论。所述的研究例如通过考虑结合部位、几何形状和相互作用距离，对本发明抑制剂和普通商品化抑制剂如三唑类的能量最小化键合构型进行比较。然后，将这些构型用于研究抑制剂分子之间当它们接近金属表面时的侧向相互作用。使用最低能量构型和最优覆盖范围，计算每种分子在金属表面上的总吸附能。使用DMol，一种高质量的量子力学计算机程序(可以从Accelrys, San Diego, California处获得)，对这些构型的铜表面结合能进行计算。这些计算使用一个*ab initio*，带有一个双重数字极化(DNP)基集和一种Becke-Perdew(BP)功能的局部密度功能化的(LDF)方法。

模型物质的双族-CCI和三唑-仅在远离它们的结合官能度的疏水性取代基方面不同。基于计算的和试验的结果，可以对铜表面结合和腐蚀抑制的电子和空间性质得出结论。

简单地说，通过考虑结合部位、几何形状和距离，该模型确定每种分子与金属表面的最有利的相互作用。当抑制剂分子接近金属表面时，该模型还考虑抑制剂分子之间的侧向相互作用。该模型研究使用最低能量构型和最优化的覆盖度计算每种分子的总吸附能。对取代形式的BTA变体的总吸附能与本发明的CCIs的总吸附能进行比较。表1提供BTA衍生物和CCIs的总吸附能的概述

30

表1. 缓蚀剂的总吸附能

在最佳化的覆盖度 抑制剂分子	取代基	总吸附能 (kJ/mole)
苯并三唑衍生物 (0.33 mL)	-H(BTA)	-78.0
	-CH ₃ (TTA)	-83.7
	-CH ₂ CH ₃	-76.0
	-C(CH ₃) ₂	-72.0
	-C(CH ₃) ₂	-10.0
CCI衍生物 (0.25 mL)	-CH ₃	-225.0
	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-154.0

一系列研究模仿所选择的抑制剂接近十六原子的双层铜原子簇。

- 5 选择铜上的三种可能的结合部位：1)在上层铜原子上，2)在下层铜原子上，以及3)在铜间隙位置上，这三种部位已在图1中说明。

对于抑制剂，还选择三种接近角，或构型种类：Flat其中分子的平面与铜表面平行；Up其中分子与初始结合功能度下指的铜表面垂直；以及S其中分子与仅仅一个结合官能度向表面下指的铜表面垂直。相对于铜表面的接近角在图2中说明。BTA和TTA的UP-2构型是指带有两个氮原子的头朝下的垂直方向，如图3所示。

15 在每种分子构型内，由于非结合取代基的歪斜和扭曲，可能有许多改变。但是，模型建立程序能够确定接近的三种类型中的每一种内的最低能量构型，并且预测与铜表面的相互作用方向。表2总结了四种分子的模型研究结果。

表2. 缓蚀剂的最低能量构型和结合能

抑制剂分子	构型种类	与铜表面的方向	结合能 (kcal/mole)
BTA	FLAT	在许多位置与表面平行	12.7
BTA	UP-2	在上层铜原子上	30.2
TTA	UP-2	在上层铜原子上	~31
二-甲基 CCI	FLAT	在间隙位置上	2.9
二-甲基 CCI	S	在下层铜原子上	15.2
二-甲基 CCI	UP	在上层铜原子上稍微歪斜	18.4
二-丙基 CCI	UP	在上层铜原子上稍微歪斜	~19

分子模型研究表明，通常，在UP构型中，BTA、TTA和新的CCI都表现出适当强的结合能。这种空间定向使得每种分子的结合官能度最好地接近铜表面原子。同时，UP构型指出了这些分子对水的相对疏水性部分。在FLAT构型中，所有分子表现出非常弱的结合能。

最后，远距离的取代对结合能的影响非常小。因此，BTA和TTA表现出非常类似的结合能。对于二-甲基CCI和二-丙基CCI也是如此。

因此，在结构系列内，如果结合的电子学方面是相对同等的，那么性能差异可能是由于位阻效应。例如，已经知道，TTA具有优于BTA的提高了的性能，那是因为通过甲基获得了更大的空间屏蔽作用。对于本发明的抑制剂，疏水基团大小的差异是尤其显著的。

使用最低能量构型和由构型研究确定的最优覆盖度，进行另一种分子模型研究，以评价当抑制剂分子接近金属表面时它们之间的侧向相互作用。然后，基于这种相互作用，计算每种分子在金属表面上的总吸附能。表3总结了BTA、TTA、叔丁基苯并三唑、二-甲基CCI和二-丙基CCI的计算得到的吸附能的结果，以kJ/mole表示。所述数值越负，则吸力越强。

表3. 缓蚀剂的总吸附能(kJ/mole)

BTA	TTA	叔丁基苯并三唑	二-甲基 CCI	二-丙基 CCI
-78	-83.7	-10	-225	-154

从上面的分子模型研究中确定了如下的事实。首先，本发明CCI
5 抑制剂的吸附能要比三唑类抑制剂强很多。这种增加的吸力表明，对于与金属表面的吸附，CCI官能度要比三唑官能度可以提供一种更好的"钩"。其次，优于BTA，TTA吸附强度的轻微改善表明，给电子基团可以提高吸附作用。

第三，由于降低了分子包裹到金属表面上的速度，体积更庞大的
10 取代基削弱了吸附能，这种削弱作用对于二-丙基CCI和叔丁基苯并三唑是非常显著的。由于叔丁基苯并三唑具有更疏水性的骨架，因此叔丁基苯并三唑被广泛认为形成了一种要比TTA更耐久的薄膜。但是，也知道，与TTA或BTA相比，叔丁基苯并三唑需要用更长的时间在金属表面上形成薄膜。看来好像，与薄膜最终防止腐蚀的真实能力相比，
15 对于具有较大取代基的抑制剂计算得到的较弱的吸附可能是薄膜形成所需时间的更好指示剂。

最后，该计算仅仅是说明最初吸附到金属上的位阻。在计算中没有考虑从在形成的薄膜上的更疏水性骨架得到的好处以及从更大取代基上得到的好处。

20 该分子模型研究作为电化学试验的有用的前奏。所述的研究表明，对于分子与金属表面的吸附，CCI官能度要比三唑通过提供一种更好的"钩"使出现一种优于三唑的强烈改进。此外，好像更大的、更疏水性的取代基提供更有效的缓蚀剂，只要这种基团不会变成如此的大，以至于在空间上阻止了薄膜的形成或阻止了抑制剂保持水溶性。
25 通过在疏水性和位阻之间找到合适的平衡，可以改变抑制剂的"屏蔽"，以便可能提供最佳的黄铜缓蚀剂。

抑制剂性能-薄膜耐久性和抗性的演示

带残余抑制剂的塔费尔极化。初期试验在带5.0 mg/L残余抑制剂的
初级筛选水中进行。首先，将工作铜电极放入到腐蚀槽中，用冷却塔
30 基质装满，让其不受干扰地搁置约1小时。在这个时候，将剂量为5.0

mg/L的有效抑制剂加入到所述水中。将电极不受干扰地搁置过夜，让其彻底形成保护膜和使电极稳定。然后，在接下来的一天，将所述电极在现有腐蚀槽中进行极化。然后，将覆有薄膜电的极搁置1小时，在极化完成前使OCP稳定。对于各种疏水性取代基，发现到达最佳抑制剂性能所需的时间存在差异。所得的塔菲尔外推腐蚀速率结果在图3中绘出。

从图3中可以看出，在数小时内，二-甲基CCI到达它的最低腐蚀速率。在第二天，较大的取代基到达它们的最低腐蚀速率。TTA立即提供低的腐蚀速率并且在整个测试期间维持低的腐蚀速率。在第二天，较大取代基的腐蚀速率通常要比较小取代基低十倍，并且可以与TTA的性能恰当地相比。

此外，长期测试表明，这些较大取代基在长时间内维持它们的抑制性质，而较小取代基例如二-甲基CCI和二-乙基CCI开始有分解的迹象。人们相信，这些延长的抑制性质是由于较大的更疏水性的取代基在金属表面上形成一种更具保护性的膜，这种膜对电化学活性物质的渗透更具有抗性。

通过海军黄铜电极的塔菲尔极化评价二-苜基CCI的各种剂量的有效抑制剂。曲线图可以参见图4。随着剂量的增加，阳极曲线(β_a)和阴极曲线(β_c)的抑制显著得到改善，表明阳极和阴极腐蚀反应的阻抗得到大大的改善。图5提供了随剂量增加，这种腐蚀抑制作用明显改善的证据。

当与前面的塔菲尔极化比较时，人们注意到，本发明的抑制剂同时抑制阳极和阴极腐蚀反应。这种抑制作用对所测试的较大取代基更明显。本发明的CCI化合物还增加了阳极线(β_a)的斜率，表明进一步抑制阳极电流。这种增加对二-苜基CCI、二-异丁基CCI和二-戊基CCI来说是最明显的。这些结果还表明，本发明的CCI分子有助于抑制这两个腐蚀反应。总的说来，这些化合物的各种疏水性取代基似乎对阳极反应抑制要比阴极反应抑制具有更大的影响。

没有残余抑制剂的塔菲尔极化。这种方法与具有残余抑制剂的测试相同。在此，在投入到初级筛选水中的5.0 mg/L有效抑制剂存在下过夜，在工作铜电极上形成抑制剂薄膜。第二天，移去电极，用去离子水漂洗，并将其放入到一个单独的腐蚀槽中，该腐蚀槽中装满不带任

何残余抑制剂的初级筛选水。1小时后，完成塔菲尔极化。这种方法可以用于完全评价薄膜，仅在没有任何用于修复的残余抑制剂存在下。

图6表示主要的抑制剂、甲苯基三唑(TTA)和未处理的"空白"溶液的塔菲尔图。该塔菲尔图表明：在三种抑制剂：二-苄基CCI、二-异丁基CCI和二-丙基CCI之间存在一种相似的阳极电流抑制。但是，在阴极曲线之间存在较大的分离，二-异丁基CCI表现出稍微好的阴极反应抑制，其次是二-苄基CCI，最后是二-丙基CCI。阴极反应抑制的差异被认为主要是由于屏蔽取代基的疏水性改变的结果，即薄膜骨架的疏水性更大，在冷却水中薄膜抑制电化学活性物质的渗透和进攻的能力更强。所有三种抑制剂抑制两种反应都要好于TTA，其更加向右方，更接近于空白(无抑制剂)溶液的方向移动。塔菲尔外推法通过如上所述的DMol软件程序进行，并且在图6中进行绘图。以mpy表示的所得腐蚀速率列于表4中。

表4. 从图7中得到的塔菲尔外推腐蚀速率

空白	甲苯基三唑	二-丙基 CCI	二-丁基 CCI	二-苄基 CCI
0.89	0.34	0.02	0.03	0.01

表4表明，没有用于修复损害的残余抑制剂存在的情况下，TTA的性能显著地下降，而本发明的CCI薄膜继续非常好地阻止腐蚀。

带残余抑制剂的环状极化。初期试验在带5.0 mg/L残余抑制剂的初级筛选水中进行。首先，将工作铜电极放入到腐蚀槽中，用冷却塔基质装满，让其不受干扰地搁置约1小时。在这个时候，将剂量为5.0 mg/L的有效抑制剂加入到所述水中。进行评价的抑制剂选自二-苄基CCI、BTA和TTA。将电极不受干扰地搁置过夜，让其彻底形成保护膜和使电极稳定。然后，在第二天，将所述电极在现有腐蚀槽中进行极化。然后，将覆有薄膜的电极搁置1小时，在极化前使OCP稳定。

带有残余抑制剂的所得环状极化曲线图可以参见图7。与未处理的溶液相比，所有抑制剂在电流密度方面表现出更大的抑制，表明更加显著的 E_{bd} 约200 mV。CCI处理电极的环状极化图表明一种可与三唑相比较的薄膜稳定性，该稳定性在某些地方介于BTA和TTA性能之间。

在其钝态区域，与BTA相比，CCI薄膜维持低的阳极电流密度，以及一种与两种三唑可比较的钝态范围(在OCP和击穿电势(E_{bd})之间)。这些结果表明，CCI分子提供拉一种薄膜，其保护作用可与三唑分子相比，当两者都存在修复损害薄膜的残余抑制剂时。然而，当没有残余抑制剂存在时，与三唑薄膜相比，CCI分子的薄膜作为屏障防止腐蚀上明显更优。

5 没有残余抑制剂的环状极化。首先，将工作铜电极放入到腐蚀槽中，用冷却塔基质装满，让其不受干扰地搁置约1小时。在这个时候，将剂量为5.0 mg/L的有效抑制剂加入到所述水中。像上面的塔费尔极化测试一样，将电极不受干扰地搁置过夜，让其彻底形成保护膜和使电极稳定。第二天，从它们现有的腐蚀槽中移去电极，用去离子水漂洗，并将其放入到一个单独的腐蚀槽中，该腐蚀槽中装满不带任何残余抑制剂的冷却塔水基质。然后，将覆有薄膜的电极搁置1小时，在极化前使OCP稳定。

15 带有残余抑制剂的所得环状极化曲线图可以参见图8。对于TTA和BTA曲线，可以看出显著地移向更高的电流密度，同时更显著的 E_{bd} 约200 mV。两种三唑曲线反映出未处理溶液的曲线，表明任何一种薄膜都不能提供任何可测量的腐蚀防护。相反，在整个阳极扫描期间，二-苜基CCI表现出低得多的电流密度，同时其 E_{bd} 没有显著降低。这些发现表明，CCI分子形成一种比三唑更耐久的薄膜，并且可能不需要残余抑制剂继续存在，以防止全面腐蚀和局部腐蚀。

20 试验性试验评价-

没有残余抑制剂和有低水平的次氯酸盐。没有残余抑制剂和有低水平的次氯酸盐先导性试验用简单的冷却塔水进行，使用线性极化电阻腐蚀测量法。进行这些测试，以确定是否薄膜耐久性指标可以转化为更真实的用低水平次氯酸盐处理的试验性系统。在这些测试中，用5 mg/L有效剂量、用16小时，使抑制剂形成保护膜。形成薄膜后，从体系中冲洗掉抑制剂，加入一种0.5 mg/L的游离氯。

30 从两种测试中得到的腐蚀速率相对于测定的游离氯绘于图9中。结果表明，一旦游离氯水平达到约0.1 mg/L，TTA薄膜开始分解，使腐蚀速率达到0.5 mpy。相反，使用本发明化合物制得的二-苜基CCI薄膜在更高水平的游离氯下保持很低的腐蚀速率。直到游离氯浓度达到0.2-0.3

mg/L, 二-苄基CCI薄膜的腐蚀速率才开始明显增加。即使在这个时候, 增长速度要比TTA薄膜慢很多。通常直到游离氯浓度达到0.4 mg/L以上, 才会使腐蚀速度达到约0.2 mpy的无法接受的水平。

一旦游离氯水平超过0.5 mg/L, 停止加入次氯酸盐, 使游离氯水平降低至小于0.1 mg/L。这样的目的是确定腐蚀速率是否会回到加入次氯酸盐前的水平, 其将表明保护膜的保护无损。在小于0.1 mg/L游离氯的情况下, TTA薄膜继续保持无法接受的0.4 mpy的腐蚀速率。这表明薄膜有可能分解, 而不是渗透侵蚀。小于0.1 mg/L游离氯的情况下, CCI薄膜的腐蚀速率下降到0.1 mpy, 表明使用本发明CCI组合物生成的薄膜保持更完整。

这些结果表明, 在连续氯进料的体系中, 通常其游离氯的水平约0.2 mg/L, 本发明的CCI分子可以提供更强的防腐。为了进一步研究这种可能性, 在不带残余抑制剂并且游离氯浓度为0.2-0.4 mg/L的初级筛选水中, 通过塔费尔极化对TTA薄膜和二-丙基CCI薄膜进行评价。这些结果证明是更明显的, 表明与本发明的二-丙基CCI相比, 由TTA形成的薄膜对破坏更敏感。

图 10 描述了所得腐蚀速率随时间的变化, 其通过塔费尔外推法测定。从外推法可以看出, 本发明的所有 CCI 抑制剂要比 TTA 约好 10 倍。外推法说明, TTA 本身不能维持一种防护屏障, 它必须依靠它的残余抑制剂以修复损害的薄膜。相反, 本发明的 CCI 抑制剂提供的薄膜在没有额外残余抑制剂下可以保持防腐。图 11 进一步证实了这一点。图 11 表示测试后的电极的照片。如图 11 所示, 在 TTA 覆膜电极上出现严重的局部腐蚀, 而二-丙基 CCI 覆膜电极保持完好。

在没有保留残余抑制剂的情况下通过嵌片投入(Slug dosing)的试验性测试。 进行评价以确定在较长的时间内, 在次氯酸盐浓度连续保持0.2-0.3 mg/L下, 所述薄膜是否可以防止侵蚀。在没有残余抑制剂存在的冷却水中, 对二-苄基CCI薄膜和TTA薄膜评价四个星期。为了进行比较, 还对未处理的体系进行评价。将铜合金CDA-122棒条和海军黄铜CDA-443换热管加入到先试验性系统中, 在整个持续测试期间进行肉眼观察。带有铜合金CDA-110电极的LPR探针用来连续监测全面腐蚀速率。

所有测试在带有最初嵌片剂量5.0 mg/L残余抑制剂的复杂冷却水

中进行。然后，将所述体系进行冲洗，以除去残余抑制剂。为了使水变得对薄膜更具有侵蚀性，在测试的第十二天开始加入0.20 mg/L游离氯。在整个测试期间的游离氯浓度图如图12所示。在四天内，将游离氯浓度达到约0.15 mg/L，然后缓慢地增加，到试验结束的时候达到0.20 mg/L。直到加入游离氯开始后，LPR探针才能检测到腐蚀速率。在这时候，未处理的体系和TTA处理的体系的腐蚀速率都开始增加。在整个测试期间的这些速率可参见图13。图13表明，与未处理的体系相比，TTA处理的体系更快地达到0.30 mpy的更高腐蚀速率。二-苄基CCI处理的体系在整个测试期间保持低的腐蚀速率，腐蚀速率从没有超过0.10 mpy。由于可溶性铜浓度，腐蚀速率的差异进一步被冷却水的ICP分析所证实。这些浓度可以如图14所示。如图14所示，二-苄基CCI处理的体系在整个测试期间保持较低的可溶性铜浓度，表明它更加阻止铜腐蚀反应导致冷却水中更少的可溶性铜。

在整个测试期间由换热管得到的目视观察要比测定的腐蚀速率更显著。一旦游离氯浓度达到0.10 mg/L，未处理的体系和TTA处理的体系在海军黄铜和CDA-122换热器中开始显示出可见征兆的腐蚀。这些腐蚀迹象开始时为在金属表面出现多斑点的变色，逐渐变为分布更广泛，产生一种完成变色的金属表面，从最初的铜金属表面变成完全灰的表面。测试后，拍摄三个换热管的照片，照片如图5所示。二-苄基CCI处理的体系在金属表面没有形成任何腐蚀沉积或变色。这些换热器看上去和它们安装到体系中的时候一样。

防止软钢腐蚀的性能。对于用二-苄基CCI和二-丙基CCI处理的两个试验性系统以及一个未处理的试验性系统，使用C1010电极重复上述测试，以监测软钢的全面腐蚀速率(碳钢和低合金钢)。图16所示的结果表明，本发明的CCI分子对软钢同样提供一定的保护。图16说明两种CCI分子都能够保持约3.1 mpy的低得多的腐蚀速率，而未处理溶液的腐蚀速率在11.0 mpy以上。这种性能表明，本发明的CCI分子在冷却系统内对软钢表面提供进一步的保护，当用抑制剂处理铜合金表面时提供额外的好处。

防止铸铁腐蚀的性能。对于用二-苄基CCI和二-丙基CCI处理的两个试验性系统以及一个未处理的试验性系统，使用铸铁电极重复上述测试，以监测铸铁的全面腐蚀速率。结果表明，与未处理的溶液相比，

CCI分子保持较低的腐蚀速率。这种性能表明，本发明的CCI分子在冷却系统内对铸铁表面提供进一步的保护，当用抑制剂处理铜合金表面时提供额外的好处。

5 防止不锈钢腐蚀的性能。对于用二-苄基CCI和二-丙基CCI处理的两个试验性系统以及一个未处理的先导系统，使用不锈钢电极重复上述测试，以监测不锈钢的全面腐蚀速率。结果表明，与未处理的溶液相比，CCI分子保持较低的腐蚀速率。这种性能表明，本发明的CCI分子在冷却系统内对不锈钢表面提供进一步的保护，当用抑制剂处理铜合金表面时提供额外的好处。

10 防止镀锌钢腐蚀的性能。对于用二-苄基CCI和二-丙基CCI处理的两个试验性系统以及一个未处理的先导系统，使用镀锌钢电极重复上述测试，以监测镀锌钢的全面腐蚀速率。结果表明，与未处理的溶液相比，CCI分子保持较低的腐蚀速率。这种性能表明，本发明的CCI分子在冷却系统内对镀锌钢表面提供进一步的保护，当用抑制剂处理铜合金表面时提供额外的好处。

15 防止镍腐蚀的性能。对于用二-苄基CCI和二-丙基CCI处理的两个试验性系统以及一个未处理的先导系统，使用镍电极重复上述测试，以监测镍的全面腐蚀速率。结果表明，与未处理的溶液相比，CCI分子保持较低的腐蚀速率。这种性能表明，本发明的CCI分子在冷却系统内对镍表面提供进一步的保护，当用抑制剂处理铜合金表面时提供额外的好处。

20 从以上研究可以知道，TTA形成一种非常不稳定的薄膜。当被损害时，TTA能够快速修复它的薄膜；然而，TTA薄膜的保存完全依赖于用于修复的残余抑制剂的存在。没有残余抑制剂存在的话，TTA薄膜被破坏。

25 与三唑分子相反，本发明的CCI化合物在金属表面上，特别是在黄铜表面上形成一种耐久的薄膜。在成膜过程中，与三唑分子相比，这些CCI分子趋向于更慢，据信这是因为它们具有更大体积的取代基。但是，与三唑薄膜相比，这些更大体积的CCI取代基对防腐提供一种更疏水性的屏障。此外，由CCI分子形成的薄膜防止了在约0.2-约0.4 mg/L游离氯浓度范围的次氯酸盐的侵蚀。与三唑薄膜不同，由CCI分子形成的薄膜不需要为了提供有效的防腐而始终存在残余的抑制剂。

具体实施方式

实施例

实施例1

水溶液形式的二甲基二硫代氨基甲酸钠的制备

- 5 在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入59.6 g自来水、39.0 g(0.52 mol)60%的二甲胺水溶液、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌，烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入38.0 g(0.50 mol)二硫化碳，然后将加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入40.0 g(0.50 mol)50%的氢氧化钠，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后，在搅拌下将反应加热至30℃。

- 当反应器中的物质达到30℃时，开始以一个缓慢滴加的速度加入二硫化碳。5分钟后，同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节加料，以使反应温度不超过45℃，约1小时后，完成这两种加料。然后，在40℃下将反应煮三十分钟，得到二甲基二硫代氨基甲酸钠，是一种澄清黄绿色溶液。pH值是12.0-14.0，通过酸分解分析活性是40-41%。

实施例2

水溶液形式的二乙基二硫代氨基甲酸钠的制备

- 20 在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入113 g自来水、19.0 g(0.26 mol)二乙胺、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌，烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入19.0 g(0.25 mol)二硫化碳，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入20.0 g(0.50 mol)50%的氢氧化钠，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后，在搅拌下将反应加热至30℃。

- 25 当反应器中的物质达到30℃时，开始以一个缓慢滴加的速度加入二硫化碳。5分钟后，同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节加料，以使反应温度不超过45℃，约1小时后，完成这两种加料。然后，在40℃下将反应煮1小时，得到二乙基二硫代氨基甲酸钠，是一种澄清黄绿色溶液。pH值是12.0-14.0，通过酸分解分析活性是24-26%。

实施例3

- 30 水溶液形式的二丙基二硫代氨基甲酸钠的制备

在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入189 g自来水、36.9 g(0.365 mol)二丙胺(Aldrich, 99%)、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌，

烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入26.6 g(0.35 mol)二硫化碳，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入28.0 g(0.35 mol)50%的氢氧化钠，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后，在搅拌下将反应加热至30℃。

- 5 当反应器中的物质达到30℃时，开始以一个缓慢滴加的速度加入二硫化碳。5分钟后，同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节加料，以使反应温度不超过45℃，约1小时后，完成这两种加料。然后，在40℃下将反应煮1小时，得到二丙基二硫代氨基甲酸钠，是一种深黄色澄清溶液。pH值是12.0-14.0，通过酸分解分析活性是24-26%。

10 实施例4

甲醇/水共溶剂溶液形式的二异丙基二硫代氨基甲酸钠的制备

- 15 在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入133.4 g自来水、50.0 g甲醇、26.3 g(0.26 mol)二异丙胺(Aldrich)、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌，烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入19.0 g(0.25 mol)二硫化碳，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入20.0 g(0.25 mol)50%的氢氧化钠，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后，在搅拌下将反应加热至30℃。

- 20 当反应器中的物质达到30℃时，开始以一个缓慢滴加的速度加入二硫化碳。5分钟后，同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节加料，以使反应温度不超过45℃，约1小时后，完成这两种加料。然后，在40℃下将反应煮1小时，得到二异丙基二硫代氨基甲酸钠，是一种浅黄色澄清溶液。pH值是12.0-14.0，通过计算活性是19-21%。

实施例5

水溶液形式的二丁基二硫代氨基甲酸钠的制备

- 25 在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入154.5 g自来水、33.5 g(0.26 mol)二丁胺(Aldrich)、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌，烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入19.0 g(0.25 mol)二硫化碳，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入20.0 g(0.25 mol)50%的氢氧化钠，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后，在搅拌下将反应加热至30℃。

30 当反应器中的物质达到30℃时，开始以一个缓慢滴加的速度加入二硫化碳。5分钟后，同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节

加料，以使反应温度不超过45℃，约1小时后，完成这两种加料。然后，在40℃下将反应煮1小时，得到二丁基二硫代氨基甲酸钠，是一种浅黄色澄清溶液。pH值是12.0-14.0，通过计算活性是24-26%。

实施例6

5 水溶液形式的二异丁基二硫代氨基甲酸钠的制备

在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入73.0 g自来水、16.0 g(0.124 mol)二异丁胺(Aldrich)、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌，烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入9.0 g(0.118 mol)二硫化碳，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入9.5 g(0.118 mol)50%的氢氧化钠，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后，在搅拌下将反应加热至30℃。

当反应器中的物质达到30℃时，开始以一个缓慢滴加的速度加入二硫化碳。5分钟后，同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节加料，以使反应温度不超过45℃，约1小时后，完成这两种加料。然后，在40℃下将反应煮1小时，得到二异丁基二硫代氨基甲酸钠，是一种浅黄色澄清溶液。pH值是12.0-14.0，通过酸分解分析活性是24-26%。

实施例7

20 水溶液形式的二戊基二硫代氨基甲酸钠的制备

在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入175.0 g自来水、40.8 g(0.26 mol)二戊胺(Aldrich)、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌，烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入19.0 g(0.25 mol)二硫化碳，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入20.0 g(0.25 mol)50%的氢氧化钠，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后，在搅拌下将反应加热至30℃。

25 当反应器中的物质达到30℃时，开始以一个缓慢滴加的速度加入二硫化碳。5分钟后，同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节加料，以使反应温度不超过45℃，约1小时后，完成这两种加料。然后，在40℃下将反应煮1小时，得到二戊基二硫代氨基甲酸钠，是一种黄色澄清溶液。pH值是12.0-14.0，通过计算活性是24-26%。

30 实施例8

IPA/水共溶剂溶液形式的二苄基二硫代氨基甲酸钠的制备

在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入176.0 g自来水、29.0 g异

丙醇、51.2 g(0.26 mol)二苄基胺(Aldrich)、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌,烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入19.0 g(0.25 mol)二硫化碳,然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入20.0 g(0.25 mol)50%的氢氧化钠,然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后,在搅拌下将反应加热至30℃。

当反应器中的物质达到30℃时,开始以一个缓慢滴加的速度加入二硫化碳。5分钟后,同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节加料,以使反应温度不超过45℃,约1小时后,完成这两种加料。然后,在40℃下将反应煮1小时,得到二苄基二硫代氨基甲酸钠,是一种深黄色澄清溶液。pH值是12.0-14.0,通过计算活性是24-26%。

实施例9

水溶液形式的4-(3-氨基丙基)吗啉二硫代氨基甲酸钠的制备

在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入130.0 g自来水、37.4 g(0.26 mol)4-(3-氨基丙基)吗啉(Aldrich)、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌,烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入19.0 g(0.25 mol)二硫化碳,然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入20.0 g(0.25 mol)50%的氢氧化钠,然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后,在搅拌下将反应加热至30℃。

当反应器中的物质达到30℃时,开始以一个缓慢滴加的速度加入二硫化碳。5分钟后,同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节加料,以使反应温度不超过45℃,约45分钟后,完成这两种加料。然后,在40℃下将反应煮1小时,得到4-(3-氨基丙基)吗啉二硫代氨基甲酸钠,是一种橙色澄清溶液。pH值是12.0-14.0,通过计算活性是28-30%。

实施例10

水溶液形式的吗啉二硫代氨基甲酸钠的制备

在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入93.0 g自来水、22.6 g(0.26 mol)吗啉(99%, Aldrich)、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌,烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入19.0 g(0.25 mol)二硫化碳,然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入20.0 g(0.25 mol)50%的氢氧化钠,然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后,在搅拌下将反应加热至30℃。

当反应器中的物质达到30℃时,开始以一个缓慢滴加的速度加入

二硫化碳。5分钟后，同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节加料，以使反应温度不超过45℃，约30分钟后，完成这两种加料。然后，在40℃下将反应煮1小时，得到吗啉二硫代氨基甲酸钠，是一种黄绿色澄清溶液。pH值是12.0-14.0，通过计算活性是28-30%。

5 实施例11

水溶液形式的异佛尔酮-二-二硫代氨基甲酸二钠的制备

在一个干净干燥的四颈500 mL烧瓶中装入189.0 g自来水、44.3 g(0.26 mol)异佛尔酮二胺、以及一个大的搅拌棒。开始搅拌，烧瓶装有一个冷凝器、热电偶和加热套。在一个25 mL加料漏斗中装入38.0 g(0.5 mol)二硫化碳，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。在一个50 mL加料漏斗中装入40.0 g(0.50 mol)50%的氢氧化钠，然后将该加料漏斗装到反应烧瓶上。然后，在搅拌下将反应加热至30℃。

当反应器中的物质达到30℃时，开始以一个缓慢滴加的速度加入二硫化碳。5分钟后，同样以一个缓慢滴加的速度加入氢氧化钠。调节加料，以使反应温度不超过45℃，约1小时后，完成这两种加料。然后，在40℃下将反应煮1小时，得到二乙基二硫代氨基甲酸钠，是一种橙色澄清溶液。pH值是12.0-14.0，通过酸分解分析活性是24-26%。

在本发明CCI抑制剂的合成期间，还可以加入有效量的有机共溶剂，以保持化合物或分子的溶解性。例如，基于共溶剂/活性抑制剂的重量(%), 共溶剂的量可以在1-100%的范围内。一方面，共溶剂的量在约20-约60%的范围内。另一方面，共溶剂的量在约35-约45%的范围内。

作为一个例子，在一种含25%活性物(上述化合物或分子)抑制剂的配方或产品中，产品中共溶剂的量可以为活性抑制剂重量的约1-约50%。作为另一个例子，考虑一种含25%二苄基二硫代氨基甲酸酯作为活性抑制剂的产品，可以添加10%产品重量的共溶剂，例如一种醇或羟胺，例如异丙醇和/或二乙基羟胺，等于40%的活性组分重量。因此，上述抑制方法还包括向一种含水体系中投入有效量的上述共溶剂和活性抑制剂配方。

30 尽管本发明已经被详细描述和说明，但是应当清楚地理解，这些仅仅是说明性的和示例性的，并不是作为限制。本发明的精神和范围仅仅由下面所述的任何权利要求所限定。

图1 分子模型研究-可能的铜结合位置

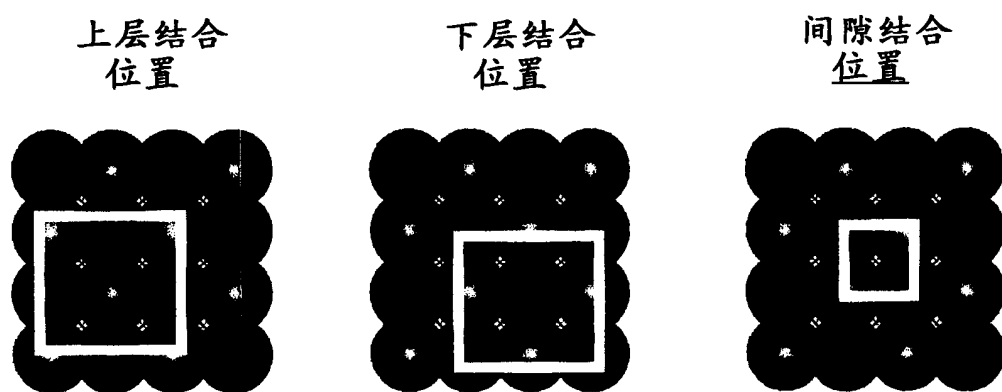
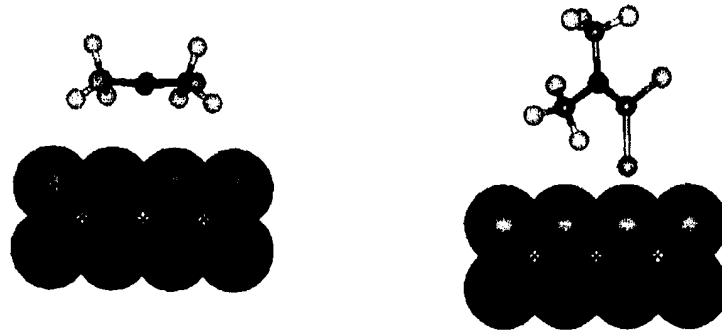
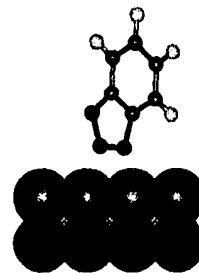
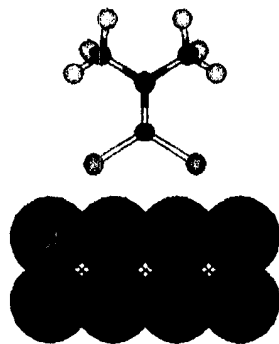


图2 分子模型研究-分子构型



Flat-与
表面平行

S-偏离与
表面垂直
的方向



Up (CCI) - 与表面垂直

Up (BTA) - 与表面垂直

图3 残余抑制剂腐蚀速率对时间的关系图

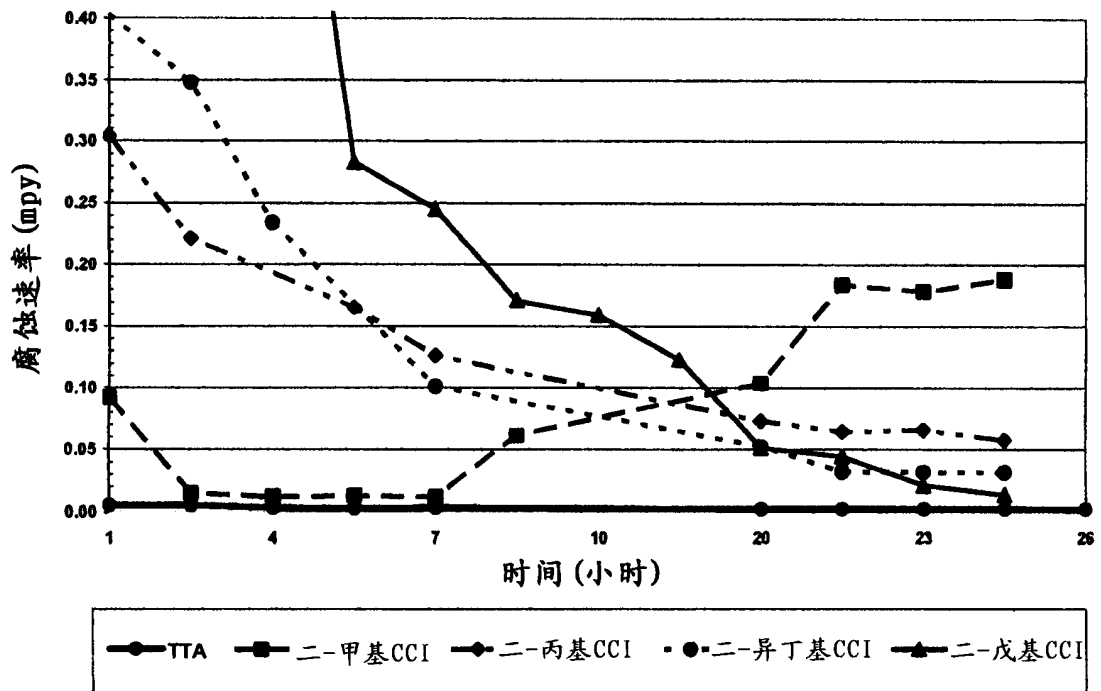


图4 活性二-苄基CCI剂量对海军黄铜电极的塔菲尔比较

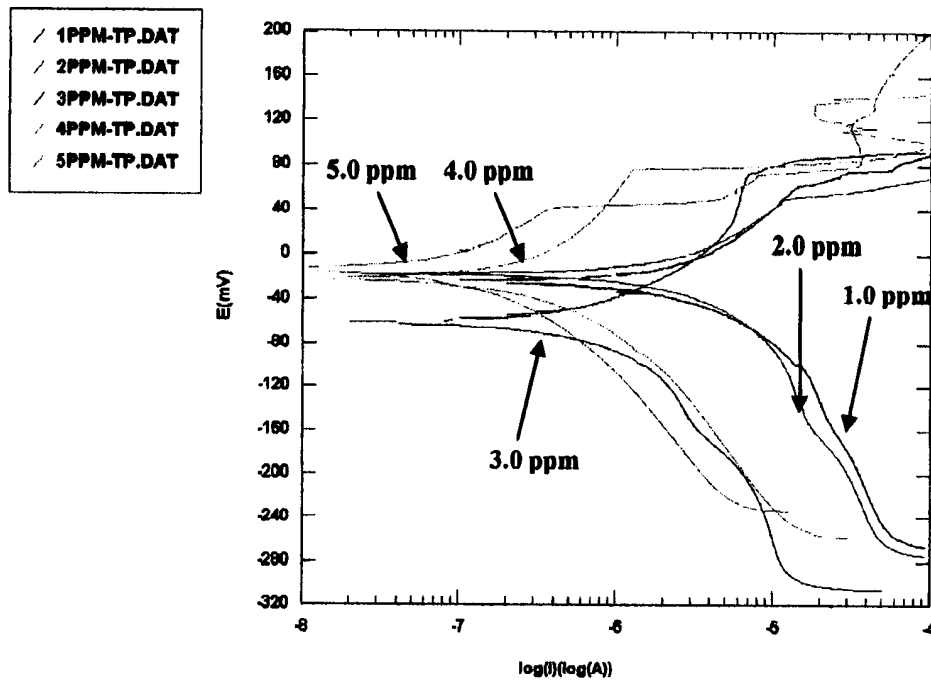


图5 用于图4中活性二-苄基CCI剂量的塔菲尔比较的海军黄铜电极的照片

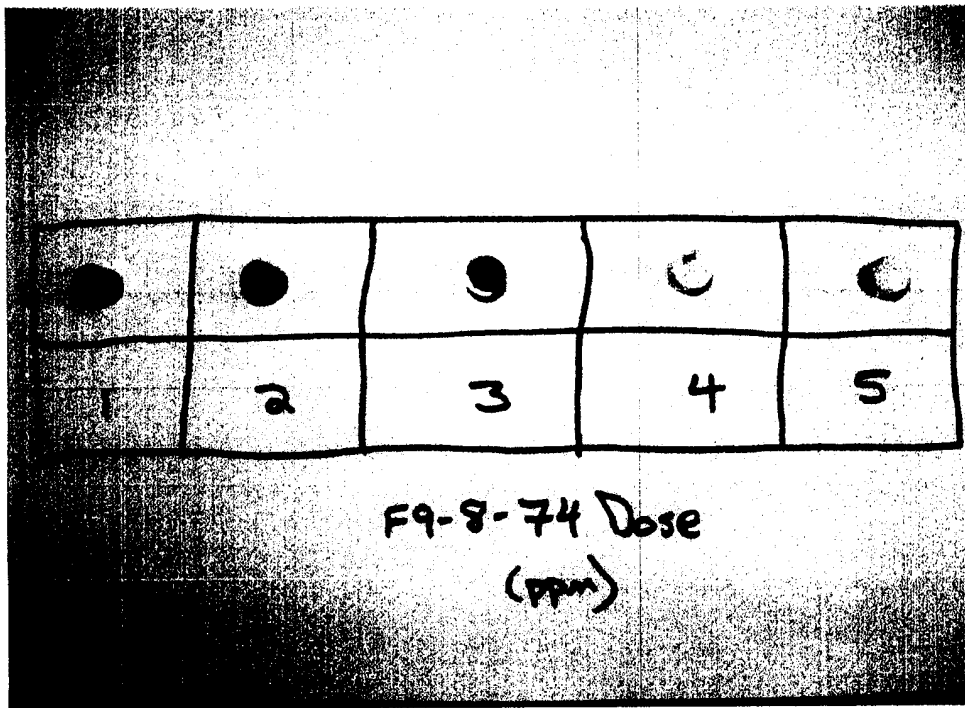


图6 没有残余抑制剂的抑制剂的塔菲尔图

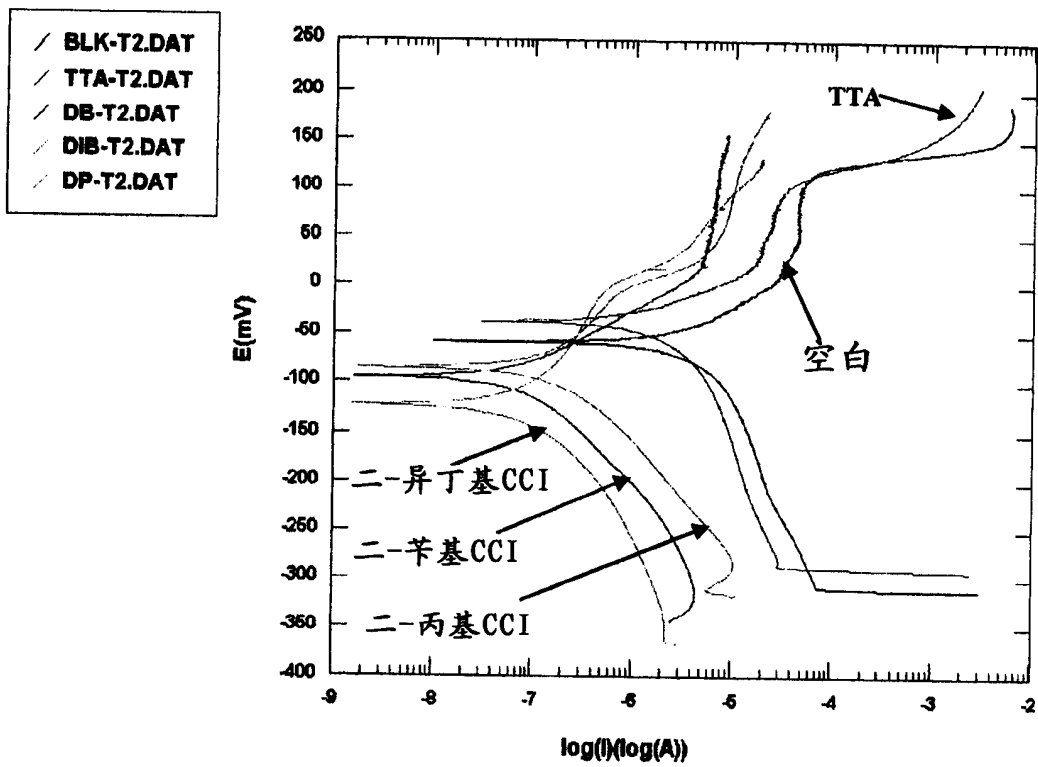


图7 带残余抑制剂的二-苄基CCI、BTAT和TTA、
以及空白的叠加环状极化图

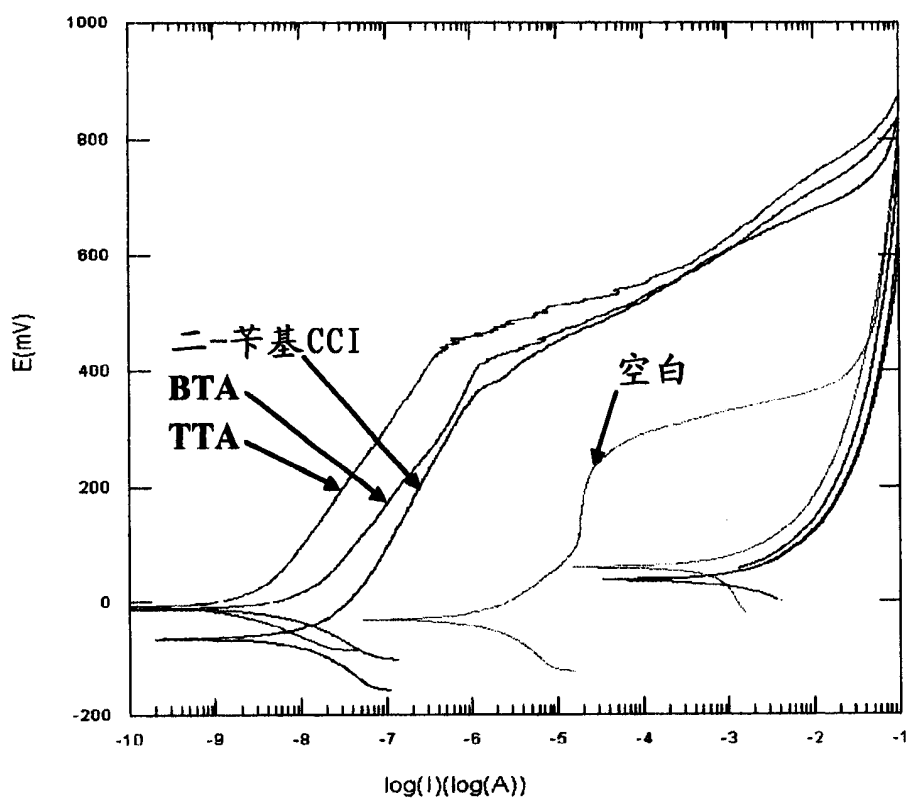


图8 不带残余抑制剂的二-苄基CCI、BTAT和TTA、
以及空白的叠加环状极化图

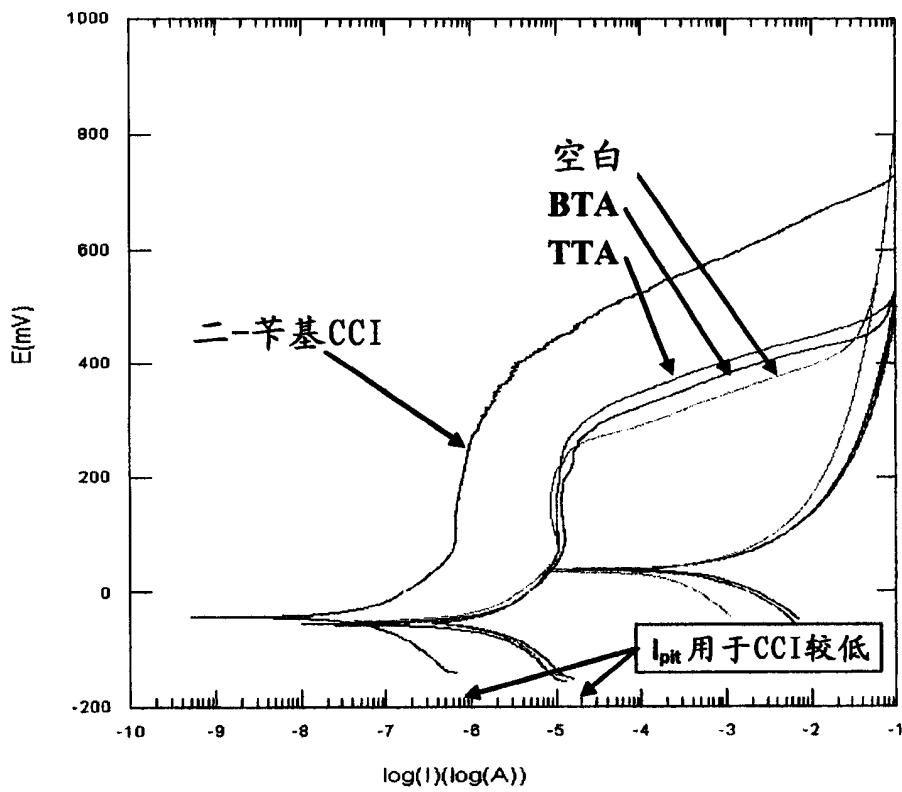


图9 二-苄基CCI和不带残余抑制剂的、在低水平次氯酸盐存在下的TTA的腐蚀速率

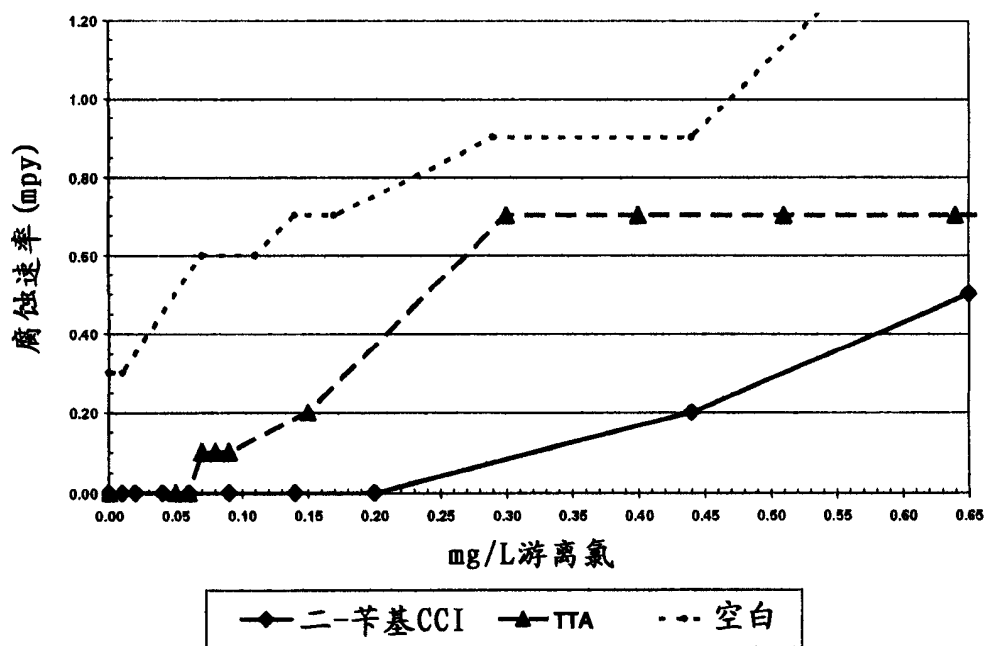


图10 在低水平次氯酸盐存在下、以及没有残余抑制剂的情况下,二-苜基CCI和TTA的塔菲尔外推腐蚀速率

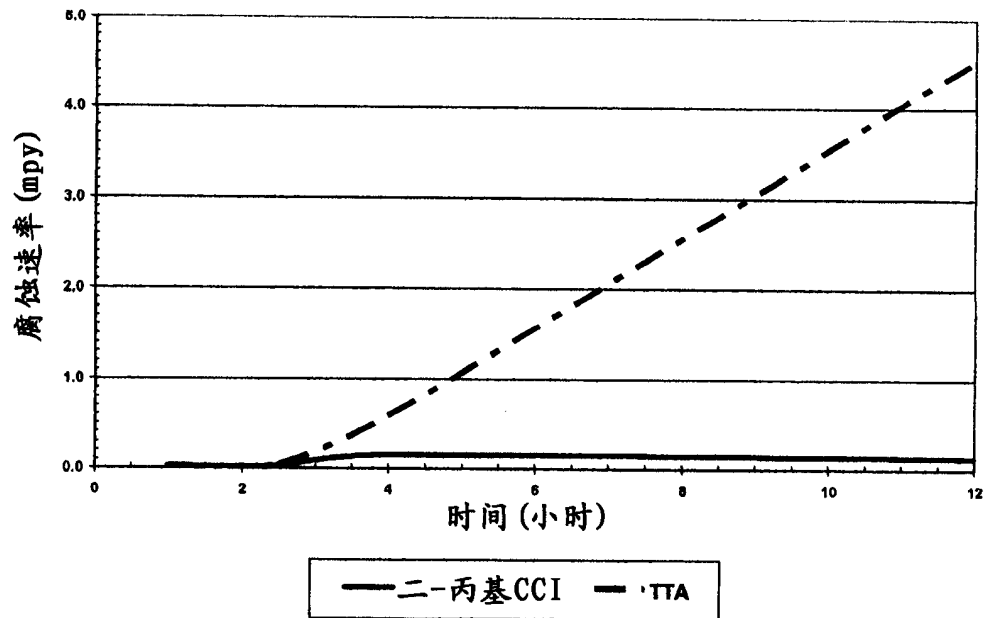
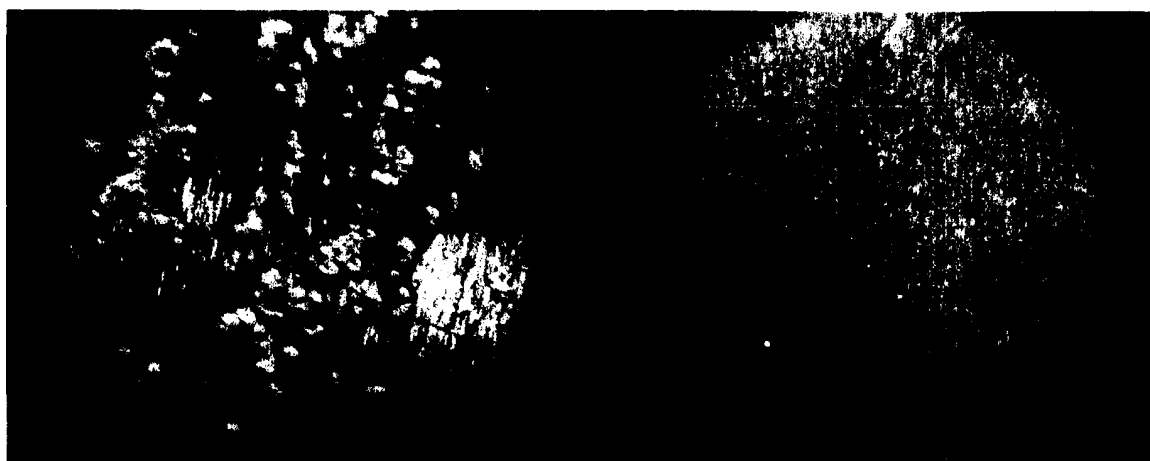


图11 从图11中塔菲尔极化测定后的
铜电极的显微镜照片



TTA

二-苳基CCI

图12 在长期试验性测试期间的游离氯浓度

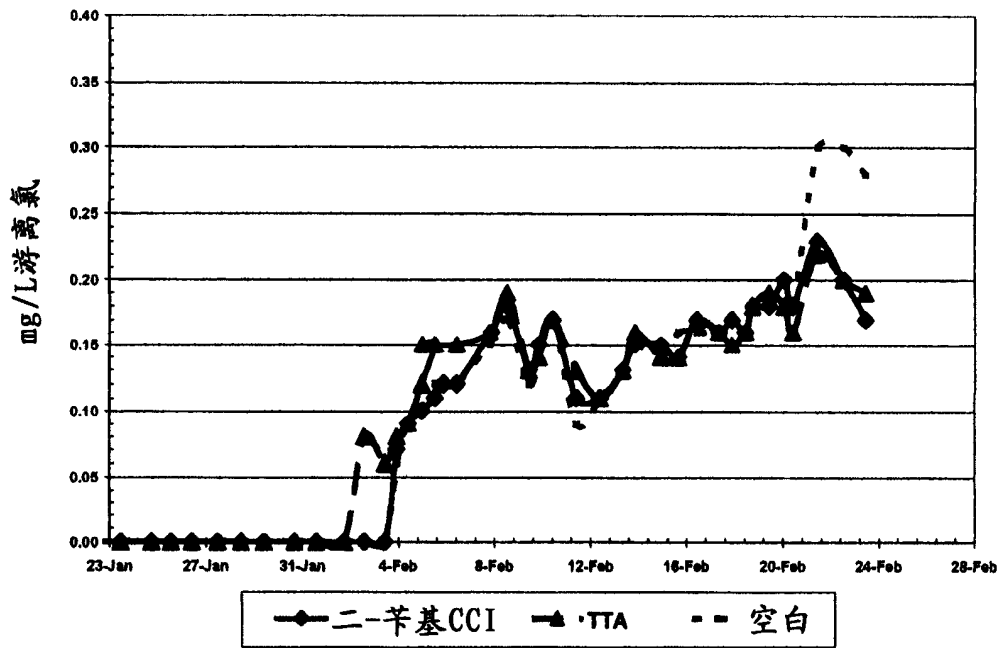


图13 在长期试验性测试期间的综合腐蚀速率

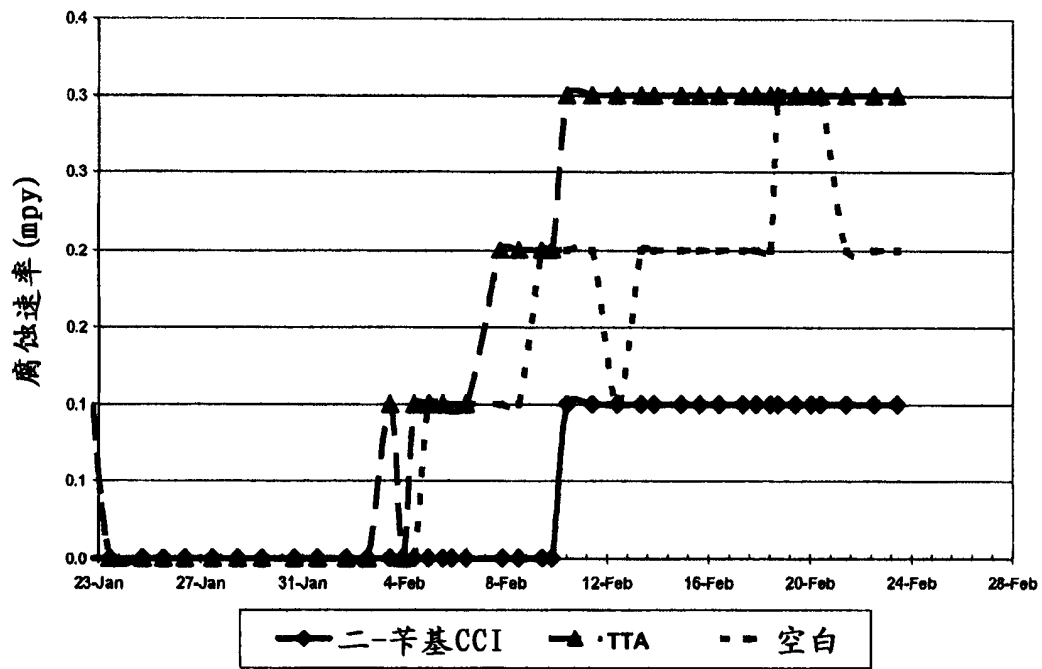


图14 在长期试验性测试期间的可溶性铜浓度

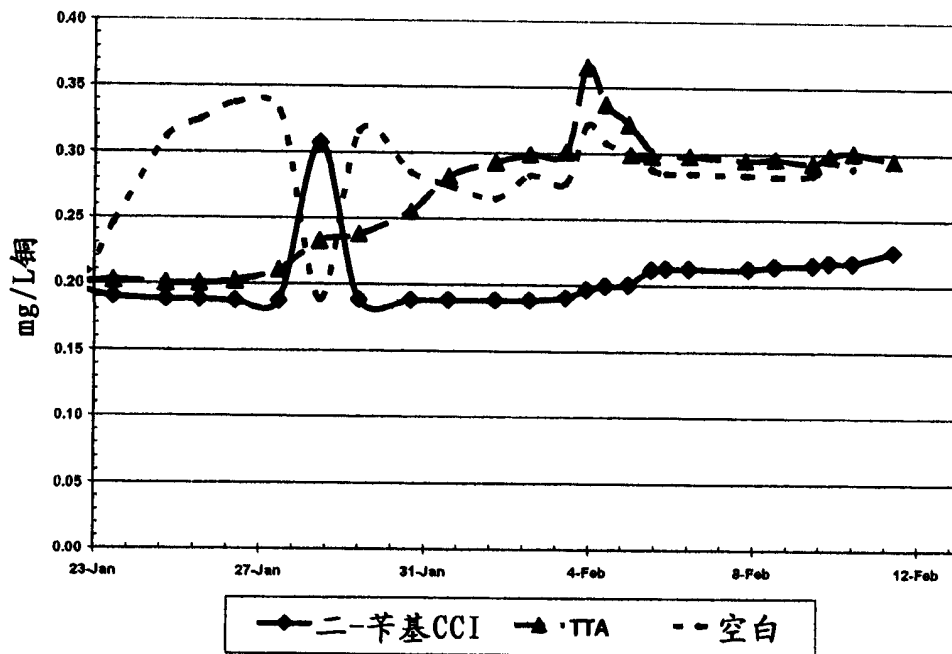


图15 长期试验性测试后的铜CDA-122换热管

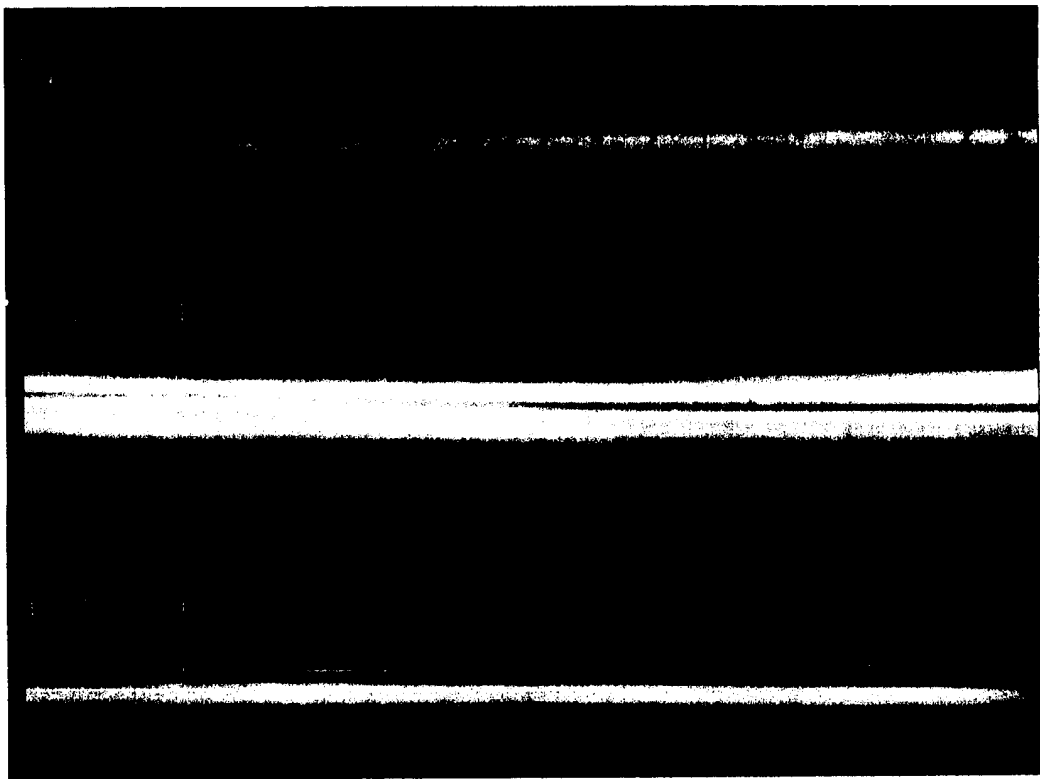


图16 测试期间的综合软钢腐蚀速率

