

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6523290号  
(P6523290)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int.Cl.

C23F 11/14 (2006.01)  
C07D 233/08 (2006.01)

F 1

C23F 11/14  
C07D 233/08

請求項の数 12 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2016-540034 (P2016-540034)  
 (86) (22) 出願日 平成26年12月12日 (2014.12.12)  
 (65) 公表番号 特表2017-503920 (P2017-503920A)  
 (43) 公表日 平成29年2月2日 (2017.2.2)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/069930  
 (87) 國際公開番号 WO2015/100031  
 (87) 國際公開日 平成27年7月2日 (2015.7.2)  
 審査請求日 平成29年11月28日 (2017.11.28)  
 (31) 優先権主張番号 6133/CHE/2013  
 (32) 優先日 平成25年12月27日 (2013.12.27)  
 (33) 優先権主張国 インド (IN)

(73) 特許権者 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル  
 エルシー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 , ミッドランド, ダウ センター 204  
 O  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

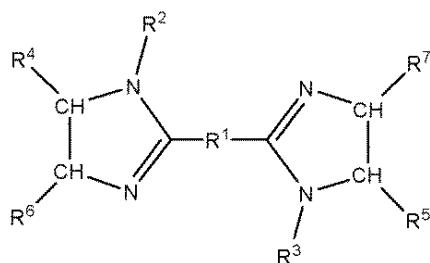
(54) 【発明の名称】 腐食抑制剤としてのビスーイミダゾリン化合物及びそれらの調製

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

銅を含む金属表面を備える物品の腐食を抑制する方法であつて、前記物品を、化1の化合物を含む水性組成物と接触させるステップを含み、

## 【化1】



10

式中、R<sup>1</sup>が、芳香族性を有し、任意に置換され、かつ任意に1つ以上のヘテロ原子を有する、部分または完全不飽和の單一または縮合環状C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub>ヒドロカルビレン基であり、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、及びR<sup>7</sup>が独立して、H及びR<sup>8</sup>から選択され、R<sup>8</sup>が、1つ以上のN、O、またはSヘテロ原子を任意に含むヒドロカルビル基である、前記方法。

20

## 【請求項 2】

R<sup>1</sup> が、任意に環置換されたアリーレン基である、請求項 1 に記載の前記方法。

## 【請求項 3】

R<sup>1</sup> が、任意に環置換されたフェニレン、ナフチレン、アントラシレン、フェナントリレン、ピフェニレン、及びインジレンから選択される、請求項 2 に記載の前記方法。

## 【請求項 4】

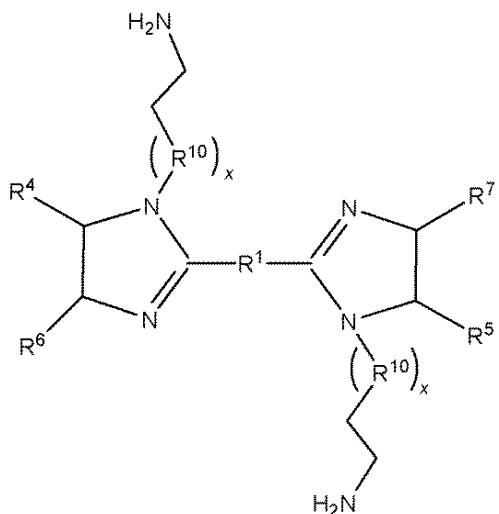
R<sup>1</sup> が、任意に環置換されたフェニレンである、請求項 3 に記載の前記方法。

## 【請求項 5】

前記化合物が、化 2 の化合物であり、

## 【化 2】

10



20

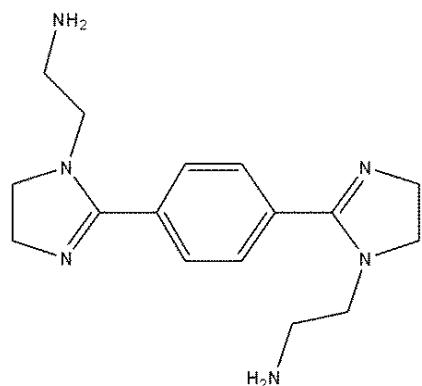
式中、R<sup>1</sup><sup>0</sup> が、- (C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> N H) - であり、x が、0 または 1 ~ 3 の範囲内の整数である、請求項 1 に記載の前記方法。

## 【請求項 6】

前記化合物が、以下の式を有する、請求項 5 に記載の前記方法。

30

## 【化 3】

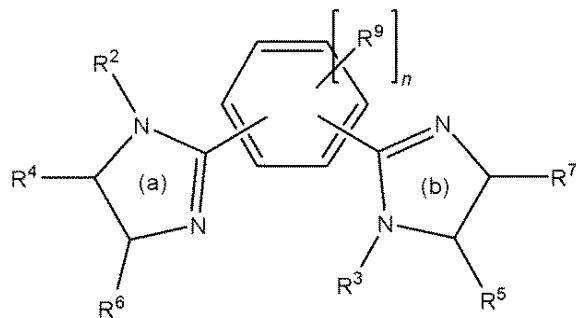


40

## 【請求項 7】

前記化合物が、化 4 の化合物であり、

## 【化4】



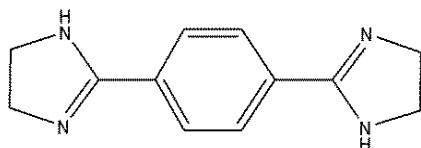
10

式中、R<sup>9</sup>が、H、ハロゲン、または1つ以上のヘテロ原子を任意に含む線状、分岐状、もしくは環状ヒドロカルビル基であり、nが、0または1～4の範囲の整数であり、R<sup>2</sup>～R<sup>7</sup>が、本特許請求の範囲で定義されるとおりである、請求項1に記載の前記方法。

## 【請求項8】

前記化合物が、以下の式の化合物である、請求項1に記載の前記方法。

## 【化5】

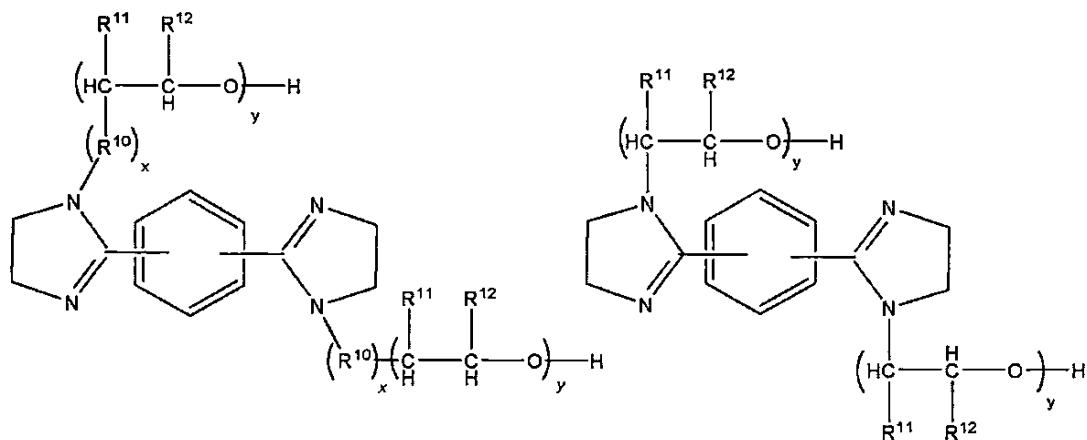


20

## 【請求項9】

前記化合物が、それぞれ、化6の化合物であり、

## 【化6】



30

式中、R<sup>10</sup>が、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)-であり、Xが、0または1～3の範囲内の整数であり、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>が独立して、水素、メチル及び/またはエチルからなる群から選択され、Yが、0(共有結合)または1～5の範囲内の整数である、請求項1に記載の前記方法。

## 【請求項10】

前記組成物が、分散剤、界面活性剤、pH調整剤、殺生物剤、スケール抑制剤、及び消泡剤からなる群から選択される1つ以上の構成成分(複数可)を含む、請求項1に記載の前記方法。

## 【請求項11】

前記水性組成物が、工業的用途で熱交換剤として使用される、請求項1に記載の前記方

40

50

法。

#### 【請求項 1 2】

銅を含む金属表面を備える物品の腐食を抑制することができる水性組成物であって、(a)腐食抑制量の請求項1に記載の化1の化合物と、

(b)分散剤、界面活性剤、pH調整剤、殺生物剤、スケール抑制剤、及び消泡剤からなる群から選択される1つ以上の構成成分(複数可)と、を含む、前記組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【背景技術】

##### 【0001】

関連出願の相互参照

10

本出願は、2013年12月27日出願の印特許出願第6133/CHE/2013号の優先権を主張し、その全内容は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

##### 【技術分野】

##### 【0002】

水性組成物は、工業用機材もしくは住宅用機材、輸送コンテナ、配管及び備品、建築物、地上交通システム、海上システムもしくは居住環境、または航空システムもしくは居住環境の金属構成要素の冷却もしくは洗浄を助長するために、多くの工業プロセスで使用されている。水も、かかる物品により輸送されるか、処理されるか、またはさもなければ取り扱われる溶媒または組成物の他の構成成分の一部であり得る。熱交換器、パイプ、槽、弁、水ポンプ、ポンプインペラ、プロペラ及びタービン板、ハウジング、作業面、留め金具、支持体、コンピュータ構成要素、ハードウェア等を含む、かかるシステムにおける多くの種類の金属構成要素は、水性組成物と接触し得る。金属には、純金属、合金、金属間組成物、または腐食し易い他の金属含有組成物が含まれる。

20

##### 【0003】

水性組成物、例えば、熱交換媒体として使用されるものは、金属の浸食または腐食を引き起こすことにより金属構成要素に損傷を与える。腐食は概して、酸化または他の化学的侵食を伴う金属に対する破壊攻撃である。例えば、ある特定のイオン及び殺生物剤の存在は、酸化を増大させ得、それにより、物品の浸食または腐食を危険なまでに促進する。

##### 【0004】

腐食した金属構成要素は、低減された機能性を有し得、それは、工業プロセスの非効率性または動作不能を引き起こす。腐食した構成要素は、廃棄、修理、または取替えが必要になり得る。加えて、腐食生成物は、蓄積し、その腐食した材料と水または他の流体媒体との間の熱伝達の速度を低下し得る。よって、腐食は、効率的な冷却が要素となるシステム動作の効率性を低減し得る。工業施設における金属構成要素の腐食は、システム不能、さらには施設の操業停止をも引き起こし得る。

30

##### 【0005】

腐食は、水性組成物中の銅の所望されない放出もたらし得る。使用済みの水性組成物を扱うことは、特に大規模な工業システムにとって問題にもなり得る。

##### 【0006】

トリアゾール系化合物は、工業プロセスにおける銅表面の腐食を抑制するために使用されている。トリアゾール系腐食抑制剤は、銅表面上に膜を形成して、水性組成物を損傷構成成分から保護し得る。ベンゾトリアゾール及びトリルトリアゾール等のトリアゾール系化合物は、既知の銅腐食抑制剤である(例えば、米国特許第4,675,158号を参照)。米国特許第4,744,950号は、水性システム中の腐食抑制剤としてのより低い(例えば、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>線状アルキル、特にn-ブチル)アルキルベンゾトリアゾールの使用を開示する。

40

##### 【0007】

しかしながら、トリアゾール化合物の調製及び使用は、問題になり得る。例えば、トリアゾールの性能は、ハロゲン化殺生物性添加物(例えば、次亜塩素酸塩)の存在下で悪影響を受ける。また、銅及び銅合金のために腐食抑制剤として一般的に使用されるトリルト

50

リアゾールは、トルエンジイソシアニ酸塩( TDI )の合成のために使用されるトルエンジアミンを調製するためのトルエンニトロ化プロセスの中間物から製造される。これらの中間物は、共に作用することは所望され得ず、持続不可能である可能性があり得る。

**【発明の概要】**

**【0008】**

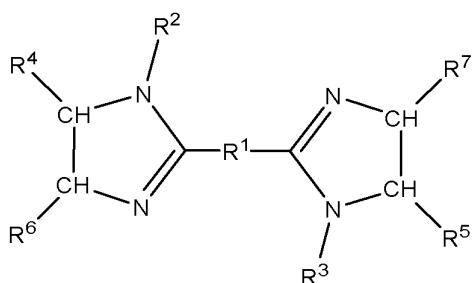
いくつかの態様における本発明の開示は、ビス - イミダゾリン腐食抑制剤を使用して銅含有構成要素の腐食を抑制するための水性組成物及び方法を対象とする。例えば、本組成物は、本組成物が銅表面を有するシステム物品と接触する、冷却または処理するための工業用水処理組成物中で使用され得る。他の態様において、本開示は、ビス - イミダゾリン化合物を調製する方法を対象とする。本開示は、新規のビス - イミダゾリン化合物も提供する。  
10

**【0009】**

本発明の実施形態は、水性システム中で、銅を含む金属表面を備える物品の腐食を抑制するための方法を含む。本方法は、物品を、式 I の化合物を含む水性組成物と接触させるステップを含む。

**【0010】**

**【化1】**



20

**【0011】**

式 I 中、R<sup>1</sup> は、芳香族性を有し、任意に置換され、かつ任意に 1 つ以上のヘテロ原子を有する、部分または完全不飽和の単一または縮合環状 C<sub>3</sub> - C<sub>14</sub> ヒドロカルビレン基である。式 I 中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、及び R<sup>7</sup> は独立して、H 及び R<sup>8</sup> から選択され、R<sup>8</sup> は、1 つ以上の N、O、または S ヘテロ原子を任意に含むヒドロカルビル基である。  
30

**【0012】**

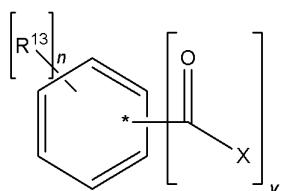
本発明の実施形態は、銅表面を備える物品の腐食を抑制することができる水性組成物も含む。本組成物は、( a ) 腐食抑制量の式 I の化合物と、( b ) 分散剤、界面活性剤、pH 調整剤、殺生物剤、スケール抑制剤、及び消泡剤からなる群から選択される 1 つ以上の構成成分(複数可)と、を含む。

**【0013】**

本発明の実施形態は、アリールビス - イミダゾリン化合物を調製するための方法も含む。本方法は、アリール酸またはハロゲン化アリール酸をアルキレンジアミンと反応させて、アリールビス - イミダゾリン化合物を提供するステップを含む。例示的な方法において、アリール酸またはハロゲン化アリール酸は、式 X I の化合物であり、  
40

**【0014】**

**【化2】**



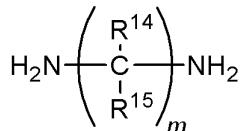
**【0015】**

50

式中、R<sup>1~3</sup>が、H、ハロゲン、または1つ以上のヘテロ原子を任意に含む線状、分岐状、もしくは環状ヒドロカルビル基であり、Xが、ハロゲンまたは-OHであり、nが、0または1~4の範囲内の整数であり、yが、2であり、前記アルキレンジアミンが、式XIIの化合物であり、

【0016】

【化3】



10

【0017】

式中、R<sup>1~4</sup>及びR<sup>1~5</sup>が独立して、H及び1つ以上のN、O、またはSヘテロ原子を任意に含むヒドロカルビル基から選択され、mが、2である。

【0018】

本開示のビス-イミダゾリン系腐食抑制剤は、特に低活性用量の水性及び酸性媒体中の非鉄系金属（例えば、銅）に改善された相乗的腐食抑制性能を提供することが分かった。改善された相乗的腐食抑制は、分散剤及び界面活性剤等の他の構成成分との組み合わせでも観察され得る。

【0019】

20

安定した膜（例えば、ビス-イミダゾリン系腐食抑制剤の単層吸着作用、「膜持続性」）の形成により、腐食抑制の機構が少なくとも部分的に提供されると考えられる。電子供与性ヘテロ原子／官能基、パイ電子を有する芳香族基の存在、及びビス-イミダゾリン化合物の構造の平面性は、表面へのその結合または吸着作用（不動態化）を高めると考えられる。ビス-イミダゾリン腐食抑制剤は、低活性用量でさえも効果的な性能をもたらす水性システム中の分散容易性も示した。改善された膜持続性及び不動態化は、防腐食効果を提供するために、より低い用量の化合物が必要とされるという点で、経済的及び生態学的利点を提供し得る。

【0020】

さらに、ビス-イミダゾリン腐食抑制剤は、従来のトリアゾール系抑制剤を上回る改善された熱安定性を示す。実験的研究は、トリアゾール抑制剤の完全な劣化を引き起こす高温で、わずか低レベルのビス-イミダゾリン腐食抑制剤の劣化が観察されたことを明らかにした。よって、ビス-イミダゾリン腐食抑制剤は、厳しい状況条件下でより効果的及び持続可能な性能を促進し得る。

30

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】トリルトリアゾールの熱重量分析の結果を示すグラフである。

【図2】フェニルイミダゾリンの熱重量分析の結果を示すグラフである。

【図3】トリルイミダゾリンの熱重量分析の結果を示すグラフである。

【図4】フェニルビス-イミダゾリンの熱重量分析の結果を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の例示的な実施形態がここで詳細に参照される。本発明は、列挙される実施形態と合わせて記載されるが、本発明がそれらの実施形態に限定されるようには意図されていないことが理解される。逆に、本発明は、特許請求の範囲により定義される本発明の範囲内に含まれ得る全ての代替、変更、及び同化物を網羅するよう意図されている。

【0023】

当業者であれば、本発明の実行において使用され得、かつその範囲内である、本明細書に記載されるものに類似するか、または同等である多くの方法及び材料を認識するであろう。本発明は、記載される方法、材料、及び組成物に決して限定されない。

50

## 【0024】

別途本明細書で定義されない限り、本明細書で使用される専門用語及び学術用語は、本発明が属する技術分野の当業者により一般的に理解される意味と同じ意味を有する。本明細書に記載されるものと類似であるか、または同等であるいずれの方法、装置、及び材料も、本発明の実行または試験において使用され得るが、例示的な方法、装置、及び材料がここで記載される。

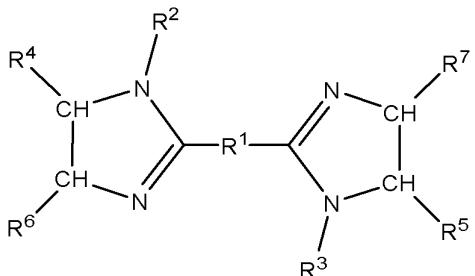
## 【0025】

本開示のビス・イミダゾリン化合物は、式Iの化合物を含む。

## 【0026】

## 【化4】

10



## 【0027】

式I、ならびに本明細書のR<sup>1</sup>を含む他のビス・イミダゾリン式中、R<sup>1</sup>は、芳香族性を有し、任意に置換され、かつ任意に1つ以上のヘテロ原子を有する、部分または完全不飽和の單一または縮合環状C3-C14ヒドロカルビレン基(二価炭化水素含有基)である。

20

## 【0028】

いくつかの態様において、R<sup>1</sup>は、任意に環置換されたアリール基を含み、それは、芳香族性(すなわち、芳香族化学的特徴)を提供し得る。「アリール基」は、芳香族環由來の化学基を指す。例えば、R<sup>1</sup>は、ベンゼン環により表されるアリール基を含み得、それは任意に、別のアリール基、または部分飽和もしくは不飽和環構造に縮合される環であり得る。例示的なR<sup>1</sup>アリール基は、任意に環置換されたフェニレン、ナフチレン、アントラシレン、フェナントリレン、ビフェニレン、及びインジレンを含む。より具体的な実施形態において、R<sup>1</sup>は、任意に環置換されたフェニレンである。

30

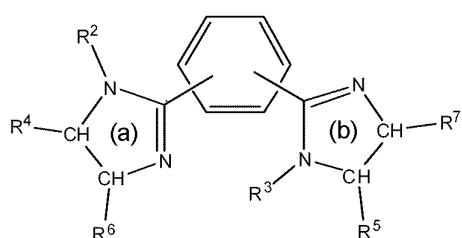
## 【0029】

R<sup>1</sup>の同じ芳香族環上の炭素原子は、例えばパラ、メタ、またはオスロ構成でイミダゾール系環(a)及び(b)に結合され得る。イミダゾール系環(a)及び(b)の配置は、芳香族環の周りの化学番号付けに関して任意に記載され得る(すなわち、位置1、2、3、4、5、及び6のうちの2つ)。したがって、本開示は、式IIの化合物を提供する。

## 【0030】

## 【化5】

40



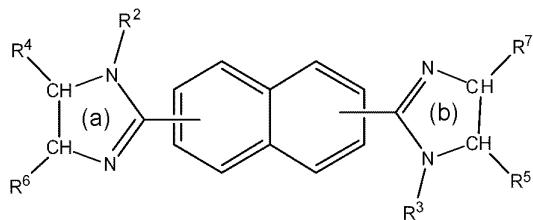
## 【0031】

他の実施形態において、R<sup>1</sup>は、式IIIにより示されるように、2つ以上のアリール基(例えば、ナフチレン、アントラシレン)を含み、R<sup>1</sup>の異なる芳香族環上の炭素原子は、イミダゾール系環(a)及び(b)に個別に結合され得る。

50

【0032】

【化6】



【0033】

10

式I中、または本明細書の任意の他のビス・イミダゾリン式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、及びR<sup>7</sup>は独立して、H及びR<sup>8</sup>から選択され、R<sup>8</sup>は、1つ以上のN、O、またはSを任意に含むヒドロカルビル基である。本明細書で呼称されるようなヒドロカルビル基は、アルキル、アリール、アラルキル等の置換または未置換された線状、分岐状、または環状ヒドロカルビル基である。例示的なヒドロカルビル基は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソブチル、t-ブチル、sec-ブチル、エチルアミン、プロピルアミン、エトキシ、プロキシ等の、1つ以上のN、O、またはSヘテロ原子を任意に含む線状または分岐状C1-C12基を含む。

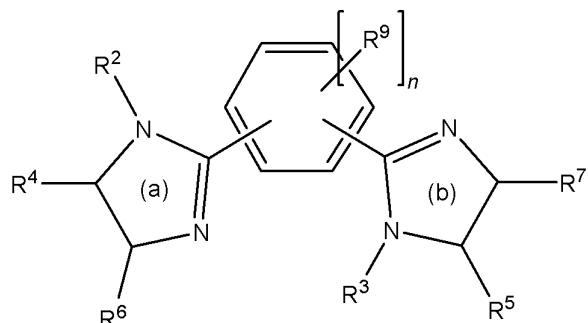
【0034】

20

いくつかの実施形態において、本開示は、式IVの化合物を提供する。

【0035】

【化7】



30

【0036】

式IV中、R<sup>9</sup>は、H、ハロゲン、または1つ以上のヘテロ原子を任意に含む線状、分岐状、もしくは環状ヒドロカルビル基であり、nは、0または1~4の範囲内の整数である。いくつかの実施形態において、本明細書のいずれの式のR<sup>9</sup>も、-H、メチル、及びエチルからなる群から選択される。

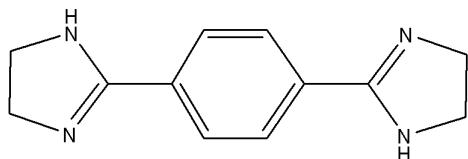
【0037】

40

式IVの例示的な化合物には、1,4-ビス(4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2-イル)ベンゼン(本明細書で示される「フェニルビス・イミダゾリン」とも呼称される)、1,3-ビス(4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2-イル)ベンゼン、及び1,2-ビス(4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2-イル)ベンゼンが含まれる。

【0038】

【化8】



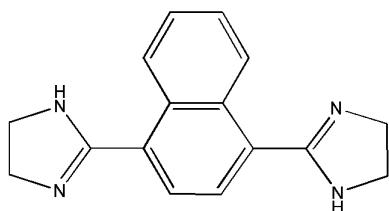
【0039】

式Iの別の化合物には、1，4-ビス(4，5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2-イル)ナフタレンが含まれる。

10

【0040】

【化9】



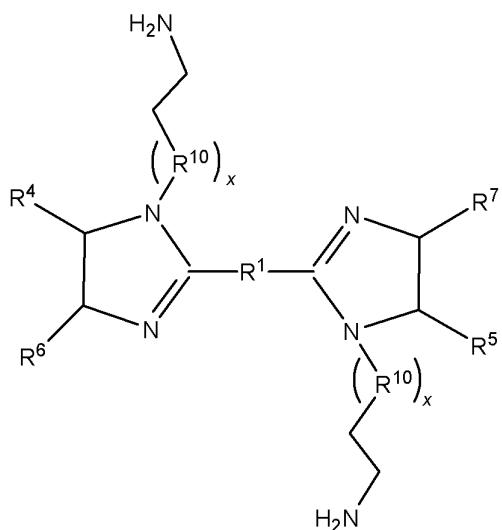
【0041】

20

他の実施形態において、式IのR<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のうちの1つまたは両方が-R<sup>1</sup><sub>0</sub><sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>である場合、式中、R<sup>1</sup><sub>0</sub>は、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)-であり、xは、0または1~3の範囲内の整数であり、それは、式Vの化合物を提供する。

【0042】

【化10】



30

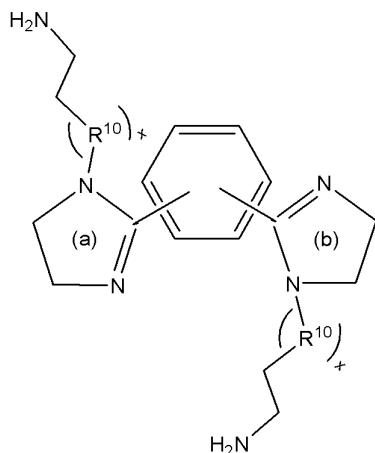
【0043】

式VIの化合物が式Vに含まれる。

【0044】

40

## 【化11】



10

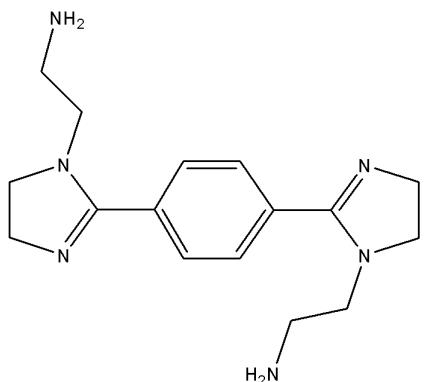
## 【0045】

式V Iの例示的な化合物には、2，2'-(2，2'-(1，4-フェニレン)ビス(4，5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2，1-ジイル))ジエタンアミン(以下で示される)及びN1，N1'-((2，2'-(1，4-フェニレン)ビス(4，5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2，1-ジイル))ビス(エタン-2，1-ジイル))ビス(エタン-1，2-ジアミン)が含まれる。

20

## 【0046】

## 【化12】



30

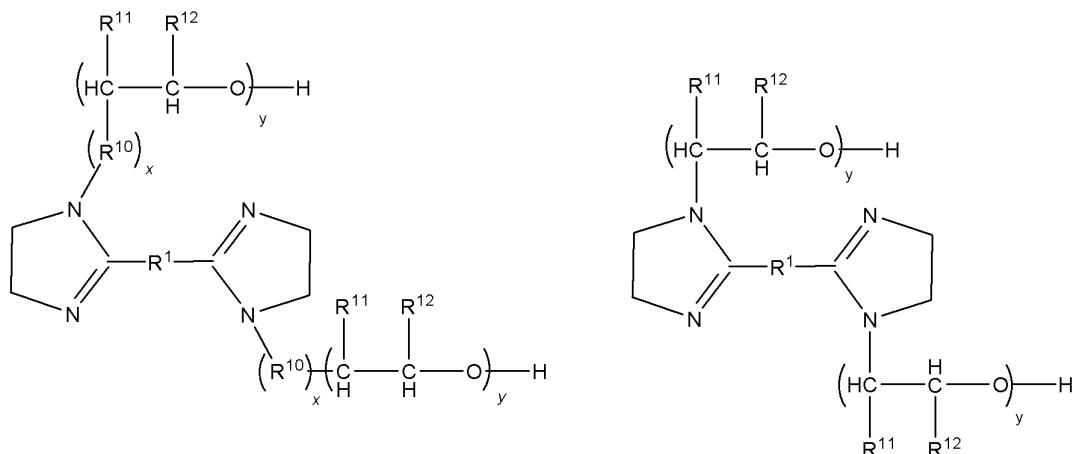
## 【0047】

他の実施形態において、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のうちの1つまたは両方はそれぞれ、以下の式V I I及びV I I Iにより示されるように、-R<sup>1 0</sup><sub>x</sub>[C H(R<sup>1 1</sup>)C H(R<sup>1 2</sup>)O]<sub>y</sub>Hであり、式中、R<sup>1 0</sup>は、-(C H<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>N H)-であり、xは、0または1～3の範囲内の整数であり、R<sup>1 1</sup>及びR<sup>1 2</sup>は独立して、水素、メチル、及び/またはエチルからなる群から選択され、yは、0(共有結合)または1～5の範囲の整数である。

## 【0048】

40

## 【化13】



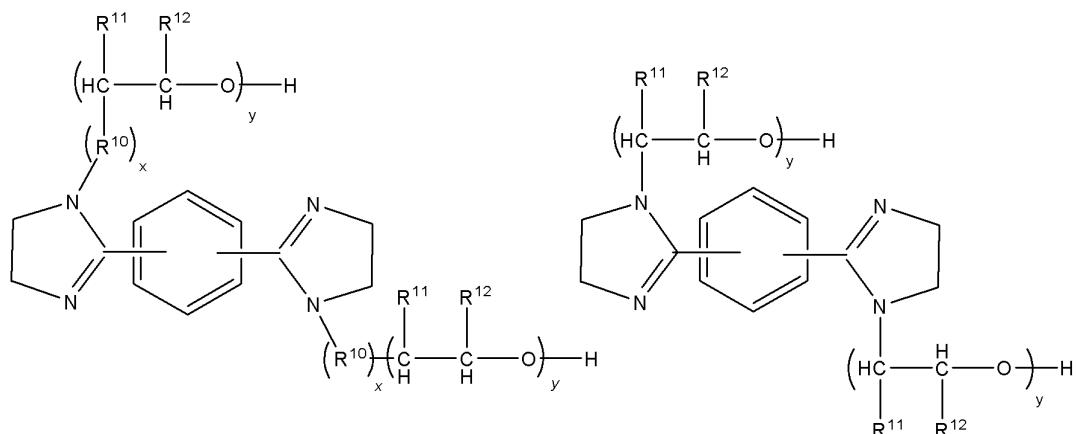
10

## 【0049】

それぞれ、以下の式IX及びXの化合物が式VII及VIIIに含まれ、

## 【0050】

## 【化14】



20

30

## 【0051】

式中、 $R^{10}$ は、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)-であり、xは、0または1~3の範囲内の整数であり、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は独立して、水素メチル及び/またはエチルからなる群から選択され、yは、0(共有結合)または1~5の範囲内の整数である。

## 【0052】

式IX及びXの例示的な化合物には、2,2'--(2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2,1-ジイル))ジエタノール、1,1'--(2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2,1-ジイル))ビス(プロパン-2-オル)、1,1'--(2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2,1-ジイル))ビス(ブタン-2-オル)、2,2'-((2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2,1-ジイル))ビス(エタン-2,1-ジイル))ビス(オキシ))ジエタノール、1,1'--(2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール-2,1-ジイル))ビス(プロパン-2-オル)；2,2'--(2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(1H-ベンゾ[d]イミダゾール-2,1-ジイル))ジエタノール、及び1,1'--(2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(1H-ベンゾ[d]イミダゾール-2,1-ジイル))ビス(プロパン-2-オル)が含まれる。

40

## 【0053】

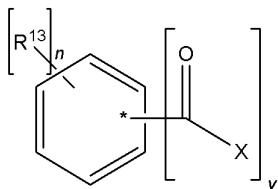
本開示は、アリール-ビス-イミダゾリン化合物を調製するための方法も提供する。-

50

合成様式において、本方法は、アリール二酸またはハロゲン化アリール二酸をアルキレンジアミンと反応させて、ビスアリール-イミダゾリン化合物を提供するステップを含む。例示的な合成様式において、アリール二酸またはハロゲン化アリール二酸は、式X Iの化合物であり、

【0054】

【化15】



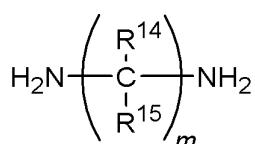
10

【0055】

式中、R<sup>1~3</sup>は、H、ハロゲン、または1つ以上のヘテロ原子を任意に含む線状、分岐状、もしくは環状ヒドロカルビル基であり、Xは、ハロゲンまたは-OHであり、nは、0または1~4の範囲内の整数であり、yは、2である。アルキレンジアミンは、式X I Iの化合物であり、

【0056】

【化16】



20

【0057】

式中、R<sup>1~4</sup>及びR<sup>1~5</sup>は独立して、H及び1つ以上のN、O、またはSヘテロ原子を任意に含むヒドロカルビル基から選択され、mは、2である。

【0058】

反応中、アルキレンジアミンは、アリール二酸またはハロゲン化アリール二酸の量の約2倍以上、例えば約2~約6または約4倍のモル過剰量等の量(モル)で使用され得る。反応は、反応経過中、温度を上昇させることにより行われ得る。例えば、反応温度は、約100~約325の範囲であり、それはその範囲の最低温度からその範囲の最高温度まで上昇させられる。例示的な実施形態において、反応は、約120まで加熱され、約2時間保持され、その後、約200まで上昇させられ、約2時間保持され、その後、約300まで上昇させられ、約3時間保持される。

【0059】

いくつかの実行様式において、アリールビス-イミダゾリン化合物は、本明細書に記載の方法を使用して、アリール二酸またはハロゲン化アリール二酸、例えば二塩化テレフタル酸をアルキレンジアミン、例えばエチレンジアミンと反応させることにより調製され得る。

30

【0060】

反応は、反応経過中、温度を上昇させることにより行われ得る。例えば、反応は、低圧下で、まずは室温で開始され得、次いで、反応経過中、約100~約120の範囲等の温度まで上昇させられ、3時間保持され、その後、約280~約300の範囲の温度まで上昇させられる。

40

【0061】

いくつかの実行様式において、本発明の水性組成物中の使用のためのいくつかのビス-イミダゾリン化合物は、当技術分野で既知の技法を使用して調製され得る。例えば、日本特許第42001548号は、加熱することによりH<sub>2</sub>Sをもたらす化合物の存在下で、脂肪族1,2-ジアミンのニトリルとの反応を記載する。(実施形態において、0.5

50

g の水硫化エチレンジアミンを 13 g のエチレンジアミン及び 8.9 g の MeCN の混合物に添加し、その混合物を 5.5 時間加熱還流して、8.3 g の 2 - メチルイミダゾリンをもたらす。)、2,4 - ジメチルイミダゾリン、2 - フェニルイミダゾリン、1,4 - ビス (2 - イミダゾリニル) ベンゼン、及び 1,4 - ビス (2 - イミダゾリニル) プタンが同様に調製される。Sawa, N. (Nippon Kagaku Zasshi, 89: 780 - 784, 1968) は、単体硫黄 (2,2' - (1,4 - フェニレン) ビス [4,5 - ジヒドロ - イミダゾール) の働きによる 2 - 置換 2 - イミダゾリンの合成を記載する。米国特許第 2,488,094 号は、2,2' - (1,4 - フェニレン) ビス - ベンズイミダゾールを含む種々の芳香族ジイミダゾールの調製を記載する。

## 【0062】

10

R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> の両方が、式 IX 及び X により示されるように、[CH(R<sup>1,1</sup>)CH(R<sup>1,2</sup>)O]<sub>y</sub>H または -R<sup>1,0</sup><sub>x</sub>[CH(R<sup>1,1</sup>)CH(R<sup>1,2</sup>)O]<sub>y</sub>H である場合、化合物の合成は、約 80 ~ 140 の範囲の温度等で、オキシドを添加することにより行われて、イミダゾリン環中の二級アミン基をキャップし得る。キャップされたアミン基からのアルキレンオキシド鎖の延長は、最終生成物重量に基づいて、0.1 ~ 1.0 重量パーセントの塩基触媒 (例えば、NaOH) を使用して実行され得る。

## 【0063】

本開示のビス - イミダゾリン化合物は、銅を含む金属表面の腐食を防止するために使用される水性組成物中に存在し得る。本水性組成物は、所望の量のビス - イミダゾリン腐食抑制剤、任意に 1 つ以上の他の構成成分と事前混合されるものであり得る。次いで、事前混合された組成物は、腐食から保護するよう意図される銅を含む金属構成要素を有するシステムに提供され得る。

20

## 【0064】

他の態様において、本水性組成物は、ビス - イミダゾリン化合物をシステム中に既に存在する水に添加することにより生成される。例えば、ビス - イミダゾリン化合物は、工業用水含有システムに手動で添加され得る。ビス - イミダゾリン化合物は、工業用水含有システム中の水の容積が実用的に予備混合するには大き過ぎる場合、ポンプを使用して当システム中に供給されることもある。

## 【0065】

30

ビス - イミダゾリン化合物含有組成物は、種々のシステムにおいて腐食を抑制するためには使用され得る。例えば、本化合物は、水と接触する銅を含む金属物品の腐食を抑制することが所望される場合、水処理添加物として使用され得る。任意に 1 つ以上の他の構成成分を有する、ビス - イミダゾリン腐食抑制剤を含む水性組成物は、工業用冷却水システム、自動冷却水システム、ガス洗浄システム、蒸気発生システム、蒸発システム、水系冷蔵システム、摩碎、穿孔、切断、鋸切断、または機械システム、油圧システム、及び洗掘システム等の典型的なシステムにおいて使用され得る。

## 【0066】

40

本水性組成物を使用して腐食から保護されるよう意図されるシステムの構成要素は、全体的または部分的に銅から作製され得、鉄、アルミニウム、亜鉛、及びこれらの金属の種々の合金等の他の金属のうちの 1 つまたはこれらの組み合わせ、例えば、鋼鉄及び水性システムで概して使用される黄銅等の他の鉄系合金が任意に含まれる。

## 【0067】

本水性組成物に添加されるビス - イミダゾリン化合物の量は、特定の化合物もしくは使用される化合物の組み合わせ、本組成物中の他の試薬の存在、本組成物を使用するシステムの動作パラメータ、または本組成物と接触するシステム内の金属構成要素の種類及び量により決定され得る。腐食抑制の場合、本組成物中のビス - イミダゾリン化合物の量は、約 0.1 ~ 約 50,000 ppm (すなわち、0.00001 ~ 5% (重量 %)) の範囲、またはより具体的に約 1 ~ 約 500 ppm、または約 1 ~ 約 200 ppm、または約 1 ~ 約 100 ppm の範囲であり得る。

## 【0068】

50

ビス - イミダゾリン化合物に加えて、本組成物には、殺生物剤、ポリマー分散剤、スケール抑制剤、pH調整剤、界面活性剤、及び抗発泡剤から選択される1つ以上の化合物が含まれ得る。

#### 【0069】

腐食抑制を提供するために、ビス - イミダゾリン化合物は、単回用量として水に添加され得るか、または断続的に（例えば、複数用量で）または継続的に添加され得る。システムに添加されるビス - イミダゾリン化合物の量は、本水性組成物が接触する銅を含む金属表面の腐食を抑制するのに十分な「有効量」として機能的に記載され得る。添加されるビス - イミダゾリン化合物の特定の量は、本化合物が接触する構成要素、本水性組成物を有するシステムの動作、システム中の添加化合物（例えば、殺生物剤、スケール抑制剤、分散剤、消泡剤）等、種々の要因に依存し得る。添加後、本水性組成物中の遊離ビス - イミダゾリン化合物の濃度は、保護膜が本水性組成物と接触する銅を含む金属表面上に形成されるため、低下し得る。10

#### 【0070】

追加のビス - イミダゾリン化合物は、断続的または継続的な様式等で必要に応じて本水性組成物に添加され得る。いくつかの実行様式において、さらなるビス - イミダゾリンの添加は、本化合物を含有する保護層の不動態化速度及び持続性等の性能パラメータを把握した上で決定され得る。本水性組成物と接触する銅を含む金属表面も、本組成物に添加される化合物の量が構成要素の金属表面の腐食を防止するのに十分であるかどうかを決定するために調査され得る。動作中の腐食を防止するのに十分なビス - イミダゾリン化合物の量を理解することで、水性システムへの本化合物の断続的または継続的な添加を伴う処理隊が、確立され得る。20

#### 【0071】

ビス - イミダゾリン化合物を含有する本水性組成物には、本組成物中での成長または有機体を抑制するための殺生物剤が含まれ得る。種々の殺生物剤は、細菌性微生物及び他の真核微生物、例えば藻類等を処理するため有効であるとして当技術分野で既知である。例えば、殺生物剤は、グラム陰性の有機体、固着性微生物、硫酸低減細菌、及び藻類バイオマスを制御するために使用され得る。殺生物剤のうちの1つまたは組み合わせが、本組成物中に存在し得る。

#### 【0072】

本水性組成物には、臭素、塩素、次亜塩素酸、次亜塩素酸塩、二酸化塩素、ヨウ素、及び亜塩素酸ナトリウムから選択されるハロゲンまたはハロゲン含有酸化性化合物等の酸化性殺生物剤が含まれ得る。非ハロゲン系酸化性化合物には、過酸化水素及び過マンガン酸カリウムが含まれる。酸化性酸には、過酢酸が含まれる。

#### 【0073】

本組成物には、グルタルアルデヒド等の非酸化性殺生物剤、2 - プロモ - 4 - ヒドロキシアセトフェノン（B H A P）、ジブロモニトリロプロピオンアミド（D B N P A、例えば、D o w（登録商標）抗菌剤7287）、1 , 3 - ジブロモ - 5 , 5 - ジアルキルヒダントイン（D B D A H）、脂肪族アミン（例えば、M e x e l（登録商標）432）、ポリヘキサメチレンビグアニド（P H M B）、イソチアゾロン（例えば、S ea - N i n e（登録商標）、R o h m & H a a s）、2 - チオシアノメチルチオベンゾチアゾール（T C M T B）、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（D I B A M）、塩化アルキルベンジルジメチルアンモニウム及び塩化ベンザルコニウム等の四級アンモニウム化合物、クロロタロニル、ジクロフルアミド、1 - (3 - クロロアリル) - 3 , 5 , 7 - トリアザ - 1 - 塩化アゾニアアダマンタン、2 - メチルチオ - 4 - t e r t ブチルアミノ - 6 - シクロ - プロピルアミノ - ストリアジン（s t r i a z i n e）（例えば、I r g a r o l（登録商標）1051、C i b a）、フェノール、水酸化ナトリウム、トリクロサン、ならびにカルバミン酸塩が含まれ得る。40

#### 【0074】

他の市販される殺生物剤には、N a l c o（登録商標）7330（N a l c o E n e

50

r g y S e r v i c e s , S u g a r L a n d , T X ) 、 B i o s p e r s e ( 登録商標 ) X D 3 8 9 ( A s h l a n d ) 、 B i o c i d e ( 登録商標 ) M C 6 8 W T 、ならびに O m e g a ( 登録商標 ) A Q - 6 1 7 1 ( C h e m e t a l l , N e w P r o v i d e n c e , N J ) が含まれるが、これらに限定されない。

#### 【 0 0 7 5 】

いくつかの実施形態において、本水性組成物には、酸化性及び非酸化性の両方の殺生物剤が含まれ得る。2つの殺生物剤の種類の組成物は、各種類の化学的特性から利益を得る。例えば、酸化性殺生物剤は、最初にプロセス汚染物質を消滅し得、その後、低活性制御バイオスタッフを提供する。非酸化性殺生物剤は、衝撃処理を周期的に提供されて、微生物消滅を提供し得る。水性組成物に添加される殺生物剤（複数可）の量は、特定の殺生物剤、本水性組成物が使用される用途、微生物の汚染の程度、または殺生物剤の適用の時機（例えば、初期または継続）等の要因に基づいて選択され得る。以下の濃度範囲は、冷却水システムに関する特定の殺生物剤の使用を例証するためのものである：B H A P が約 1 ~ 2 0 m g / L 、D I B A M が 4 0 ~ 6 0 m g / L 、D B N P A が 2 5 ~ 3 5 m g / L 、グルタルアルデヒドが 1 0 0 ~ 1 2 5 m g / L 、塩化アルキルベンジルジメチルアンモニウムまたは塩化ベンザルコニウムが 5 0 ~ 1 0 0 m g / L 、T C M T B が 2 0 ~ 5 0 m g / L 。

#### 【 0 0 7 6 】

ビス - イミダゾリン化合物を含有する本水性組成物には、ポリマー分散剤またはスケール抑制剤が含まれ得る。ポリマー分散剤は、溶液からの固体物の沈降及び沈澱物（スケール）の形成を防止するために種々の固体物の分散かまたは懸濁において有効であり得る。よって、多くのポリマー分散剤は、スケール抑制剤としても機能して、カルシウム塩（例えば、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、及びリン酸カルシウム）の沈殿を抑制し得る。

#### 【 0 0 7 7 】

ポリマー分散剤またはスケール抑制剤が、使用するのに所望される場合、それは、本水性組成物中の固体物の種類及び量、ならびに本水性組成物中に他の構成成分（例えば、殺生物剤）が存在する場合、それとの相溶性、かつ本水性組成物の pH 及び温度を含む用途の動作条件等の1つ以上の要因に基づいて選択され得る。

#### 【 0 0 7 8 】

例示的なポリマー分散剤には、ホモポリマー、コポリマー（例えば、ブロック、ランダム）、ターポリマー等の種々のポリマーの種類が含まれる。いくつかの態様において、ポリマー分散剤は、水溶性陰イオン的荷電ポリマーである。陰イオン的荷電ポリマーは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸または無水マレイン酸、イタコン酸または無水イタコン酸、アリル酢酸、及びフマル酸等の不飽和カルボン酸の重合から形成され得る。

#### 【 0 0 7 9 】

ポリマーは、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロピルスルホン酸（A M P S ）、2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロピルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スルホアルキルアクリレート、スルホアルキルメタクリレート、アリルスルホン酸、3 - メタクリルアミド - 2 - ヒドロキシ - プロピルスルホン酸、及びスルホン酸アクリレート等の不飽和スルホン酸から任意に形成され得る。

#### 【 0 0 8 0 】

例示的なポリマー分散剤には、ポリ（アクリル酸）及びポリ（メタクリル酸）ならびにこれらの金属またはアンモニウム塩、アクリル酸 - スルホメチルアクリルアミドアクリルアミドコポリマー（例えば、米国特許第 5 , 3 0 8 , 4 9 8 号を参照）、アクリル酸及び N , N - ジメチルアクリルアミドまたはジアセトンアクリルアミドのコポリマー（例えば、米国特許第 4 , 5 6 6 , 9 7 3 号を参照）が含まれる。

#### 【 0 0 8 1 】

例示的なポリマー分散剤も、市販され、例えば K e m G u a r d ( 登録商標 ) ホモポリマー及びコポリマー ( K e m i r a , A t l a n t a , G A ) 、 O p t i d o s e ( 登録商標 ) 、 A c u m e r ( 登録商標 ) 、 T a m o l ( 登録商標 ) 、 R o m a x ( 登録商標 )

10

20

30

40

50

、ならびにポリマー( R o h m H a a s )である。

#### 【 0 0 8 2 】

多くの一般的に使用されるポリマー分散剤は、比較的により低いポリマー分子量(「重量平均分子量」または $M_w$ 、例えば、A l l c o c k , H . R . a n d L a m p e , F . W . ( 1 9 9 0 ) C o n t e m p o r a r y P o l y m e r C h e m i s t r y ; p g 2 7 1 を参照)を有する。例えば、約 1 0 0 , 0 0 0 D a 未満、または約 5 0 , 0 0 0 D a 未満、例えば約 5 0 0 D a ~ 約 5 0 , 0 0 0 D a 、または約 1 , 0 0 0 D a ~ 約 3 0 , 0 0 0 D a の範囲で分子量を有するポリマー分散剤は、本水性組成物中のポリマー分散剤に関して特定の適用性を有する。

#### 【 0 0 8 3 】

本水性組成物に添加されるポリマー分散剤の量は、使用される特定のポリマー、本水性組成物が使用される用途、及び他の組成試薬が存在する場合、それとの相溶性等の要因に基づいて選択され得る。例示的な濃度は、約 5 ~ 約 5 0 p p m または約 1 0 ~ 約 3 0 p p m の範囲である。

#### 【 0 0 8 4 】

スケール抑制剤は、非ポリマースケール抑制剤も含有し得る。例示的なスケール抑制剤は、アミノホスホン酸塩であるようなホスホン酸塩系化合物である。ホスホン酸塩は、不溶性塩の特定の結晶核表面上に吸着することにより、スケール抑制剤として作用し、それにより、更なる結晶成長を抑制する。

#### 【 0 0 8 5 】

アミノ - トリス(メチレンホスホン酸塩)(AMP)等のアミノメチレンホスホン酸塩、2 - ヒドロキシエチル - アミノ - ビス(メチレンホスホン酸塩)(HEABMP)、エチレン - ジアミン - テトラキス(メチレン - ホスホン酸塩)(EDTMP)、テトラメチレンジアミン - テトラキス - (メチレンホスホン酸塩)(TDTMP)、ヘキサメチレンジアミン - テトラキス(メチレン - ホスホン酸塩)(HDTMP)、2 - ホスホノブタン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸塩(PBTC)、ヒドロキシエチライデン - 1 , 1 - ジホスホン酸塩(HEDP)、及びジエチレントリアミン - ペンタキス(メチレンホスホン酸塩)(DETPMP)(例えば、Demadis , K . D . , and Ketsetzi , A . , ( 2 0 0 7 ) S e p a r a t i o n S c i e n c e a n d T e c h n o l o g y , 4 2 : 1 6 3 9 - 1 6 4 9 : 1 6 3 9 - 1 6 4 9 、及び米国特許第 5 , 0 3 8 , 8 6 1 号を参照)が含まれる。リン酸エステル、ホスホン酸塩、及びホスホン酸スケール抑制剤も、例えばWeatherfordから市販される。

#### 【 0 0 8 6 】

本水性組成物に添加される非ポリマースケール抑制剤の量は、使用される抑制剤、本水性組成物が使用される用途、及び他の組成試薬が存在する場合、それとの相溶性等の要因に基づいて選択され得る。例示的な濃度は、約 5 ~ 約 5 0 p p m または約 1 0 ~ 約 3 0 p p m の範囲である。

#### 【 0 0 8 7 】

ビス - イミダゾリン化合物を含有する本水性組成物には、界面活性剤が含まれ得る。界面活性剤は、冷却水処理システムの構成要素上の油沈澱物を除去または崩壊させるために有用であり得る。界面活性剤の分類には、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、及び陽イオン性界面活性剤が含まれる。界面活性剤の分類は、アルキルフェノールを含むエチレンオキシドの凝縮物、アルコール及びメルカプタンのポリエチレンオキシエーテル、二官能性及び多官能性ポリエチレンオキシエーテル、ならびに酸化パラフィンワックスの脂肪酸(例えば、米国特許第 3 , 5 7 8 , 5 8 9 号を参照)である。特定の例示的な界面活性剤には、ポリエチレングリコール 6 0 0 ジオレイン酸塩及びエトキシリ化ラウリルアルコール(国際公開第 1 9 9 6 / 0 3 1 7 4 9 A 1 号パンフレットを参照)が含まれる。

#### 【 0 0 8 8 】

1 つの例示的な界面活性剤の分類は、脂肪酸アミン(例えば、ポリオキシアルキレン牛

10

20

30

40

50

脂アミン)のポリオキシアルキレン誘導体等のアルコキシリ化アルキルアミン界面活性剤である。市販されるアルコキシリ化アルキルアミン界面活性剤には、例えば Ethomeen (登録商標) C / 15 (Akzo Nobel) が含まれる。別の例示的な界面活性剤の分類は、アルキル化物、エトキシ化物、またはプロポキシリ化物、またはそれらの組み合わせを有するもの等の四級アンモニウム系界面活性剤である。例示的な四級アンモニウム界面活性剤は、商標 Ethoquad (登録商標) 及び Arquad (登録商標) (Akzo Nobel, Chicago, Ill.) で市販される。エトキシリ化リン酸エステル等のアルコキシリ化リン酸エステルは、別の界面活性剤の分類を表す。市販されるエトキシリ化リン酸エステル界面活性剤には、Emphos (登録商標) (Witco Chemicals, of Brooklyn, N.Y.) 及び Stepfac (登録商標) 8170 (Stepan Co., Northfield, Ill.) が含まれる。別の界面活性剤の分類は、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩及びアルキルジフェニルオキシドジスルホン酸塩の塩等のジスルホン酸塩型界面活性剤である。例示的なジスルホン酸塩には、Dowfax 3B2 (登録商標) (Dow Chemicals, Midland, Mich.) 及び Fenopon C0436 (登録商標) (GAF Corp., New York, N.Y.) が含まれる。

## 【0089】

界面活性剤の例示的な濃度は、約1～約100000 ppmまたは約10～約10000 ppmの範囲である。

## 【0090】

ビス-イミダゾリン化合物を含有する本水性組成物には、pH調整剤が含まれ得る。実行様式において、冷却水処理システムのpHを制御することが所望され得る。例えば、pH調整剤は、酸性環境を防止するために使用され得、さもなければ、腐食の可能性が増加し、またアルカリ性環境を防止するためにも使用され得、さもなければ、スケール形成の可能性が増加する。

## 【0091】

pH調整剤を使用する選択は、水況に応じてなされ得る。アルカリ性環境は、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)及び塩酸(HCl)等の酸を使用して調整され得る。酸の添加は、炭酸カルシウム等のスケール形成材料を、硫酸カルシウム等のより可溶性のある形態に(例えば、硫酸を使用することにより)転換し得、これは同様にスケールの蓄積を防止する。

## 【0092】

水性システムに添加されるpH調整剤の量を決定する上で、ラングリア飽和指数(LSI)及びリズナー飽和指数(RSI)等の1つ以上の指数が、分析され得る。酸の添加によるpH調整がスケール制御のために使用されるとき、これらの指数が、システムの構成のために利用される。カルシウムスケールを形成するか、または腐食を促進する水の傾向を示すLSI及びRSI指数は、カルシウム、アルカリ度、pH、溶解された固体物、及び温度の統合パラメータを単一の値に低減する手段を提供する。正のLSI数値(5.0未満のRSI)は、スケール形成水を示し、一方で負のLSI数値(7.0超のRSI)は、スケール溶解水、またはスケール腐食水を示す。通常の実行は、酸添加によるpH調整を利用した場合に+ . 2 ~ + . 5 のわずかに正のLSI数値(5.0~6.0のRSI)を維持し、かついくらかの化学的スケール抑制剤を添加して結果として得られたわずかなスケール傾向に対処することである。

## 【0093】

所望であれば、ビス-イミダゾリン腐食抑制剤の1つ以上の性能態様が測定され得る。例えば、性能態様には、銅を含む金属表面上の腐食抑制剤の不動態化及び持続性が含まれる。本開示の方法及び組成物は、かかる測定から得られる値を使用して任意に記載され得る。

## 【0094】

例えば、不動態化の速度は、本化合物が水性組成物に添加された後、金属表面上にビス-イミダゾリン含有膜を形成するための時間量を指す。ビス-イミダゾリノン含有膜の持

10

20

30

40

50

続性は、水性システム中に（例えば、添加された）腐食抑制剤が存在しないとき、金属表面上に膜が存在する時間を指す。

### 【0095】

#### 実施例1

（参照実施例 - フェニル及びトリルイミダゾリンの調製）

#### 2 - フェニルイミダゾリンの合成：

17 g (0.28 mol) のエチレンジアミン (EDA) を、100 ml の RBF (丸底フラスコ) 中に入れた。20 g (0.14 mol) の塩化ベンゾイルを、0 度で継続的に攪拌しながら EDA に徐々に添加した。反応混合物を、120 度で 2 時間還流させた。温度を最大 200 度まで次第に高め、2 時間その状態で加熱し続けた。水を、300 度で除去した。化合物を、NMR 及び LCMS 手法を使用することにより分析した。  
10

### 【0096】

2 - フェニルイミダゾリンに関する分光データ：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) : 3.79 (4H, m, -CH<sub>2</sub>) ; 7.43 (1H, t, -NH) ; 7.52 ~ 7.83 (5H, m, 芳香族 - H) ; <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) : 44.5, 127.9, 128.7, 129.3, 134.6, 166.5 ; MS (EI) m/z : 147.09 (100 %)。

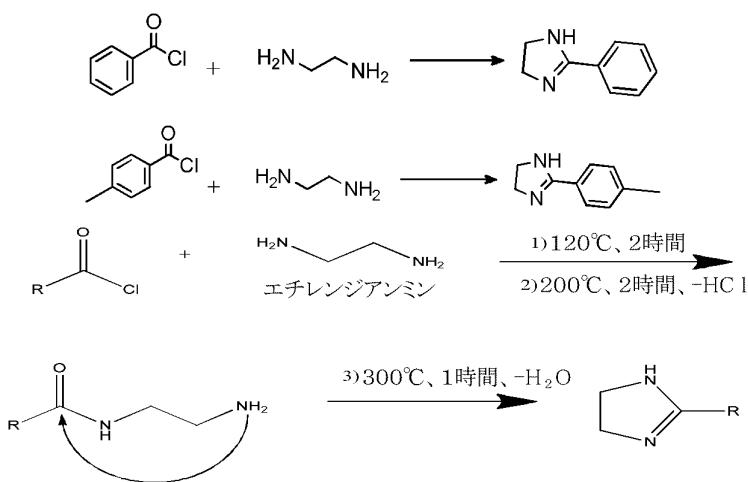
### 【0097】

#### 2 - (p - トリル) イミダゾリンの合成：

10 g (0.0646 mol) の p - 塩化トルオイルを、100 ml の RBF 中で、0 度で継続的に攪拌しながら 7.76 g (0.13 mol) の EDA 中に緩徐に添加した。反応質量を、100 ~ 120 度で 3 時間還流させた。反応温度を最大 200 度まで上昇させ、それをその状態で 2 時間維持した。次いで、反応質量を、低圧下で 280 ~ 300 度で加熱して、水及び過剰 EDA を除去した。得られた生成物を、NMR 及び LCMS 手法を使用することにより分析した。2 - フェニル及び 2 - (p - トリル) イミダゾリンの合成のための反応スキームは、以下のとおり示される。2 - (p - トリル) イミダゾリンに関する分光データ：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) : 2.34 (3H, t) ; 3.76 (4H, t, 2x - CH<sub>2</sub>) ; 7.43 (1H, t, -NH) ; 7.28 ~ 7.71 (4H, m, 芳香族 - H) ; <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) : 20.8, 44.3, 119, 127.8, 129.9, 146.3, 166.3 ; MS (EI) m/z : 161.1 (100 %)。  
20  
30

### 【0098】

#### 【化17】



### 【0099】

#### 実施例2

フェニルビス - イミダゾリンの調製

ビスイミダゾリン誘導体、すなわち、1, 4 - ビス ( 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - イミダゾール - 2 - イル ) ベンゼンの合成 :

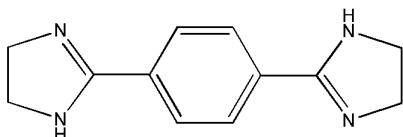
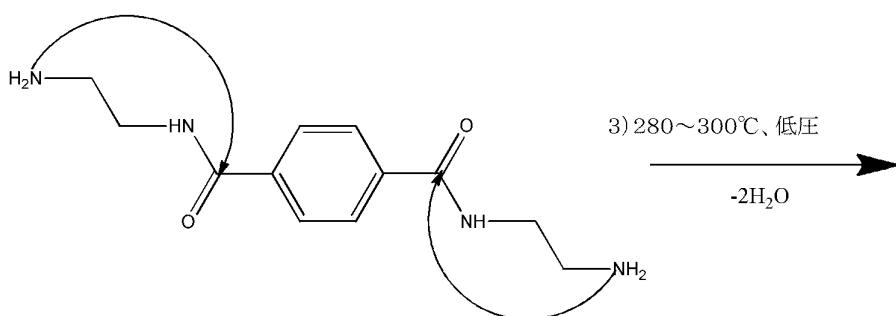
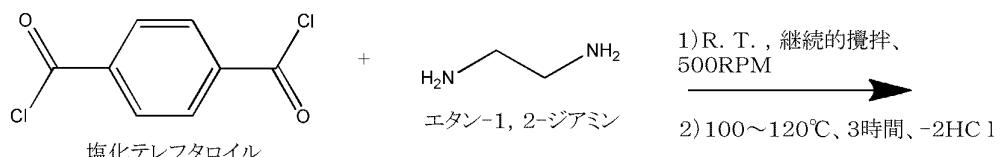
10 g ( 0 . 0 5 m o l ) の塩化テレフタロイルを、100 ml の R B F 中に入れた。11.8 g ( 0 . 1 9 m o l ) の E D A を、500 R P M で継続的に扇動しながら、0で塩化テレフタロイルに徐々に添加した。反応質量を、R . T . ( 室温 ) で1時間攪拌し、次いで100 ~ 120 で3時間加熱した。反応温度を、継続的に最大280 ~ 300まで上昇させ、混合物を2時間加熱した。水を、真空蒸留組立を使用することにより同時に除去した。

【 0 1 0 0 】

生成物を、N M R 及びL C M S 方法により分析した。1, 4 - ビス ( 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - イミダゾール - 2 - イル ) ベンゼンに関する分光データ : <sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z 、 D <sub>2</sub> O ) : 3 . 7 9 ( 8 H, m, 4 x - C H <sub>2</sub> ) ; 7 . 4 3 ( 2 H, t, - N H ) ; 8 . 1 ( 4 H, m, 芳香族 - H ) ; <sup>13</sup> C N M R ( 4 0 0 M H z 、 D <sub>2</sub> O ) : 4 8 . 8 、 1 2 9 . 3 、 1 3 6 . 3 、 1 6 5 . 7 4 ; M S ( E I ) m / z : 2 1 5 . 1 2 ( 1 0 0 % ) 。

【 0 1 0 1 】

【 化 1 8 】



1, 4 - ビス ( 4 , 5 - ジヒドロ - 1 H - イミダゾール - 2 - イル ) ベンゼン

【 0 1 0 2 】

実施例 3

腐食試験

腐食抑制の性能評価試行を、A S T M G 3 1 - 7 2 規格の指針に基づく金属クーポン試験手順を使用して実施した。I S 1 9 7 2 により作られ、5 0 m m × 2 5 m m × 2 m m のサイズの銅クーポンを実験のための試験片として使用した。希釈硝酸 ( 3 . 5 重量 / 重量 % ) を試験溶液として使用し、試験中、3 0 0 r p m の速度で扇動しながら50の温度に維持した。これは、工業的銅腐食抑制において直面される典型的な状況条件と比較して、促進される試験条件でのシステムの著しい酸化性の種類を表す。空試験において、金属クーポンを洗浄 / 乾燥させ、試験前に秤量し、試験中プロセス条件下で4時間希釈酸性溶液中に浸漬し続け、次いで溶液から取り出し、洗浄 / 乾燥させて、再度秤量した。クーポン ( ~ 1 . 3 % ) の質量損失を使用して、試験条件下での試験片における腐食の程

40

50

度を測定した。性能評価の実施において、添加物（抑制剤）試料を、特定の用量で試験溶液に添加し、システム中に金属クーポンを導入する前に十分な分散のために攪拌した。クーポン中の質量損失を決定するための手順ならびに試験条件は、空試験のために使用されたものと同じであった。添加物の腐食抑制性能を、以下のとおり算出した。

## 【0103】

## 【数1】

$$\text{腐食防止\%} = \left[ 1 - \frac{\text{添加物有の質量損失}}{\text{添加物無しの質量損失}} \right] \times 100$$

## 【0104】

10

得られた性能評価結果は、ビス・イミダゾリン化合物が厳しい試験条件下でさえも銅等の金属に関して、非ビス化合物を上回る、より良好な腐食抑制を提供することを示した。ビス・イミダゾリン化合物は、水準基準（トリアゾール）との類似性能を示した。非芳香族ビス・イミダゾリン及び／または非イミダゾリン化合物（脂肪族脂肪酸系、アミノエチルピペラジン由来の芳香族アミド）は、厳しい条件下で有効な銅腐食抑制を得るために分子中の芳香族及びビス・イミダゾリン部分の両方に対する要求を示唆する抑制性能の低下を示す。

## 【0105】

## 【表1】

表1

20

試料番号	添加物	構造	用量 (p p m)	腐食抑制%
1	空（抑制剤なし）	—	—	0. 0
2	トリルトリアゾール		1 0 0	9 9. 0
3	ベンゾトリアゾール		1 0 0	9 9. 1
4	フェニルイミダゾリン		1 0 0	9 6. 6
5	トリルイミダゾリン		1 0 0	9 6. 1
6	フェニルビスーイミダゾリン		1 0 0	9 8. 5
7	オレイン酸+EDAビスーイミダゾリン		1 0 0	2 3. 7
8	ジピコリン酸-AEP系ジアミド		1 0 0	5 4. 3

## 【0106】

40

## 実施例4

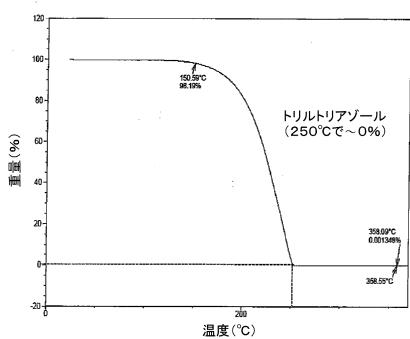
## 熱安定性

熱安定性試験を、熱重量分析を使用して、トリルトリアゾール、フェニルイミダゾリン、トリルイミダゾリン、及びフェニルビス・イミダゾリンを含む組成物で実行した。

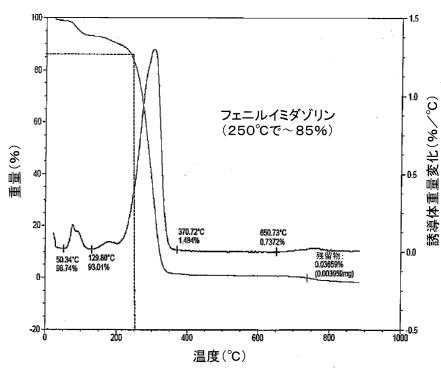
## 【0107】

試料の熱重量分析を、EVA炉を有するTA機器Q500モデルを使用して行った。約5～15mgの試料を、清潔なプラチナ試料皿に入れた。分析を、窒素雰囲気中で、周囲温度から900まで毎分10の加熱速度で実行した。試料バージガス及びバランスの速度はそれぞれ、90ml／分及び10ml／分であった。

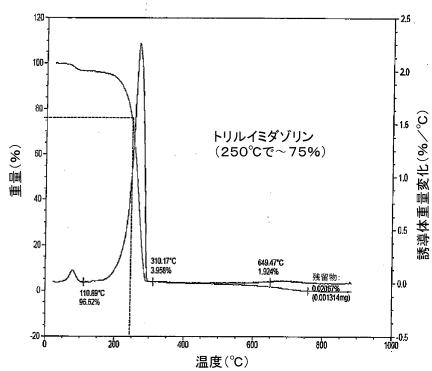
【図1】



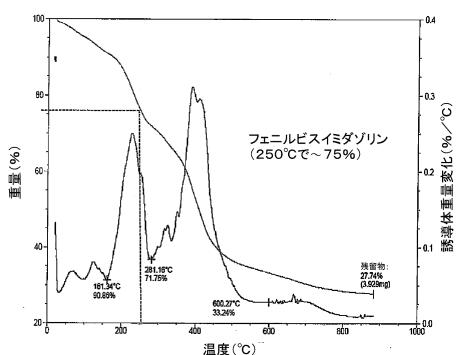
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100102990  
弁理士 小林 良博

(72)発明者 リテシュ・グラバニ  
インド共和国 ヴァドダラ 390001 アール・ヴィ・デサイ・ロード ガンゴトリ・アパートメンツ 302-エイ

(72)発明者 スティーブン・ダブリュ・キング  
アメリカ合衆国 テキサス州 77573 リーグ・シティ レイク・スター・ドライブ 395  
8

(72)発明者 ディーパック・ディショルカ  
インド共和国 ヴィタワ 400605 テイン-ベラプール・ロード ソック・アドレス・ダモ  
ダール・ヴィタウカ-マーグ ゴバルクリシュナ・コーブ・ハウジング エイ/102

(72)発明者 スン-ユ・ク  
アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ユカリパス・ストリート 1  
01 アパートメント 8204

審査官 印出 亮太

(56)参考文献 特開2000-096272 (JP, A)  
米国特許第04614600 (US, A)  
特開平06-268356 (JP, A)  
特開昭58-055463 (JP, A)  
G.I.Shin et al., A New Synthetic Route to Poly(benzimidazole) and the Related Model Reactions to Imidazoline and Benzimidazole, Bull. Korean Chem. Soc., 1996年, Vol. 17, No. 1, p. 29-33  
D. Christopher Braddok et al., The reaction of aromatic dialdehydes with enantiopure 1,2-diamines: an expeditious route to enantiopure tricyclic amidines, Tetrahedron: Asymmetry, 2010年, Vol. 21, p. 2911-2919

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 23 F 11/00  
C 07 D 233/00  
C 09 D 5/00  
C 11 D 1/00 - 19/00