

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 732 018

②1 N° d'enregistrement national : **95 04562**

⑤1 Int Cl⁶ : C 07 D 235/28, C 08 G 65/26, C 09 K 15/30, C 23 F 11/16

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.03.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 27.09.96 Bulletin 96/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : BP CHEMICALS SNC SOCIETE EN NOM COLLECTIF — FR.

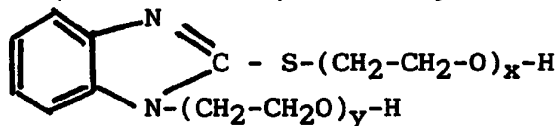
⑦2 Inventeur(s) : POINAS ROGER et BRES PHILIPPE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : BP CHEMICALS SNC.

⑤4 ETHOXYLAT D'UN DERIVE DU BENZIMIDAZOLE, PREPARATION ET UTILISATION COMME AGENT ANTI-CORROSION DANS UN FLUIDE AQUEUX.

⑤7 La présente invention concerne un éthoxylat du mercapto-2 benzimidazole ayant la formule générale



dans laquelle x et y sont des nombres identiques ou différents au moins égaux à 1 et dont la somme $x + y = 2$ à 100.

L'éthoxylat peut être caractérisé par une largeur de distribution des masses moléculaires allant de 1,00 à 1,25.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un éthoxylat du mercapto-2 benzimidazole caractérisé en ce que dans un réacteur on fait réagir un mélange contenant le mercapto-2 benzimidazole, un catalyseur et un diluant liquide, avec de l'oxyde d'éthylène. Elle concerne également l'utilisation de l'éthoxylat comme agent anti-corrosion dans un fluide aqueux notamment de transfert de chaleur.

FR 2 732 018 - A1



La présente invention concerne un éthoxylat du mercapto-2 benzimidazole. Elle concerne également un procédé de préparation de l'éthoxylat, ainsi que son utilisation, notamment comme agent anti-corrosion dans une composition d'antigel.

Il est déjà connu des procédés de préparation d'éthoxylats par réaction directe d'oxyde d'éthylène sur une souche qui peut être une amine ou un alcool primaire sous forme liquide. Cependant, ces procédés sont peu adaptés à l'éthoxylation du mercapto-2 benzimidazole (M2B), du fait que le M2B est un solide peu soluble dans les solvants organiques habituels.

On connaît un éthoxylat du mercapto-2 benzimidazole qui présente une distribution des masses moléculaires relativement large et qui est, en particulier, vendu par la société BAYER AG (Allemagne) sous la référence commerciale PREVENTOL CI-6 ®. Selon la formule décrite dans l'article publié dans Werkstoffe und Korrosion 37 (1986) pages 223 à 229, ce produit comporte des maillons dérivés de l'oxyde d'éthylène fixés uniquement sur l'atome de soufre du mercapto-2 benzimidazole, alors que l'atome d'azote secondaire du mercapto-2 benzimidazole, c'est à dire l'atome d'azote lié à un atome d'hydrogène, n'est pas éthoxylé.

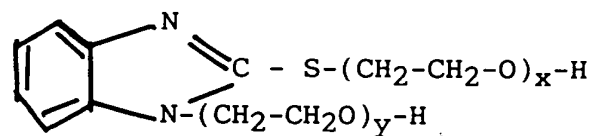
Selon la demande de brevet JP 05017894-A, il est connu un procédé de préparation d'un éthoxylat du mercapto-2 benzimidazole qui comporte également des maillons dérivés d'un époxyde fixés uniquement sur l'atome de soufre.

Il a été maintenant trouvé un nouvel éthoxylat

du mercapto-2 benzimidazole comportant au moins un maillon
dérivé de l'oxyde d'éthylène fixé sur l'atome de soufre et au
moins un maillon dérivé de l'oxyde d'éthylène fixé sur l'atome
d'azote secondaire. Il peut en outre être caractérisé par une
5 distribution étroite des masses moléculaires.

Le nouvel éthoxylat peut être préparé par un
procédé qui comprend une réaction entre le mercapto-2
benzimidazole et de l'oxyde d'éthylène, réaction qui présente
l'avantage de pouvoir être réalisée à basse pression et à basse
10 température. Le procédé peut comporter plusieurs étapes et en
particulier une première étape qui consiste à préparer un
produit intermédiaire.

La présente invention a donc pour objet un
nouvel éthoxylat du mercapto-2 benzimidazole ayant la formule
15 générale



20 dans laquelle x et y sont des nombres identiques ou différents
au moins égaux à 1 et dont la somme $x+y = 2$ à 100, de
préférence 3 à 10, en particulier de 5 à 8 ou 6 à 7.

Le nouvel éthoxylat peut se présenter sous la
25 forme d'un liquide visqueux, légèrement coloré. Il a de
préférence une distribution des masses moléculaires très
étroite, notamment plus étroite que les éthoxylats déjà connus.
Il peut être caractérisé par une largeur de la distribution des
masses moléculaires, mesurée par GPC, allant de 1,00 à 1,25, de
30 préférence de 1,00 à 1,20 et plus particulièrement de 1,00 à
1,15. Comme tout éthoxylat ou produit oligomérique ou
polymérique, le nouvel éthoxylat est généralement un mélange de
plusieurs produits. Toutefois, en raison d'une distribution
très étroite des masses moléculaires, le nouvel éthoxylat est
35 très proche d'un produit unique et répond en moyenne à la

formule générale citée préalablement.

L'éthoxylat de l'invention contient donc au total, de 2 à 100, de préférence de 3 à 10, et en particulier de 5 à 8 ou 6 à 7 moles de motifs dérivés de l'oxyde d'éthylène par mole de mercapto-2 benzimidazole. Le mercapto-2 benzimidazole comporte deux hétéroatomes liés à un atome d'hydrogène et susceptibles de réagir avec l'oxyde d'éthylène : un atome de soufre et un atome d'azote secondaire. L'éthoxylat de l'invention est caractérisé par le fait qu'il comporte au moins un maillon dérivé de l'oxyde d'éthylène sur chacun des deux atomes cités. Cette présence de maillons d'oxyde d'éthylène sur l'atome d'azote et sur l'atome de soufre, caractérisée par exemple par résonance magnétique nucléaire, a également été constatée sur le produit intermédiaire préparé lors d'un procédé en plusieurs étapes. Par ailleurs, pour le produit intermédiaire, comme pour l'éthoxylat final, on constate qu'il y a en moyenne substantiellement autant de motifs d'oxyde d'éthylène sur l'atome de soufre et que sur l'atome d'azote. Cette constatation a généralement été aussi constatée lorsque l'éthoxylat contient de 3 à 10, de préférence de 5 à 8 ou de 6 à 7 moles de motifs d'oxyde d'éthylène.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un éthoxylat du mercapto-2 benzimidazole, caractérisé en ce que dans un réacteur on fait réagir un mélange contenant du mercapto-2 benzimidazole, un catalyseur et un diluant liquide, avec de l'oxyde d'éthylène.

Le procédé de la présente invention comporte tout d'abord la préparation d'un mélange contenant un catalyseur, un diluant liquide et le mercapto-2 benzimidazole. Ce mélange peut être obtenu en ajoutant un catalyseur dans le diluant liquide de façon à obtenir un prémélange, et en introduisant ensuite le mercapto-2 benzimidazole dans le prémélange.

Le catalyseur utilisé est en général un catalyseur basique comme par exemple la soude ou la potasse. La

quantité de catalyseur peut être telle que dans l'éthoxylat final obtenu en fin de réaction on trouve de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 1 % en poids de catalyseur. De ce fait, la quantité de catalyseur mise en oeuvre dans le mélange peut
5 représenter entre 0,03 et 30 %, de préférence entre 0,3 et 3 % en poids par rapport au mercapto-2 benzimidazole.

Le diluant liquide est en général un liquide organique. Il peut être un alcool, de préférence un alcool tertiaire, ayant par exemple de 4 à 10 atomes de carbone. Le
10 plus souvent on utilise le tertiobutanol. Le diluant liquide peut encore être un liquide hydrocarboné, ayant par exemple de 3 à 12 atomes de carbone, en particulier un cycloalcane tel que le cyclohexane, ou un alcane tel que le n-hexane, le n-heptane ou le n-octane. On utilise en général de 50 à 1500 ml, de
15 préférence de 100 à 800 ml de diluant liquide pour 100 g de mercapto-2 benzimidazole mis en oeuvre.

Pour réaliser la réaction, le mélange obtenu peut être porté à une température initiale de 20 à 180°C, de préférence de 50 à 150°C, puis on ajoute de l'oxyde d'éthylène
20 au mélange dans le réacteur. Le plus souvent, l'addition d'oxyde d'éthylène est réalisée de façon à obtenir une pression relative totale allant de 0,2 à 1 MPa, de préférence de 0,3 à 0,6 MPa. Initialement, le réacteur contient en général un gaz inerte qui peut être de l'azote. De ce fait, la pression
25 partielle d'oxyde d'éthylène peut représenter, le plus souvent, de 60 à 90 % de la pression relative totale. On peut maintenir la pression relative totale substantiellement constante dans le réacteur pendant toute la durée de la réaction, notamment par une addition continue ou semi-continue d'oxyde d'éthylène
30 au mélange dans le réacteur, en particulier en une quantité correspondant à celle consommée. La quantité totale d'oxyde d'éthylène ajoutée au mélange peut être de 2 à 100, de préférence de 3 à 10, et en particulier de 5 à 8 ou 6 à 7 moles par mole de mercapto-2 benzimidazole. On considère que
35 pratiquement la totalité de l'oxyde d'éthylène ajoutée peut se

fixer sur le mercapto-2 benzimidazole en particulier sur les hétéroatomes de soufre et d'azote secondaire, et ensuite polymériser. Dans la pratique, on observe que le taux de fixation de l'oxyde d'éthylène sur le mercapto-2 benzimidazole est supérieur à 90 % et le plus souvent supérieur à 95 % et plus particulièrement supérieur à 98 %. Durant la réaction, la température peut être maintenue constante et égale ou voisine de la température initiale du mélange. La durée de la réaction est fonction de la quantité de catalyseur mise en oeuvre. En général, la durée est comprise entre 1 et 10, de préférence entre 4 et 6 heures.

On constate que la vitesse de la réaction est relativement faible en début de réaction, en particulier durant les premiers instants, par exemple la première heure. Ce phénomène peut s'expliquer par la très faible solubilité du mercapto-2 benzimidazole dans les diluants liquides utilisés.

Pour augmenter la productivité horaire du réacteur, selon une première variante de l'invention, le procédé peut comprendre au moins une opération intermédiaire réalisée au cours de la réaction et pendant laquelle une partie ou de préférence la totalité du mercapto-2 benzimidazole non encore éthoxylé et présent à l'état solide en suspension dans le diluant liquide est éliminée du réacteur.

Pour réaliser cette variante, le procédé peut ainsi comprendre deux étapes. La première étape consiste à préparer un éthoxylat intermédiaire et la deuxième étape consiste à terminer la réaction dans le réacteur avec le produit intermédiaire qui est débarrassé, en partie ou totalement, du mercapto-2 benzimidazole résiduel solide au cours de l'opération intermédiaire citée préalablement.

Ces deux étapes peuvent être réalisées dans des conditions de température et de pression identiques ou différentes. En particulier, la température peut être comprise entre 20 et 180°C, le plus souvent entre 50 et 150°C. La pression relative totale peut être maintenue en dessous de 1

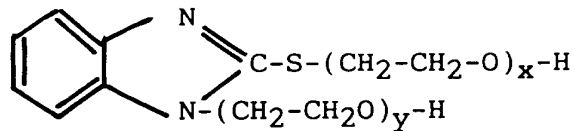
MPa, et en particulier entre 0,2 et 1 MPa, de préférence entre 0,3 et 0,6 MPa.

Lors de la première étape, on fait réagir le mélange contenant le mercapto-2 benzimidazole, le catalyseur et le diluant liquide, avec de préférence une faible quantité d'oxyde d'éthylène de façon à obtenir le produit intermédiaire. Cette étape est arrêtée le plus souvent lorsqu'on a fixé en moyenne de 0,5 à 10, de préférence de 1 à 3, et en particulier 2 moles de motif d'oxyde d'éthylène sur une mole de mercapto-2 benzimidazole.

A la fin de la première étape, on peut arrêter la réaction en diminuant la température du réacteur, de préférence jusqu'à la température ambiante et en arrêtant l'addition d'oxyde d'éthylène au mélange dans le réacteur. Puis on sépare le mercapto-2 benzimidazole solide et non réagi du liquide récupéré. Cette séparation peut être réalisée par filtration ou par décantation. Le diluant liquide peut être éliminé par entraînement à la vapeur dans le cas d'un diluant liquide alcoolique. Lorsqu'on utilise un diluant liquide hydrocarboné l'élimination du diluant liquide peut se faire par simple décantation et séparation en deux phases, une phase inférieure correspondant au produit intermédiaire et une phase supérieure correspondant au diluant liquide. Le produit intermédiaire est avantageusement neutralisé à l'aide d'une terre absorbante. Par ailleurs, il peut être avantageusement analysé afin de connaître la quantité de motifs d'oxyde d'éthylène fixée sur le mercapto-2 benzimidazole pour ensuite déterminer la quantité d'oxyde d'éthylène à mettre en oeuvre lors de la deuxième étape. Il est avantageusement conservé sous une atmosphère d'un gaz inerte, tel que l'azote.

Le produit intermédiaire peut avoir la formule générale suivante

5



dans laquelle x et y représentent des nombres identiques ou
 10 différents dont la somme $x + y = 0,5$ à 10, de préférence 1 à 3,
 en particulier 2 et notamment avec $x = y = 1$. Par ailleurs,
 dans cette formule générale on a de préférence $x \geq 1$ et $y \geq 1$.

La deuxième étape est réalisée en faisant
 réagir le produit intermédiaire, éventuellement dans un diluant
 15 liquide, avec de l'oxyde d'éthylène. Lors de cette deuxième
 étape, on peut ajouter au produit intermédiaire un catalyseur
 tel que celui utilisé dans la première étape, en particulier
 lorsqu'il a été neutralisé. Le produit intermédiaire est en
 général un liquide soluble dans le diluant liquide. De ce fait,
 20 la quantité de diluant liquide mise en oeuvre peut être moins
 importante que celle mise en oeuvre lors de la première étape.
 Lorsque la viscosité du produit intermédiaire est faible on
 peut réaliser la deuxième étape avec une très faible quantité
 de diluant liquide ou même en l'absence de diluant liquide.
 25 Lorsqu'on utilise un diluant liquide, il peut être en principe
 identique à celui utilisé lors de la première étape. On peut
 utiliser de 50 à 1000 ml, de préférence de 100 à 500 ml de
 diluant liquide pour 100 g de produit intermédiaire.

Durant la deuxième étape, on peut utiliser la
 30 totalité ou une fraction du produit intermédiaire issu de la
 première étape. On peut en particulier utiliser entre 10 et 90
 %, le plus souvent entre 20 et 60 % en poids de la quantité de
 produit intermédiaire obtenu. La deuxième étape est arrêtée
 lorsqu'on a fixé la quantité d'oxyde d'éthylène désirée sur le
 35 produit intermédiaire. Durant cette deuxième étape, la vitesse

de la réaction est beaucoup plus rapide que celle constatée lors de la première étape.

L'avantage d'un procédé en deux étapes par rapport à celui en une étape tel que décrit ci-dessus réside dans une meilleure réactivité des constituants mis en oeuvre et dans la réduction des durées de réaction pour une quantité donnée d'éthoxylat à préparer. En effet, la mise en oeuvre d'une faible quantité d'oxyde d'éthylène pendant la première étape permet, grâce à une diminution de l'encombrement stérique autour des atomes d'hydrogène liés aux hétéroatomes du mercapto-2 benzimidazole, de faciliter la solubilisation du mercapto-2 benzimidazole ou de l'éthoxylat intermédiaire ainsi obtenu pendant la deuxième étape du procédé.

Selon une autre variante de l'invention, pour augmenter la productivité du réacteur, le procédé peut comprendre une étape intermédiaire réalisée au cours de la réaction et pendant laquelle on élimine une partie du milieu liquide présent dans le réacteur, notamment dans le but de diminuer le volume de liquide et ainsi d'augmenter le volume disponible dans le réacteur pour ajouter l'oxyde d'éthylène. Dans cette variante, on termine la préparation de l'éthoxylat avec le milieu liquide restant. Ce dernier est éventuellement débarrassé des matières solides présentes et en particulier du mercapto-2 benzimidazole solide non transformé. Ainsi, les deux variantes de l'invention peuvent être réalisées lors de la préparation de l'éthoxylat.

A la fin du procédé, le nouvel éthoxylat obtenu est avantageusement séparé du diluant liquide. Lorsque le diluant liquide est un alcool, la séparation peut s'effectuer par filtration et entraînement à la vapeur du diluant liquide c'est à dire par "stripping". Dans le cas d'un diluant liquide hydrocarboné, la séparation peut se faire par simple décantation et séparation en deux phases, une phase inférieure correspondant au nouvel éthoxylat et une phase supérieure correspondant au diluant liquide.

Avant d'être utilisé, l'éthoxylat est
avantageusement neutralisé en particulier par mise en contact
avec une terre absorbante, comme par exemple le magnésol ® qui
est un silicate de magnésol également connu sous le nom
5 d'ambosol ®. Le catalyseur neutralisé peut être éliminé de
l'éthoxylat par filtration.

L'éthoxylat de l'invention peut être
avantageusement utilisé comme agent anti-corrosion dans des
fluides aqueux, notamment des fluides de transfert de chaleur
10 pour voitures automobiles, obtenus à partir d'une composition
d'antigel.

Les compositions d'antigel comprennent
essentiellement un composé organique soluble dans l'eau
abaissant le point de congélation en particulier un alcool
15 liquide tel qu'un glycol, par exemple le monoéthylène glycol ou
le monopropylène glycol. A ces compositions, on ajoute
généralement en faible quantité des inhibiteurs de corrosion.
On peut aussi ajouter d'autres additifs comme des agents
antimousse et antidépôts, des agents stabilisants, antitartre
20 et séquestrants des métaux alcalino-terreux et d'autres ions
métalliques bivalents tels qu'un sel d'un acide
poly(aldéhydocarboxylique).

On a constaté que l'éthoxylat de l'invention
est un excellent inhibiteur de corrosion des métaux légers
25 comme le cuivre, ou d'alliages contenant un métal léger comme
le laiton. L'éthoxylat est particulièrement utilisé dans des
compositions d'antigel contenant un silicate, un acide
carboxylique ou encore du tétraborate de sodium utilisé comme
agent tampon. Il peut être utilisé dans une composition antigel
30 en une concentration allant de 0,01 à 1 %, de préférence de
0,05 à 0,5 % en poids. La composition d'antigel est par la
suite diluée avec de l'eau pour obtenir un fluide aqueux de
transfert de chaleur. Ce dernier contient de 10 à 90 %, de
préférence de 25 à 65 % en poids de composition d'antigel.

35

Méthode de mesure de la distribution des masses moléculaires

Dans la présente invention, la distribution des masses moléculaires des éthoxylats ou du produit intermédiaire est calculée par le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids, M_w , à la masse moléculaire moyenne en nombre, M_n , à partir d'une courbe obtenue par un appareillage GPC (chromatographie par perméation de gel) qui comprend une pompe Waters 501 ®, un réfractomètre Waters R 410 ® et un jeu de 4 colonnes SHODEX ® consécutives (KF 802, KF 802.5, KF 803, KF 804). Les conditions opératoires sont les suivantes :

- solvant : tétrahydrofuranne
- débit : 1 ml par minute
- température : ambiante
- concentration de l'échantillon analysé : 1,5 % en poids
- volume d'injection : 5 μ l
- détection réfractométrique
- étalonnage par des polyéthylèneglycols vendus par BP CHEMICALS S.N.C. (France) : BREOX PEG 200, PEG 400, PEG 600 et PEG 1500 ®.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

Exemples 1 à 4 : préparation d'un éthoxylat

Dans un réacteur muni d'un système d'agitation et d'une double enveloppe, on introduit sous atmosphère d'azote un diluant liquide , puis un catalyseur et le mercapto-2 benzimidazole en des quantités telles qu'indiquées dans le tableau 1. Le réacteur est alors chauffé à la température indiquée dans le tableau 1, puis on y introduit l'oxyde d'éthylène jusqu'à atteindre une pression totale relative de 0,4 MPa. On laisse alors réagir l'oxyde d'éthylène pendant une durée telle

qu'indiquée dans le tableau 1, avec un rapport molaire entre l'oxyde d'éthylène et le mercapto-2 benzimidazole tel qu'indiqué dans le tableau 1. Au bout de ce temps, on récupère un éthoxylat que l'on sépare par filtration et "stripping" du diluant liquide ou par décantation et séparation du diluant liquide .

On constate que les éthoxylats de l'invention ont une distribution plus étroite que celle du produit commercial "PREVENTOL CI 6" ® : le "PREVENTOL CI 6" ® a une largeur de 1,27, tandis que l'éthoxylat de l'exemple 2 a une largeur de 1,13.

Exemple 5

Dans un réacteur d'une capacité utile de 800 litres et muni d'une boucle de recirculation avec un échangeur, on introduit sous atmosphère d'azote et à température ambiante 360 litres de n-heptane, de la potasse comme catalyseur en une quantité telle que la concentration poids de potasse dans le produit final soit de 0,2 %, puis enfin 144 kg de mercapto-2 benzimidazole. Le mélange ainsi obtenu est alors mis en circulation au travers de la boucle et chauffé à une température de 130°C. On introduit l'oxyde d'éthylène jusqu'à atteindre une pression totale relative de 0,4 MPa. On laisse alors réagir l'oxyde d'éthylène pendant une durée de 14 heures, avec un rapport molaire entre l'oxyde d'éthylène et le mercapto-2 benzimidazole égal à 7. Au bout du temps de réaction, on arrête la chauffe et la circulation et par décantation on sépare l'éthoxylat du n-heptane.

Exemples 6 et 7 : Utilisation des éthoxylats dans des liquides de refroidissement

Les éthoxylats préparés aux exemples 1 et 2 sont utilisés comme

agents anti-corrosion dans des compositions d'antigel,
notamment les compositions suivantes :

Composition A

5

Constituants % en poids

	monoéthylèneglycol	93,795
	borax, 10 H ₂ O	3,0
10	4-nitrophénol	0,01
	nitrate de calcium	0,05
	nitrate de potassium	0,3
	tolyltriazole	0,2
	Belgard EV 2000 ® (1)	0,4
15	POC HS 2020 ® (2)	0,3
	Wacker GF 20 ® (3)	0,14
	molybdate de sodium, 2 H ₂ O	0,14
	tungstate de sodium, 2 H ₂ O	0,05
	soude à 50 %	0,5
20	métasilicate de sodium, 5 H ₂ O	0,30
	acide anthranilique	0,02
	eau	0,7
	éthoxylat de l'exemple 1	0,09
	mercapto-5 phényltétrazole	0,005

25

(1) fabriqué par FMC Corporation Limited

(2) fabriqué par DEGUSSA

(3) fabriqué par Wacker Chemie GmbH

30 **Composition B**

Elle est identique à la composition A, à l'exception que l'on
utilise l'éthoxylat de l'exemple 2 à la place de celui de
l'exemple 1.

35

Pour la composition B, on a mesuré plusieurs caractéristiques. Le tableau 4 indique le pH mesuré selon la méthode ASTM-D-1287/85 pour un fluide aqueux contenant en volume 33 % de composition d'antigel. On mesure aussi la réserve d'alcalinité
5 selon la méthode ASTM-D-1121/88.

Le tableau 4 indique également les résultats du test de corrosion verrerie réalisé selon la méthode ASTM-D-1384/87.

Les résultats montrent que la composition B est
10 particulièrement utile pour lutter contre la corrosion du cuivre et du laiton.

Exemples 8 à 11 : préparation d'éthoxylat intermédiaire
15 **(première étape)**

Dans un réacteur muni d'un système d'agitation et d'une double enveloppe, on introduit sous atmosphère d'azote un diluant liquide , puis un catalyseur et le mercapto-2 benzimidazole en
20 des quantités telles qu'indiquées dans le tableau 2. Le réacteur est alors chauffé à la température indiquée dans le tableau 2, puis on y introduit l'oxyde d'éthylène jusqu'à atteindre une pression totale relative de 0,4 MPa. On laisse alors réagir l'oxyde d'éthylène pendant une durée telle
25 qu'indiquée dans le tableau 2, avec un rapport molaire entre l'oxyde d'éthylène et le mercapto-2 benzimidazole tel qu'indiqué dans le tableau 2. Au bout de ce temps, on récupère un éthoxylat intermédiaire après filtration du mercapto-2 benzimidazole solide non transformé et par "stripping" du
30 diluant liquide ou par décantation et séparation du diluant liquide.

Exemples 12 à 15 : préparation d'éthoxylat (deuxième étape)

35 Dans un réacteur muni d'un système d'agitation et d'une double

enveloppe, on introduit sous atmosphère d'azote un diluant liquide et l'éthoxylat intermédiaire préparé dans les exemples 8, 9, 10 et 11 précédents respectivement dans les exemples 12, 13, 14 et 15, en des quantités telles que décrites dans le tableau 3. Le réacteur est alors chauffé à la température indiquée dans le tableau 3 et on y introduit de l'oxyde d'éthylène jusqu'à atteindre une pression totale relative de 0,4 MPa. On laisse réagir l'oxyde d'éthylène mis en oeuvre en une quantité correspondant au rapport molaire oxyde d'éthylène/éthoxylat intermédiaire tel qu'indiqué au tableau 3. A la fin de la réaction, on récupère un éthoxylat que l'on sépare par filtration et "stripping" du diluant liquide, ou par décantation et séparation du diluant liquide.

Exemples 16 et 17 : Utilisation d'éthoxylats dans des liquides de refroidissement

Les éthoxylats préparés aux Exemples 12 et 15 sont utilisés comme agents anti-corrosion dans des liquides de refroidissement, notamment les compositions suivantes :

Composition C

Constituants	% en poids
monoéthylèneglycol	93,795
borax, 10 H ₂ O	3,0
4-nitrophénol	0,01
nitrate de calcium	0,05
nitrate de potassium	0,3
tolyltriazole	0,2
Belgard EV 2000 ® (1)	0,4
POC HS 2020 ® (2)	0,3
Wacker GF 20 ® (3)	0,14
molybdate de sodium, 2 H ₂ O	0,14

	tungstate de sodium, 2 H ₂ O	0,05
	soude à 50 %	0,5
	métasilicate de sodium, 5 H ₂ O	0,30
	acide anthranilique	0,02
5	eau	0,7
	éthoxylat de l'exemple 12	0,09
	mercapto-5 phényltétrazole	0,005

- (1) fabriqué par FMC Corporation Limited
10 (2) fabriqué par DEGUSSA
(3) fabriqué par Wacker Chemie GmbH

Composition D

- 15 Elle est identique à la composition C à l'exception que l'on
utilise l'éthoxylat de l'exemple 15 à la place de celui de
l'exemple 12.

- 20 Ces compositions sont particulièrement utiles pour lutter
contre les corrosions du cuivre et du laiton.

Tableau 1

Ex	Solvant		M2B (g)	Catalyseur		Température (°C)	OE Qté (g)	Durée Heures	OE/M2B (rapport molaire)
	Nature	Vol (ml)		Qté(1)	Nature				
1	TBuOH	250	100	0,2	KOH	130°C	176	13	6
2	TBuOH	400	50	0,11	KOH	120°C	102,5	15	7
3	n-Heptane	300	70	0,2	NaOH	130°C	143,5	11	7
4	n-Heptane	400	160	0,4	KOH	110°C	328	14	7

TBuOH : alcool tertiobutylique

OE : oxyde d'éthylène

M2B : mercapto-2 benzimidazole

(1) exprimée en % en poids de catalyseur par rapport à l'éthoxylat final obtenu.

Tableau 2

Ex	Solvant		M2B (g)	Catalyseur		Température (°C)	OE Qté (g)	Durée Heures	OE/M2B (rapport molaire)
	Nature	Vol (ml)		Qté(1)	Nature				
8	TBuOH	250	100	0,2	KOH	100°C	29,5	2	1
9	TBuOH	400	150	0,1	KOH	120°C	44	3	1
10	n-Heptane	300	150	0,2	NaOH	130°C	44	2	1
11	n-Heptane	250	125	0,4	KOH	110°C	73	2	2

TBuOH : alcool tertiobutylique

OE : oxyde d'éthylène

M2B : mercapto-2 benzimidazole

(1) exprimée en % en poids de catalyseur par rapport à l'éthoxylat final obtenu.

Tableau 3

Ex	Solvant		Ethoxylat intermédiaire (g)	température (°C)	OE Qté (g)	OE/Ethoxylat intermédiaire (rapport molaire)
	Nature	Vol. (ml)				
12	TBuOH	250	130	130°C	179	6
13	TBuOH	400	194	120°C	264	6
14	n-Heptane	300	192	130°C	220	5
15	n-Heptane	400	97	120°C	90	5

TBuOH : alcool tertiobutylique

OE : oxyde d'éthylène

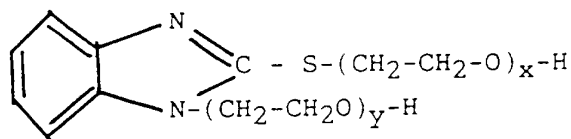
M2B : mercapto-2 benzimidazole

Tableau 4 : mesure pH et test de corrosion

Exemple	7
<p>pH (ASTM-D-1287/85)</p> <p>Réserve alcalinité (ml HCl 0.1 N)</p>	<p>7,9</p> <p>25,1</p>
<p>Corrosion Verrerie</p> <p>ASTM-D-1384/87</p> <p>Variation de masse (mg/éprouvette)</p> <p>Cuivre</p> <p>Soudure</p> <p>Laiton</p> <p>Acier</p> <p>Fonte</p> <p>Aluminium</p>	<p>-1,5</p> <p>-2,1</p> <p>-0,8</p> <p>-0,1</p> <p>+1,0</p> <p>-1,8</p>

REVENDEICATIONS

1. Ethoxylat du mercapto-2 benzimidazole ayant la formule
5 générale



- 10 dans laquelle x et y sont des nombres identiques ou différents au moins égaux à 1 et dont la somme $x + y = 2$ à 100.

2. Ethoxylat selon la revendication 1, caractérisé en ce
15 qu'il a une largeur de distribution des masses moléculaires mesurée par GPC, allant de 1,00 à 1,25.
3. Procédé de préparation d'un éthoxylat du mercapto-2
20 benzimidazole, caractérisé en ce que dans un réacteur on fait réagir un mélange contenant le mercapto-2 benzimidazole, un catalyseur et un diluant liquide, avec de l'oxyde d'éthylène.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que
25 la réaction est réalisée sous une pression relative allant de 0,2 à 1 MPa.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en
ce que la température de la réaction est comprise entre 20 et
30 180°C.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à
5, caractérisé en ce que le diluant liquide est un alcool ou un

liquide hydrocarboné.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une opération
5 intermédiaire réalisée au cours de la réaction et pendant laquelle une partie ou la totalité du mercapto-2 benzimidazole non encore éthoxylé et présent à l'état solide en suspension dans le diluant liquide est éliminée du réacteur.

10 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend une première étape qui consiste à préparer un éthoxylat intermédiaire et une deuxième étape qui consiste à terminer la réaction dans le réacteur avec le produit
intermédiaire débarrassé, en partie ou totalement, du mercapto-
15 2 benzimidazole résiduel solide au cours de l'opération intermédiaire.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une étape intermédiaire
20 réalisée au cours de la réaction et pendant laquelle on élimine une partie du milieu liquide présent dans le réacteur.

10. Utilisation de l'éthoxylat selon la revendication 1 ou 2, comme agent anti-corrosion dans un fluide aqueux.

25

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-2 642 430 (P.M. DOWNEY) * le document en entier * ---	1-10
A	US-A-3 046 130 (F. DERSCH ET AL.) * le document en entier, en particulier exemple 1 * ---	1-10
D,A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 6, 9 Août 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 58368t, page 636; * abrégé * & JP-A-05 017 894 (ISHIHARA YAKUHIN CO., LTD. ET AL.) -----	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 Novembre 1995		Allard, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)