

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 025 125

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 80104710.1

(51)

Int. Cl.³: C 23 F 11/16

(22)

Anmeldetag: 09.08.80

(30)

Priorität: 17.08.79 DE 2933388

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.81 Patentblatt 81/11

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI NL SE

(71)

Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
-Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72)

Erfinder: Zeidler, Ulrich, Dr.
Heinrich-Lersch-Strasse 19
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72)

Erfinder: Wehle, Volker, Dr.
Beethovenstrasse 57
D-4010 Hilden(DE)

(72)

Erfinder: Wegener, Ingo
Am Falder 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

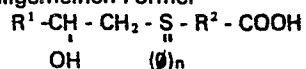
(72)

Erfinder: Rogall, Gabriele
Terniepenweg 88
D-4133 Neukirchen-Vluyn(DE)

(54)

Verwendung schwefelhaltiger Hydroxycarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme.

(57)

Beansprucht ist hierfür die Verwendung von
2-Hydroxyalkylcarboxyalkyl -sulfiden oder -sulfoxiden der
allgemeinen FormelR¹ = Alkyl-C₆₋₁₆ (6 - 12), R² = Alkyl - (C₁₋₃), n = 1 oderAnwendungskonzentration: 0,5 - 100 (5 - 50) g/m³

Die Korrosionsinhibitoren werden bevorzugt in Kombination mit zusätzlichen Steinschutz- und Dispergiemitteln, vorzugsweise auf Basis von Polyacrylaten beziehungsweise Acrylsäure-Methacrylsäurecopolymerisaten oder Ethylenoxide-Propylenoxid -Blockpolymeren, angewandt sowie gegebenenfalls für Buntmetalle in Kombination mit Benzimidazol.

EP 0 025 125 A1

Patentanmeldung D 5929 EP

BEZEICHNUNG GEÄNDERT

"Korrosionsinhibitoren" siehe Titelseite

5 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 2-Hydroxyalkyl-carboxyalkyl-sulfiden oder -sulfoxiden sowie deren wasserlöslichen Salzen -im folgenden abgekürzt HCS- zur Verhinderung der Korrosion von Metallen, insbesondere in Brauchwassersystemen.

10 Die Behandlung von wasserführenden Anlagen wie Dampferzeugungsanlagen, Heizsystemen, Kühlwasserkreisläufen und Wasserleitungssystemen zum Schutz gegen den korrosiven Angriff des Wassers, der sich vorwiegend gegen unedle Werkstoffe, beispielsweise Stahl, Messing, Aluminium, Zink oder verzinkter Stahl richtet, wird seit langem in der Technik durchgeführt. Beson-

15 ders bewährt hat sich hierbei die Verwendung von phosphorhaltigen Verbindungen, wie zum Beispiel Phosphonsäuren oder anorganischen Phosphaten, gegebenenfalls in Kombination mit Zinksalzen.

20 Diese Kombinationen haben eine gute technische Wirksamkeit.

mit 1 bis 3 C-Atomen und $n = 1$ oder 0 bedeutet, zur Verhinderung der Korrosion von Metallen in wässrigen Systemen im pH-Bereich von 6 bis 9, insbesondere in Brauchwassersystemen, verwendet.

- 5 Als Alkalisalze kommen insbesondere Kalium-, Natrium-, Ammonium- oder auch Alkanolaminsalze in Betracht.

Die Mengen, die dem Brauchwassersystem zweckmäßigerweise zugegeben werden, liegen im Bereich von 0,5 bis 100 g/m³, vorzugsweise 5 bis 50 g/m³.

- 10 Die zur Anwendung gelangenden 2-Hydroxyalkyl-carboxyalkylsulfide können hergestellt werden, indem man das Salz einer entsprechenden Mercaptocarbonsäure wie Thioglycolsäure, 2-Mercaptopropionsäure oder 3-Mercaptopropionsäure in einem polaren Lösungsmittel mit der stöchiometrischen Menge eines Epoxids
15 mit einer Kettenlänge von C₈ bis C₁₈ umsetzt.

- Die entsprechenden Sulfoxide werden erhalten aus den Sulfiden durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid. Soweit die Alkalisalze, wie insbesondere Kalium-,
20 Natrium- und Ammoniumsalze oder auch Alkanolaminsalze, nicht direkt bei der Herstellung anfallen, können sie durch Neutralisation der entsprechenden Säuren hergestellt werden. Umgekehrt lassen sich auch aus den Salzen durch entsprechendes Ansäuern die ent-
25 sprechenden Säuren gewinnen.

- Die außerordentlich gute korrosionsinhibierende Wirkung der HCS ist insofern überraschend, als die Ausgangsstoffe wie zum Beispiel Thioglykolsäure und Mercaptopropionsäure keine für die Praxis ausreichende Korrosionsschutzwirkung aufweisen (Tabelle 2). Be-
30 merkwert ist die bereits hohe korrosionsinhibierende Wirkung des HCS ohne jeden Zusatz.

In der Praxis spielt für das korrosive Verhalten eines Brauchwassers in hohem Maße die Anwesenheit oder Entstehung von ablagerungsbildenden Trübstoffen wie zum Beispiel Härteausfällungen, Tonsubstanzen und Eisenhydroxide eine wesentliche Rolle. Durch Verhinderung dieser Ablagerungen wird das korrosive Verhalten eines Wassers weiterhin verbessert. Daher ist es im allgemeinen vorteilhaft, dem zu behandelnden Wasser außer HCS weitere an sich bekannte Steinschutz- und Dispergiermittel zuzusetzen. Als geeignete Zusätze haben sich insbesondere Polyacrylate oder Acrylsäure-Methacrylsäurecopolymerisate mit einem Molgewicht von 500 bis 4000 oder Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit einem Molgewicht von 500 bis 3000 und einem Ethylenoxid-Propylenoxidverhältnis von 10 : 90 bis 30 : 70 erwiesen.

Die oben angeführten Steinschutz- und Dispergiermittel werden bei Kombination mit HCS in Mengen von 1 bis 50 g/m^3 , vorzugsweise 3 bis 10 g/m^3 verwendet.

Je nach den Verhältnissen in der Praxis kann es vorteilhaft sein, zusammen mit HCS spezielle Inhibitoren für Buntmetalle, wie insbesondere Benzimidazol, Benzotriazol oder Tolyltriazol, in Kombination zu verwenden. Die verwendeten Mengen liegen im Bereich von 0,1 bis 5 g/m^3 .

Spielen die ökologischen Aspekte keine gravierende Rolle, wie insbesondere bei geschlossenen Kühlsystemen, so kann HCS auch mit Zinksalzen und/oder phosphorhaltigen Verbindungen kombiniert eingesetzt werden.

Als Zinksalze kommen insbesondere Zinkchlorid und Zinksulfat in Betracht. Dabei werden Mengen (berechnet als Zink) von 0,5 bis 10 g/m³, vorzugsweise 1 bis 4 g/m³ entsprechend einer Menge von 0,5 bis 10 beziehungsweise 1 bis 4 ppm verwendet.

Als phosphorhaltige Verbindung kommen insbesondere komplexierende Phosphonsäuren, wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure und 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure sowie deren wasserlösliche Salze oder Gemische dieser Verbindungen in Betracht. Durch derartige Kombination kann der Korrosionsschutz noch erheblich verstärkt werden.

In bestimmten Fällen kann es auch vorteilhaft sein, weiterhin biozide Substanzen wie Glutaraldehyd, Glyoxal, Pentachlorphenolnatrium oder Alkyloligoamiden, vorzugsweise in Form eines Umsetzungsproduktes von Dodecylpropylendiamin und ϵ -Caprolactam im Verhältnis 1 : 2 zuzusetzen.

Die vorgehend beschriebenen schwefelhaltigen Hydroxycarbonsäuren der angegebenen allgemeinen Formel I oder deren wasserlöslichen Salze können jedoch darüber hinaus ganz allgemein als Korrosionsinhibitoren, insbesondere für Eisen sowie insbesondere auch als Korrosionsinhibitor in Kühlschmiermitteln für die spanabhebende Metallbearbeitung eingesetzt werden.

B e i s p i e l e

=====

Beispiel 1

Die Bestimmung des korrosiven Verhaltens erfolgte nach der nachstehend beschriebenen Methode:

- 5 Je drei sorgfältig gereinigte Testbleche (75 x 12 x 1,5 mm) werden in ein 1-l-Becherglas, das mit 1 l Wasser und einer bestimmten Menge der zu untersuchen-
- 10 den Substanz gefüllt ist, bei Raumtemperatur 3 Stunden eingetaucht. Während der Versuchsdauer werden in einer Reihenordnung von insgesamt 10 Bechergläsern die wäßrigen Lösungen mit 100 Umdrehungen pro Minute gerührt. Anschließend werden die Bleche von Korrosionsprodukten gereinigt und die Gewichtsverluste bestimmt. Aus den Mittelwerten von je drei
- 15 Versuchen werden die Korrosionsschutzraten der Produkte, bezogen auf einen Blindwert, ermittelt.

Das als korrosives Medium benutzte Versuchswasser hatte folgende analytischen Daten:

- 20 8 ° dH (Calciumhärte)
2 ° dH (Magnesiumhärte)
1 ° dH (Karbonathärte)
500 ppm (Cl⁻)
8,2 (pH)

Die nachstehende Tabelle gibt die Verringerung des korrosiven Angriffs eines Wassers bei Zusatz der im einzelnen aufgeführten Mittel gegenüber dem unbehandelten Wasser wieder.

5

T a b e l l e 1

HCS	Dosierung in ppm	Korrosionsschutz in %	
		pH 6,5	pH 8,2
2-Hydroxy-C ₁₂ -alkyl- α -carboxyethyl-sulfid, Na-Salz	10	40	35
10 2-Hydroxy-C ₁₄ -alkyl- β -carboxyethyl-sulfoxid, Na-Salz	10	38	46
15 2-Hydroxy-C ₁₄ -alkyl- α -carboxyethyl-sulfid, Na-Salz	3	20	22
	10	64	49
	20	76	69
Blindwert	-	0	0
<u>Zum Vergleich:</u>			
HEDP	10	46	44
HEDP + Zink	10 + 3	55	Es fällt Zinkhydroxid aus.

20

T a b e l l e 2

Vergleichsprodukt	Dosierung in ppm	Korrosionsschutz in %	
		pH 6,5	pH 8,2
Thioglykolsäure	10	15	kf
5 2-Mercapto-propionsäure	10	kf	kf
3-Mercapto-propionsäure	10	kf	kf

kf = korrosionsfördernd (höher als der Blindwert)

Beispiel 2

Ein technisches Kühlsystem mit einem Inhalt von $1,2 \text{ m}^3$ und einer Umwälzung von $8 \text{ m}^3/\text{h}$ wird mit Düsseldorfer Stadtwasser betrieben. Die Verdampfungsverluste werden durch Frischwasserzugabe soweit ausgeglichen, daß der Salzgehalt nicht den 2-fachen Wert des ursprünglichen Wertes übersteigt. Ohne jede Korrosionsschutz-

15 behandlung des Kreislaufwassers stellt sich im System eine elektro-chemisch gemessene Korrosionsrate von $0,18 \text{ mm/a}$ ein.

Bei Zugabe des erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitors in Mengen von 50 g/m^3 , bezogen auf das Kreis-

20 laufwasser, stellt sich eine Korrosionsrate von $0,064 \text{ mm/a}$ ein. Dieser Wert ist als hervorragend anzusehen.

Das erfindungsgemäße Mittel hat folgende Zusammensetzung:

- 25 15 % 2-Hydroxy- C_{14} -alkyl- α - carboxyethyl-sulfid, Natriumsalz
- 10 % eines Dispergiermittels (niedermolekulares Copolymerisat aus Acrylsäure-Methacrylsäure) (Molgewicht 1000)

- 10 % eines Dispergiermittels auf Basis eines Block-
polymeren mit einem Molgewicht von 2000 und ei-
nem Ethylenoxid/Propylenoxid-Verhältnis von 20 : 80
0,5 % Benztriazol-1,2,3
5 64,5 % Wasser

Beispiel 3

- In einem Langzeitversuch über 4 Wochen wurde HCS mit
anderen Inhibitoren zusammen eingesetzt und die Kor-
rosionsraten, in mm/Jahr ausgedrückt, mittels der
10 Coupon-Methode bestimmt, indem unter jeweils gleichen
Bedingungen das Testwasser durch eine Coupon-Ver-
suchsstrecke gemäß ASTM (D 2688/70) gepumpt wurde.

Die Versuchsbedingungen waren weiterhin folgende:

- 15 Wasserzusammensetzung: 8 ° dH (Calciumhärte)
2 ° dH (Magnesiumhärte)
1 ° dH (Karbonathärte)
500 mg/l (Cl⁻)
8,2 (pH)

Durchflußgeschwindigkeit: 1250 l/h entsprechend 1 m/s

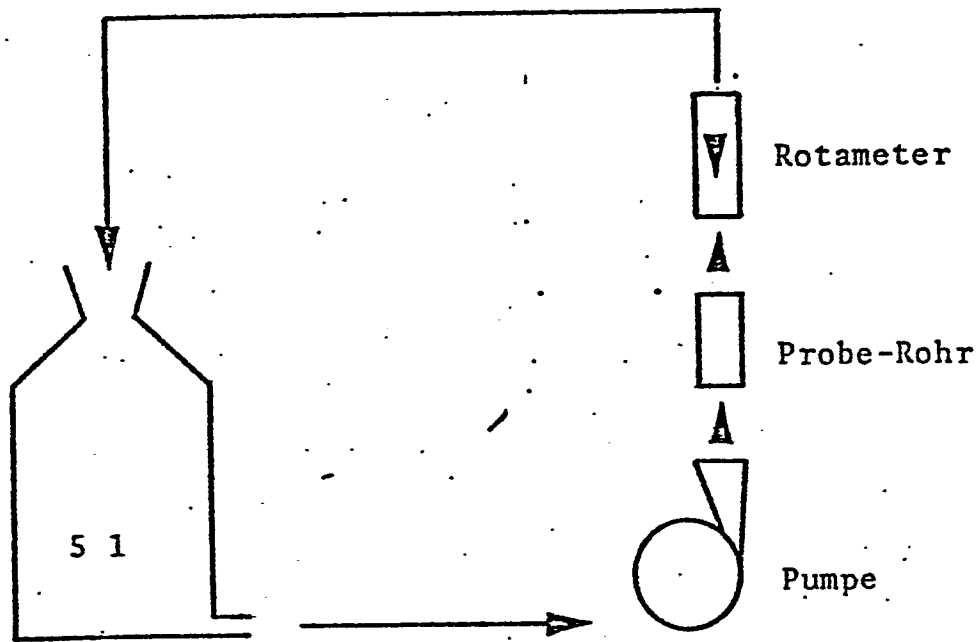
- 20 Versuchstemperatur: Anfang : 15°C
Ende : 30°C

0025125

Patentanmeldung D 5929 EP 10

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Skizze der apparativen Anordnung



T a b e l l e 3

	Produkt	Dosierung in ppm	Korrosionsrate in mm/a
	Blindwert	-	1,8
5	Produkt A : 15,0 HCS-1 85,0 Wasser	50	0,93
	Produkt B : 15,0 HCS-2 10,0 HEDP 75,0 Wasser	50	0,57
10	Produkt C : 15,0 HCS-3 6,0 Zink 79,0 Wasser	50	0,34
15	Produkt D : 15,0 HCS-3 10,0 ATMP 6,0 Zink 69,0 Wasser	50	0,07

HCS-1 : 2-Hydroxy-C₁₄-alkyl-β-carboxyethyl-sulfoxid,
Na-Salz

HCS-2 : 2-Hydroxy-C₁₂-alkyl-α-carboxyethyl-sulfid, Na-
Salz

HCS-3 : 2-Hydroxy-C₁₄-alkyl-α-carboxyethyl-sulfid, Na-
Salz

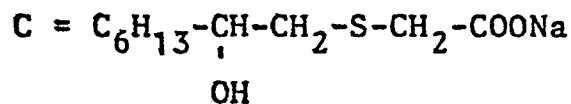
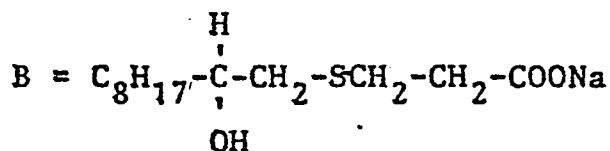
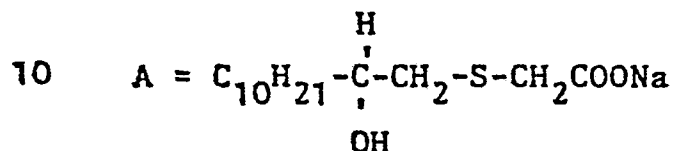
HEDP : 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

ATMP : Amino-trimethylen-phosphonsäure

Beispiel 4

Gegenüber Eisen wurden Korrosionstests durchgeführt. Dabei wurde der Filterpapierkorrosionstest nach IP 287 T in Anlehnung an DIN 51 360 verwendet. Bei diesem Test werden auf einem Filterpapierkissen Zonen mit einer wäßrigen Lösung, die einen Korrosionsinhibitor (Aktivlösung) enthält, behandelt und der Verrostungsgrad bestimmt.

Entsprechend den angegebenen Produkten bedeutet



Bei X und Y handelt es sich um handelsübliche Produkte auf Basis von Di-N-butylaminen von Vorlauffettsäuren beziehungsweise deren Alkalisalze.

T a b e l l e 4

Produkt	A	B	C	X	Y
Rost nach 2 Stunden,					
Konzentration 1%	5-- 10	10	10 - 15	10-20	10-20
2%	0	0	0	1	1

0 = keine Verrostung

Beispiel 5

Es wurden emulgierbare Kühlschmiermittelkonzentrate mit einem handelsüblichen Rostschutzmittel (A) auf Basis von Fettsäurepolydiethanolamid (Umsetzungsprodukte von 1 Mol Fettsäure und 2 Mol Diethanolamin) einerseits und 2-Hydroxy-C₁₀-alkyl-β-carboxyethyl-sulfid (Natriumsalz) (B) andererseits hergestellt.

Zusammensetzung		A	B
10	Mineralöl 250 - 300 eSt. 20°C		
	auf Basis von Naphthen	20%	20%
	Konservierungsmittel	7%	7%
	Capryl-Caprinsäure-Gemisch	4,8%	4,8%
	Ölsäure	9,6%	9,6%
15	Natronlauge 50%ig	3,0%	3,0%
	Triethanolamin	5,0%	5,0%
	nichtionogenes Netzmittel, Anlagerungsprodukt von Ethylenoxid		
	an Nonylphenol	8,0%	8,0%
	bzw. Talgfettsäure	6,5%	6,5%
20	Fettsäurepolydiethanolamid	7,0%	--
	2-Hydroxy-C ₁₀ -alkyl-β-carboxyethyl-sulfid (Natriumsalz)	--	7,0%
	Wasser	add.100%	add.100%

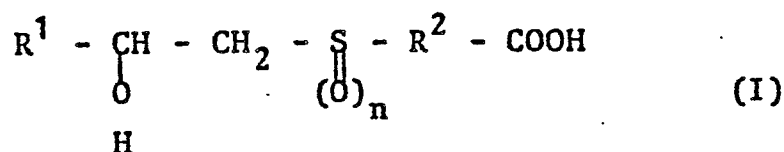
Von diesen Konzentraten wurden 3%ige und 5%ige wäßrige Lösungen hergestellt und der Rostschutz wie in Beispiel 4 angegeben bestimmt.

Zusammensetzung:		% Rost nach 2 Stunden	
		A	B
5	Konzentration 3%ige Lösung	5 - 10	0 - 5
	5%ige Lösung	< 5	0

"Korrosionsinhibitoren"

Patentansprüche

- ## 1. Verwendung von schwefelhaltigen Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel



oder deren wasserlösliche Salze, wobei R^1 einen Alkylrest mit 6 bis 16, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen und R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen und $n = 1$ oder 0 bedeutet, zur Verhinderung der Korrosion von Metallen in wässrigen Systemen im pH-Bereich von 6 bis 9, insbesondere in Brauchwassersystemen.

2. Verwendung nach Anspruch 1 in Brauchwassersystemen in einer Menge von 0,5 bis 100 g/m³, vorzugsweise 5 bis 50 g/m³.
3. Verwendung nach Anspruch 1 bis 2 in Kombination mit zusätzlichen Steinschutz- und Dispergiermitteln, vorzugsweise auf Basis von Polyacrylaten beziehungsweise Acrylsäure-Methacrylsäurecopolymerisaten oder Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymeren.
4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3 in Kombination mit zusätzlichen, an sich bekannten Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle, vorzugsweise Benzimidazol.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0025125

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 4710

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>FR - A - 2 336 389 (HOECHST)</u> * Seite 1, Zeilen 1-6; Seite 2, Zeilen 1-25; Ansprüche 2,3 *	1	C 23 F 11/16
A	<u>DE - C - 916 878 (DEHYDAG)</u>		
A	<u>US - A - 2 981 686 (T.E. REAMER)</u>		
A	<u>EP - A - 0 000 337 (HENKEL)</u>		
A	<u>FR - A - 1 195 917 (CHEM. FABR. NAARDEN)</u>		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 23 F 11/16 C 10 M 1/38 C 07 C 149/20 147/14
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
N	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	25-11-1980	TORFS	