

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83200876.7

(51) Int. Cl.³: C 23 F 11/12

(22) Anmeldetag: 15.06.83

(30) Priorität: 26.06.82 DE 3223940

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.84 Patentblatt 84/5

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR IT SE

(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE IT SE

(71) Anmelder: Société Continentale Parker
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE FR

(72) Erfinder: Rones, Josef
Rud.-Hilferding-Strasse 44
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(72) Erfinder: Möller, Siegfried
Theodor-Strom-Strasse 9
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(72) Erfinder: Hoch, Helmut
Wolfgangstrasse 80
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(72) Erfinder: Fischer, Franz
Jenaer Strasse 1
D-6369 Nidderau 2(DE)

(74) Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(54) Behandlungsflüssigkeit zum Korrosionsschutz von Metalloberflächen und Konzentrat zu deren Herstellung.

(57) Die wäßrige Behandlungsflüssigkeit zum Korrosionsschutz von Metalloberflächen weist einen Gehalt an Salzen einer oder mehrerer aliphatischer Carbonsäuren mit 6 bis 10 C-Atomen (Komponente a), Salzen einer oder mehrerer Polyoxycarbonsäuren mit 6 bis 8 C-Atomen (Komponente b) sowie einen zusätzlichen Gehalt an Salz einer oder mehrerer aromatischer Monocarbonsäuren (Komponente c) auf, wobei die salzbildenden Kationen überwiegend Alkaliionen sind.

Zweckmäßigerweise liegen die Salze in einem molaren Verhältnis von

Komponente a) zu Komponente b) wie 10:1 bis 1:5,
Komponente a) zu Komponente c) wie 5:1 bis 1:5 und
Komponente b) zu Komponente c) wie 5:1 bis 1:10.

vor.

Die bevorzugten Bestandteile sind für Komponente a) Salz von Caprylsäure und/oder Äthylhexansäure, für Komponente b) Salz von Gluconsäure und/oder Heptonsäure und für Komponente c) Salz von Benzoesäure.

EP 0 099 598 A1

0099598

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt/M.1

23. Juni 1982
DROZ/LWÜ/0813

Prov. Nr. 8730 M

Behandlungsflüssigkeit zum Korrosionsschutz von Metall-
oberflächen und Konzentrat zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Behandlungsflüssigkeit zum Korrosionsschutz von Metalloberflächen mit einem Gehalt an Salzen einer oder mehrerer aliphatischer Carbonsäuren mit 6 bis 10 C-Atomen (Komponente a) sowie Salzen einer oder mehrerer Polyoxycarbonsäuren mit 6 bis 8 C-Atomen (Komponente b) sowie ein Konzentrat zu deren Herstellung.

Zum Schutz metallischer Oberflächen gegen Korrosion bei Kontakt mit wäßrigen Flüssigkeiten oder beim Lagern von Metallteilen nach einer Behandlung mit wäßrigen Flüssigkeiten ist es üblich, dem Wasser korrosionsschützende Zusätze zuzugeben. Dabei sollen durch einen Zusatz häufig verschiedene Metalle geschützt werden. So wird z.B. in geschlossenen Heiz- oder Kühlkreisläufen oder bei Anwendung von wäßrigen Hydraulikflüssigkeiten verlangt, daß neben Stahl und Gußeisen auch Aluminium, Kupfer, Messing, Zink und andere Metalle bzw. Metallegierungen vor Korrosion geschützt werden. Darüber hinaus müssen korrosionsschützende Zusätze in Wasser verschiedener Härtegrade gut löslich und beständig sowie gegen erhöhte Temperaturen unempfindlich sein. Sie sollen schon bei niedriger Dosierung schützend wirken. Hingegen dürfen sie nicht giftig, abwasser-schädlich oder hautreizend sein und keinen starken Eigengeruch besitzen.

Zum Korrosionsschutz einzelner Metalle sind verschiedene wasserlösliche Behandlungsflüssigkeiten bekannt. Für Stahl und Grauguß werden z.B. Lösungen von Nitrit, insbesondere Natriumnitrit, in alkalischer Einstellung angewendet. Als organische Stoffe werden in der Fachliteratur z.B. Benzoate, Borsäureester, Seifen, Salze von Aminosäuren und von Sulfonamido-carbonsäuren, erwähnt. Sie werden überwiegend als Alkanolaminsalze eingesetzt.

Die EP-PS 0 020 042 beschreibt ein Korrosionsschutzmittel, das 5 bis 20 Gew.-% aliphatische monobasische Säure mit 8 bis 20 C-Atomen, 0 bis 4 Gew.-% Schmiermittel, 10 bis 35 Gew.-% aromatische Mono- oder Polycarbonsäure und ein Amin, das mit der aliphatischen und aromatischen Säure ein wasserlösliches Salz bildet, enthält.

Gemäß US-PS 3 573 225 kommt ein korrosionsschützendes Mittel zum Einsatz, das einen Gehalt an 50 bis 100 Teilen eines Salzes einer gesättigten Carbonsäure mit 6 bis 18 C-Atomen mit einem Amin mit 6 bis 12 C-Atomen, an 20 bis 200 Teilen Alkalimetallbenzoat sowie an 1 bis 50 Teilen Alkanolamid als Reaktionsprodukt aus Äthanolamin und einer gesättigten Fettsäure mit 6 bis 18 C-Atomen aufweist.

Schließlich ist aus der DE-OS 26 14 234 eine wäßrige Behandlungsflüssigkeit zum Korrosionsschutz von Metalloberflächen bekannt, die ein Umsetzungsprodukt von aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 10 C-Atomen und von Polyoxycarbonsäuren, wie Gluconsäure oder Weinsäure, mit einem Alkanolamin enthält.

Die genannten Behandlungsflüssigkeiten zum Korrosionsschutz von Metallen können zwar die Korrosion von Stahl und Gußeisen verringern, schützen aber andere Metalle nur ungenügend.

So ist Aluminium praktisch nur durch Chromate oder Silikate, die aber nur bei einem hohen pH-Wert und in weichem Wasser als

Lösung beständig sind, schützbar. Auch für Zink haben sich im praktischen Einsatz nur Chromate bewährt. Zwar ist aus der US-PS 4 093 780 zur Verhinderung der Weißrostbildung auf Zink die Eignung von Estern der Thioglykolsäure bekannt, jedoch stören bei der Anwendung die schlechte Wasserlöslichkeit und der starke Geruch der Ester erheblich. Zum Schutz anderer Metalle ist dieses Mittel nicht geeignet.

Für Kupfer und Messing sind Korrosionsschutzmittel auf Basis von Mercaptobenzthiazol oder Benzotriazol üblich. Deren Wirkung läßt aber in zahlreichen Mischungen zum Korrosionsschutz von Stahl stark nach.

Über den Schutz von Multimetallsystemen ist vergleichsweise wenig veröffentlicht worden. Eine Übersicht ist beispielsweise durch J. Weber "Die Inhibierung der Korrosion in industriellen Kühlsystemen" in Werkstoff und Korrosion 30 (1979), Seiten 713 bis 722 gegeben. Für mehrere Metalle, wie Stahl, Gußeisen, Aluminium, Kupfer, Messing, Zink, bewähren sich nach diesen Angaben nur Chromate, die aber wegen ihrer Giftigkeit nicht in größerem Maße anwendbar sind.

Neben wäßrigen Behandlungsflüssigkeiten zum Korrosionsschutz von Metalloberflächen werden zum Schutz von Multimetallsystemen, z.B. in der Hydraulik oder bei der Kühlung großer Verbrennungsmotoren, auch Ölemulsionen eingesetzt. Sie haben jedoch viele Nachteile, die ihre Anwendung begrenzen. In hartem Wasser zersetzt sich die Emulsion, das Konzentrat ist entflammbar und das Ablassen ist ohne vorherige spezielle Aufarbeitung (Abscheiden von Öl) nicht möglich.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine wäßrige Behandlungsflüssigkeit zum Korrosionsschutz von Metalloberflächen bzw. eines Konzentrats zu deren Herstellung bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem die eingangs genannte wäßrige Behandlungsflüssigkeit entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß sie einen zusätzlichen Gehalt an Salz einer oder mehrerer aromatischer Monocarbonsäuren (Komponente c) aufweist und die salzbildenden Kationen überwiegend Alkalitionen sind.

Überraschenderweise zeigt die Kombination der Bestandteile der Behandlungsflüssigkeit einen synergistischen Effekt, indem entscheidend bessere Korrosionsschutzwerte erhalten werden, als mit einem der Bestandteile allein oder in Kombination mit nur einem weiteren Bestandteil erzielbar sind. Überraschend ist auch, daß - entgegen der üblichen Empfehlung, organische Inhibitoren in Form von Alkanolaminsalzen der Säuren einzusetzen - im vorliegenden Falle gerade Alkalisalze besonders wirksam sind.

Das molare Verhältnis der einzelnen Komponenten kann sich in breiten Grenzen bewegen und hängt im wesentlichen von den vor Korrosion zu schützenden Metallen ab. Auch die angewendete Konzentration und die Anwendungsbedingungen spielen eine gewisse Rolle.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht in einer Behandlungsflüssigkeit, in der die Salze in einem molaren Verhältnis von

Komponente a) zu Komponente b) wie 10:1 bis 1:5,
vorzugsweise 4:1 bis 1:2,

Komponente a) zu Komponente c) wie 5:1 bis 1:5,
vorzugsweise 2:1 bis 1:2,

Komponente b) zu Komponente c) wie 5:1 bis 1:10,
vorzugsweise 2:1 bis 1:4

enthalten sind.

Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn die wäßrige Behandlungsflüssigkeit als Komponente a) Salz von Caprylsäure und/oder Äthylhexansäure, als Komponente b) Salz von Gluconsäure und/oder Heptonsäure sowie als Komponente c) Salz von Benzoesäure enthält.

Weiterhin wurde gefunden, daß, um einen optimalen Korrosionsschutz zu erreichen, der Gehalt an Ammoniumionen nicht mehr als 20 % des Gesamtkationengehaltes betragen sollte.

Eine weitere Verbesserung der Eigenschaften kann erzielt werden, wenn die erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeiten einen Zusatz von nichtionogenen Tensiden mit einem Trübungspunkt unter 30 °C aufweisen. Solche Tenside sind bei tiefen Temperaturen wasserlöslich. Bei Erreichen des Trübungspunktes beginnen die Lösungen trübe zu werden und die Schaumwirkung der Tensidlösung verringert sich merklich. Durch diese Tenside wird die Benetzung der Metalloberfläche verbessert, so daß die Behandlungsflüssigkeit auch auf mäßig befetteten oder verschmutzten Teilen wirken kann. Besonders bewährt haben sich Polyglykoläther von Fettalkoholen, Fettaminen und Polyaminen sowie Polyglykolester von Fettsäuren, die mit Äthylenoxid und Propylenoxid umgesetzt wurden. Eine optimale Wirkung zeigen hochmolekulare Blockpolymere aus Polypropylenglykol, kondensiert mit Polyäthylenoxid, und aus Polyäthylenglykol, kondensiert mit Propylenoxid.

In die erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeiten können auch andere an sich bekannte Korrosionssinhibitoren für einzelne Metalle, soweit sie in wäßriger Lösung miteinander verträglich sind und nicht den Korrosionsschutz bei anderen Metallen verschlechtern, zusätzlich eingebracht werden. Solche Korrosionssinhibitoren sind beispielsweise Borsäureester, Salze höherer

Carbonsäuren, Salze von Aminosäuren, Salze von Sulfonamido-carbonsäuren und Fettsäurealkanolamide. Speziell zur Behandlung von Kupfer oder Messing sind Behandlungsflüssigkeiten mit einem Gehalt an Mercaptobenzthiazol, Benzotriazol und deren Abkömmlinge vorteilhaft.

Um die wäßrigen Behandlungsflüssigkeiten vor einem Befall durch Mikroorganismen zu schützen, ist es häufig vorteilhaft, geeignete Biozide, wie Phenolderivate, Formaldehyd abspaltende Verbindungen, Triazine und quartäre Ammoniumverbindungen zuzugeben.

Die günstigsten Werte hinsichtlich Korrosionsschutz werden erzielt, wenn die Behandlungsflüssigkeiten, mit denen die Metalle in Berührung stehen, die Komponenten a), b) und c) in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew.-%, vorliegen.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Behandlungsflüssigkeit liegt zweckmäßigerweise im Bereich von 7 bis 10, vorzugsweise 8 bis 9.

Die in der Behandlungsflüssigkeit eingesetzten Salze werden am einfachsten durch einfaches Mischen der organischen Säuren mit Alkalien und Wasser bei Temperaturen von 40 bis 90 °C hergestellt.

Grundsätzlich können die Behandlungsflüssigkeiten zum Korrosionsschutz aus einem festen Salzgemisch hergestellt werden. Bevorzugt ist jedoch für den Ansatz ein flüssiges Konzentrat, da sich hieraus durch Verdünnen in einfachster Weise die Behandlungsflüssigkeit herstellen läßt. Konzentrate, die die Komponenten a), b) und c) in einer Gesamtkonzentration von 30 bis 80 Gew.-%, in Wasser gelöst, enthalten, sind besonders geeignet. Zweckmäßigerweise beträgt der Tensidgehalt des Konzentrates 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

In den nachstehenden Versuchen wurde die Korrosionsschutzwirkung der erfindungsgemäßen Behandlungsflüssigkeit (Beispiele 9 bis 11) im Vergleich zu Einzelkomponenten sowie anderen Zusammensetzungen dargelegt (Beispiel 1 bis 8 und 12).

Zur Prüfung wurde eine modifizierte Methode so, wie sie im "Fünften Bericht über Anforderungen und Prüfungen schwer entflammbarer Flüssigkeiten zur hydraulischen Kraftübertragung und Steuerung", Luxemburg 1974, ausgegeben von der Kommission der europäischen Gemeinschaften, vorgeschlagen ist, angewendet.

Es wurden Probestreife (100x20x1 mm) aus Stahl, Aluminium, Kupfer, Messing (70/30) und Zink in Wasser von 22,4 °dH (mit Calciumchlorid eingestellt) mit Zugabe von Korrosionsinhibitoren zur Hälfte getaucht und in Bechergläsern, mit Uhrglas bedeckt, 28 Tage bei einer Temperatur von 35 °C gelagert. Nach der Prüfung wurden die Proben gespült, getrocknet und die Gewichtsänderung ermittelt.

Der Hemmwert der Zusätze wurde nach der folgenden Formel errechnet:

$$H = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 100}{M_1}$$

M_1 ... Abtrag in Wasser ohne Zusatz

M_2 ... Abtrag in inhibierter Lösung

Die errechneten Hemmwerte für in Wasser und in verschiedenen Behandlungsflüssigkeiten geprüfte Probestreife sind in der

nachstehenden Tabelle zusammengefaßt. Die Konzentration der einzelnen zugesetzten Korrosionsinhibitoren sind in Spalte 3 aufgeführt.

Lfd. Nr.	Zusammensetzung	Konz. g/l	Hemmwert				
			Fe	Al	Zn	Cu	Ms
1	Wasser 22,4 ⁰ dH	--	0	0	0	0	0
2	Na Caprylat	15	30	40	10	20	20
3	Na Gluconat	15	10	15	10	0	0
4	Na Benzoat	15	70	20	10	0	0
6	Blockpolymer aus Poly- propylenglykol mit Äthylenoxid (Pluronic L 62 der Fa. Wyandotte, USA)	15	0	10	20	0	0
7	Na Caprylat	9	30	40	20	20	20
	Na Gluconat	6					
8	Na Caprylat	8	80	60	30	20	20
	Na Benzoat	7					
9	Na Caprylat	6	90	85	85	40	40
	Na Gluconat	4					
	Na Benzoat	5					
10	wie lfd. Nr. 9 + Pluronic 62	2	90	90	90	40	40
11	wie lfd. Nr. 10 + Benzotriazol	1	90	90	90	99	99
12	wie lfd. Nr. 11, aber Triäthanolaminsalze	-	95	70	70	80	80

Patentansprüche

1. Wäßrige Behandlungsflüssigkeit zum Korrosionsschutz von Metalloberflächen mit einem Gehalt an Salzen einer oder mehrerer aliphatischer Carbonsäuren mit 6 bis 10 C-Atomen (Komponente a) sowie Salzen einer oder mehrerer Polyoxycarbonsäuren mit 6 bis 8 C-Atomen (Komponente b), dadurch gekennzeichnet, daß sie einen zusätzlichen Gehalt an Salz einer oder mehrerer aromatischer Monocarbonsäuren (Komponente c) aufweist und die salzbildenden Kationen überwiegend Alkalionen sind.

2. Behandlungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Salze in einem molaren Verhältnis von

Komponente a) zu Komponente b) wie 10:1 bis 1:5,
vorzugsweise 4:1 bis 1:2,

Komponente a) zu Komponente c) wie 5:1 bis 1:5,
vorzugsweise 2:1 bis 1:2,

Komponente b) zu Komponente c) wie 5:1 bis 1:10,
vorzugsweise 2:1 bis 1:4 .

enthält.

3. Behandlungsflüssigkeit nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente a) Salz von Caprylsäure und/oder Äthylhexansäure enthält.

4. Behandlungsflüssigkeit nach Anspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente b) Salz von Gluconsäure und/oder Heptonsäure enthält.

5. Behandlungsflüssigkeit nach Anspruch 1, 2, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente c) Salz von Benzoesäure enthält.
6. Behandlungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Ammoniumionen maximal 20 % des Gesamtkationengehalts beträgt.
7. Behandlungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein nichtionogenes Tensid mit einem Trübungspunkt unter 30 °C enthält.
8. Behandlungsflüssigkeit nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Tensid ein Blockpolymer aus Polypropylenglykol mit Äthylenoxid und/oder Polyäthylenglykol mit Propylenoxid enthält.
9. Behandlungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich weitere Korrosionsinhibitoren, wie Borsäure-ester, Salze höherer Carbonsäuren, Salze von Aminosäuren, Salze von Sulfonamidocarbonsäuren und/oder Fettsäure-alkanolamide sind.
10. Behandlungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie spezifische Korrosionsinhibitoren für Kupfer und Legierungen auf Basis von Mercaptobenzthiazol und/oder Benzotriazol enthält.
11. Behandlungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schutz vor einem Befall durch Mikroorganismen Biozide enthält.

12. Behandlungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie die wirksamen Komponenten a), b) und c) in einer Konzentration von 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, enthält.
13. Behandlungsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 10, vorzugsweise 8 bis 9, aufweist.
14. Konzentrat zur Herstellung der Behandlungsflüssigkeit gemäß den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a), b) und c) und gegebenenfalls weitere Komponenten in einer Konzentration von 30 bis 80 Gew.-%, in Wasser gelöst, enthält.
15. Konzentrat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Tensidgehalt von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, aufweist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0099598

Nummer der Anmeldung

EP 83 20 0876

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D, Y	FR-A-2 346 465 (SOC. CONT. PARKER) * Ansprüche 1-3, 6-9; Seite 2, Zeile 29; Seiten 3, 4 *	1-5, 7 9-11, 13-15	C 23 F 11/12
Y	DE-A-1 936 990 (ESSO RESEARCH) * Ansprüche 1-4; Seite 5, Zeilen 6-11; Seite 9, Tabelle III *	1, 2, 4- 6	
A	FR-A-1 139 139 (R. LUXEMBOURGER)		
A	US-A-2 529 178 (W.L. NIELAND)		
A	US-A-3 405 072 (J.W. KINNAVY)		
A	GB-A- 910 138 (I.C.I.)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-10-1983	Prüfer TORFS F.M.G.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			