11) Veröffentlichungsnummer:

0 142 627

**A1** 

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 84109614.2

(51) Int. Cl.4: C 23 F 11/16

(22) Anmeldetag: 13.08.84

30 Priorität: 22.08.83 DE 3330223

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 29.05.85 Patentblatt 85/22

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

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

(72) Erfinder: Penninger, Josef, Dr. Mozartstrasse 64 D-4010 Hilden(DE)

64 Korrosionsinhibitoren.

Schaumarme und wasserhärtestabile Korrosionsmittel sind Alkali- und Ammoniumsalze der Para-alkyl-aryl-sulfonamidoessigsäuren der Formel I:

R'=AlkyH(C<sub>1-8</sub>); R'=MethyH oder H, vorzugsweise R'=HexyH und R'= H oder Gemische der Verbindungen in Anwendungsmengen von 0,5-5 kg/m³. (Die Herstellungsmethoden sind bekannt.) Henkelstr. 67
4000 Düsseldorf, den 19.8.1983

HENKEL KGAA ZR-FE/Patente Dr.Ar/KK

### Patentanmeldung D 6919 EP

### "Korrosionsinhibitoren"

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von speziellen Sulfonamidderivaten als Korrosionsinhibitoren in

5 wäßrigen Systemen. Der Korrosionsschutz in wäßrigen Systemen ist ein wesentliches Problem bei technischen Prozessen. Die Verwendung von Korrosionsinhibitoren ist dabei mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Es ist beispielsweise die Schaumbildung unerwünscht. Die

10 Wasserlöslichkeit oder auch die Wasserhärteempfindlichkeit ist für die Brauchbarkeit der Mittel von wesentlicher Bedeutung. Weiterhin spielt die Toxizität und die Abbaubarkeit der Substanzen sowie ihre Lagerstabilität eine erhebliche Rolle.

In letzter Zeit sind als Korrosionsinhibitoren Verbindungen wie Halbamide der Maleinsäure oder Alkenylbernsteinsäure sowie Arylsulfonamidocarbonsäuren mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen im Carbonsäurerest vorgeschlagen worden. Diese Inhibitoren zeigen jedoch nur bei hohen Konzentrationen einen guten Korrosionsschutz und werden häufig den oben genannten anwendungstechnischen Erfordernissen nicht gerecht.

Es wurde nun gefunden, daß man überraschenderweise zu ausgezeichneten Ergebnissen gelangt, wenn man als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen Alkali- beziehungsweise Ammoniumsalze von Verbindungen der Formel

10

15

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

wobei R<sub>1</sub> einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und R<sub>2</sub> einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom bedeuten, verwendet.

Insbesondere sind solche Verbindungen geeignet, bei denen in der oben angeführten Formel  $R_1$  einen Hexylrest und  $R_2$  ein Wasserstoffatom bedeuten.

Es wurde weiterhin gefunden, daß neben Alkalisalzen, wie Natrium- oder Kaliumsalze, vorzugsweise Ammoniumsalze mit organischen Basen, wie Ammoniak, Mono-, Di- oder Trialkanolamine geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel können einzeln oder im Gemisch in wäßrigen Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen verwendet werden. Sie zeigen bereits bei geringen Konzentrationen eine hohe Wirksamkeit. Es hat sich gezeigt, daß teilweise bei 0,05 Gewichtsprozent noch eine ausreichende Wirkung erzielt wird. Die zur Anwendung gelangenden Mittel besitzen eine ausgeprägte Schaumarmut und haben eine gute Wasserhärtestabilität.

Die Herstellung der Para-alkyl-aryl-sulfonamidoessigsäuren und deren wasserlösliche Salze erfolgt nach an sich bekannten Methoden und ist nicht Gegenstand der Erfindung.

. . .

5

10

20

25

Der Anmeldungsgegenstand wird noch durch die nachstehenden Beispiele erläutert, ohne daß er hierauf beschränkt ist.

Die Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften erfolgte durch Ermittlung des Massenabtrags.

## Beispiel 1 Massenabtragstest

Je drei sorgfältig vorbehandelte und gewogene Teststreifen (unlegierter Stahl, 80 x 15 x 1 mm) wurden in ein 1-1-Gefäß, das 800 ml Testwasser, 50 ml Pufferlösung sowie eine definierte Menge an zu untersuchender Substanz enthält, gehängt und 3 Stunden bei Raumtemperatur und 80 Umdrehungen pro Minute darin belassen.

Aus dem Gewichtsverlust wurde der Korrosionsschutzwert S, bezogen auf eine Blindprobe, berechnet.

15 
$$S = 100 (1 - \frac{a}{b})$$
  $a = Gewichtsverlust Probe$   
 $b = Gewichtsverlust Blindwert$ 

Das als korrosives Medium benutzte Versuchswasser wurde nach DIN 51360/2 hergestellt und mit Ammoniak/Ammonium-chlorid auf pH 9 gepuffert.

In den nachstehenden Tabellen 2 bis 4 sind die Ergebnisse angegeben, die im Vergleich mit Benzolsulfonamidocapronsäure in Form des Diethanolaminsalzes erhalten wurden. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, um welche Verbindungen es sich bei den mit A bis M bezeichneten Produkten handelt. Die Angaben R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> beziehen sich dabei auf die Formel. Die Tabelle 4 enthält im übrigen Gemische von mehreren Verbindungen der beanspruchten Art.

Tabelle 1

	Bezeich- nung	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Base
5	A B C D	Ethyl n-Propyl i-Propyl Ethyl	H H H Methyl	NH <sub>3</sub> DEA NH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>
10	F G H	n-Butyl n-Butyl n-Pentyl	Methy1 H H H	DEA NH <sub>3</sub> DEA NH <sub>3</sub>
15	J K L M	n-Pentyl n-Hexyl n-Hexyl n-Butyl secButyl	H H H Methyl Methyl	DEA NH <sub>3</sub> DEA NH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>

N = Benzolsulfonamidocapronsäure in Form des Diethanolaminsalzes

DEA = Diethanolamin

HENKEL KGaA ZR-FE/Patente

Tabelle 2

Dosie-	Korrosionsschutzwert S in %					
rung (%)	A	В	C	D	Е	N
0,5	97	90	92	92	87	83
0,25	97	90	85	89	86	65

Tabelle 3

5 -

10

Dosie-			Korro	sions	sschu	tzwer	t S in	n %	
rung (%)	F	G	Н	·I	J	K	L	M	N
0,5	91	93	92	92	97	98	92	88	83
0,25	90	91	91	91	97	98	93	88	65
0,1	86	90	84	86	96	98	92	85	. 1

Tabelle 4

Dosie-	Korrosio	nsschutzwert S in \$	
rung (%)	F / H / J	G / I / K	N
	(1:1:1)	(1:1:1)	
0,1	92	88	1

Vergleichbare Ergebnisse werden mit Alkalisalzen der angeführten Formel erhalten. ...

15

### Patentansprüche

84 330 - 438F30 + 0+ 05

1. Verwendung der Alkali- beziehungsweise Ammoniumsalze von Verbindungen der Formel

- wobei  $R_1$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $R_2$  einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom bedeuten, als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen.
- Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, wobei
   R<sub>1</sub> einen n-Hexylrest und R<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom bedeuten.
  - 3. Verwendung von Gemischen der Verbindungen gemäß Anspruch 1.
- 4. Verwendung nach Anspruch 1 in einer Menge von 0,5
  15 bis 5 kg/m³.



# **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 9614

TR-A-2 249 181 ABORATORIES) Ansprüche 1-3, TR-A-1 576 681 HOECHST) Ansprüche *	7 * - (FARBWERKE		1	C 23		
ABORATORIES) Ansprüche 1-3, FR-A-1 576 681 OECHST) Ansprüche *	7 * - (FARBWERKE			C 23	F	11/1
HOECHST) Ansprüche * 	· <b>-</b>		1			
EP-A-0 029 529	(BASF AG)		}			
27792k, Columbus RASTENYTE et al. p-toluene sulfor alkylenebis-p-to " & LIET. TSR MO	o, Seite 470, No., Ohio, USA; Los Synthesis of the samides and oluenesulfonamion of the state of the same of the s	r. f des		SACHGEB	IETE (In	
	•					•
liegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erste	elit.	İ			
Recherchenord DEN HAAG	Abschlußdatum der Rect	erche	TORF	S F.M.G	•	
esonderer Bedeutung allein b esonderer Bedeutung in Verb en Veröffentlichung derselbe	etrachtet indung mit einer D:	nach dem in der Ann	Anmeldeda neldung ang	itum veröffen: geführtes Dol	licht wo	orden ist '
	RASTENYTE et al. Catoluene sulfor alkylenebis-p-to alkylenebis-p-to ALIET. TSR MO DARB., SER. B 19  Recherchenod DEN HAAG  GORIE DER GENANNTEN DO Besonderer Bedeutung allein besonderer Bedeutung in Verb en Veröffentlichung derselbe ologischer Hintergrund schriftliche Offenbarung henliteratur	RASTENYTE et al.: "Synthesis of p-toluene sulfonamides and alkylenebis-p-toluenesulfonamides and alkylenebis-p-toluenesulfonami". & LIET. TSR MOKSLU AKAD.  DARB., SER. B 1974, (1), 69-75   Recharchenod Abschlußdatum der Recharchenod DEN HAAG  GORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN esonderer Bedeutung allein betrachtet esonderer Bedeutung in Verbindung mit einer en Veröffentlichung derselben Kategorie ologischer Hintergrund schriftliche Offenbarung	alkylenebis-p-toluenesulfonamides  & LIET. TSR MOKSLU AKAD.  DARB., SER. B 1974, (1), 69-75   liegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.  Recherchenord Abschlußdatum der Recherche DEN HAAG  GORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN esonderer Bedeutung allein betrachtet esonderer Bedeutung in Verbindung mit einer en Veröffentlichung derselben Kategorie ologischer Hintergrund schriftliche Offenbarung henliteratur  8: Mitglied die server der	ABSTENYTE et al.: "Synthesis of co-toluene sulfonamides and alkylenebis-p-toluenesulfonamides" & LIET. TSR MOKSLU AKAD.  DARB., SER. B 1974, (1), 69-75   Recharchenod DEN HAAG Abschlußdatung der Recherche DEN HAAG Abschlußdatung der Recherche Bedeutung allein betrachtet esonderer Bedeutung in Verbindung mit einer en Veröffentlichung derselben Kategorie ologischer Hintergrund schriftliche Offenbarung henliteratur Besonderung hen besonderung henliteratur Besonderung hen besonderung henliteratur Besonderung hen besonderung hen besonderung hen besonderung henliteratur Besonderung hen besonderung he	RASTENYTE et al.: "Synthesis of potoluene sulfonamides and alkylenebis-p-toluenesulfonamides '& LIET. TSR MOKSLU AKAD. DARB., SER. B 1974, (1), 69-75  C 23  C 24  C 24  C 25  C 25  C 26  C 26  C 27  C 28  C 28  C 29   Asstenyte et al.: "Synthesis of o-toluene sulfonamides and alkylenebis-p-toluenesulfonamides." & LIET. TSR MOKSLU AKAD.  DARB., SER. B 1974, (1), 69-75  C 23 F  TORES F.M.G.  GORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN esonderer Bedeutung allein betrachtet seonderer Bedeutung allein betrachtet en Veröffentlichung derselben Kategorie ologischer Hintergrund schriftliche Offenbarung henliteratur  E ätteres Patentdokument, das jedoch erst a nach dem Anmeidedatum veröffentlicht we cheriteratur  E ätteres Patentdokument, das jedoch erst a nach dem Anmeidedatum veröffentlicht we cheritergrund schriftliche Offenbarung henliteratur  E ätteres Patentdokument, das jedoch erst a nach dem Anmeidedatum veröffentlicht we cheritergrund schriftliche Offenbarung henliteratur  E ätteres Patentdokument, das jedoch erst a nach dem Anmeidedatum veröffentlicht we cheritergrund schriftliche Offenbarung henliteratur  E ätteres Patentdokument, das jedoch erst a nach dem Anmeidedatum veröffentlicht we cheritergrund schriftliche Offenbarung henliteratur  E ätteres Patentdokument das jedoch erst a nach dem Anmeidedatum veröffentlicht we cheriteratur  E ätteres Patentdokument das jedoch erst a nach dem Anmeidedatum veröffentlicht we cheriteratur  E ätteres Patentdokument das jedoch erst a nach dem Anmeidedatum veröffentlicht we cheriteratur	