

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 205 114
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 86107672.7

51

Int. Cl.4: **C07C 101/40**, **C23F 11/14**

22

Anmeldetag: 05.06.86

30

Priorität: 13.06.85 DE 3521116

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.12.86 Patentblatt 86/51

84

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

71

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

72

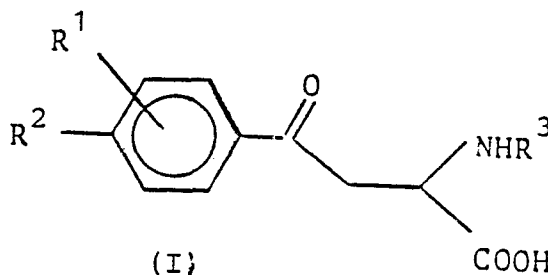
Erfinder: **Penninger, Josef, Dr.**
Mozartstrasse 64
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: **Schmid, Karl Heinz, Dr.**
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: **Geke, Jürgen, Dr.**
Stoffeler Damm 108
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

54

Spezielle Benzoylalanine und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme.

57

Die Erfindung betrifft Benzoylalanine der allgemeinen Formel (I)



EP 0 205 114 A1

in der R¹ und R² entweder

- (a) beide für Wasserstoff oder
- (b) beide für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder
- (c) R¹ für Wasserstoff und R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und R³ für einen Rest -C(CH₃)_m(CH₂OH)_{3-m} stehen in dem m eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet, sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze mit Ammoniak, Mono-, Di- und Triethanolamin,

und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen.

Spezielle Benzoylalanine und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme

Die Erfindung betrifft spezielle Benzoylalanine sowie ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme.

In zahlreichen technischen Prozessen, in denen wässrige Medien mit metallischen Oberflächen, vornehmlich mit Oberflächen aus Eisen, Kupfer, Aluminium, Zink oder deren vielseitigen Legierungen in Berührung kommen, treten Korrosionsprobleme auf. Beispiele dafür sind Reinigungsprozesse mit wässrigen technischen Reinigerlösungen, Kühlprozesse mit wasserhaltigen Kühlmittelsystemen sowie die Kühlung und gleichzeitige Schmierung in der Bearbeitung von Metallen.

In der DE-AS 11 49 843 sind Halbamide der Maleinsäure oder Bernsteinsäure als Zusatzmittel für Brennstoff und Schmieröle offenbart. Ein Nachteil dieser Verbindungen ist jedoch, daß sie in den meisten Fällen nicht wasserlöslich sind und damit eine homogene Verteilung in der gesamten Prozeßflüssigkeit nicht gewährleistet werden kann.

Die EP-PS 0 002 780 offenbart ebenfalls Halbamide der Maleinsäure als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme, wobei für die am Amidstickstoff gebundenen Alkylgruppen ein C-Zahlbereich von 9 bis 12 angegeben wird und außerdem die entstehenden Amidsäuren mit Mono-, Di- oder Trialkanolamiden oder deren Gemischen neutralisiert werden.

Als Korrosionsinhibitoren für Eisen in alkalischen Medien sind außerdem Alkenylbernsteinsäuren (DE-OS 29 43 963), langkettige Sulfonamidocarbonsäuren (DE-AS 12 98 670) Acylsarcosinate (Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, C. Hanser-Verlag München (1960), Seite 199) oder Alkalimetallbenzoate vorgeschlagen worden. Für Eisen in schwach sauren Medien wurden bisher meist Fettamine oder Imidazoline verwendet, ohne daß sich damit ein vollauf befriedigender Erfolg erzielen ließ.

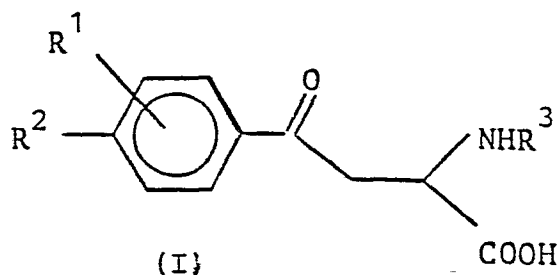
Als Korrosionsinhibitoren für Aluminium in alkalischen Medien finden meist Alkalimetallsilikate oder Alkalimetallbenzoate Verwendung, wobei auch diese den Anforderungen oft nicht gerecht werden. Ein besonderer Nachteil der erwähnten Verbindungen ist, daß sie nur in sehr hohen Konzentrationen wirksam sind.

Die Verwendung von Korrosionsinhibitoren der genannten Art führt dabei häufig neben ungenügendem Korrosionsschutz zu einer Reihe anwendungstechnischer Schwierigkeiten. Starkes Schäumen der Verbindungen in wässrigen Lösungen, schlechte Wasserlöslichkeit und/oder -schlechte Wasserhärtestabilität oder unzureichende Lagerstabilität führen zu einer erheblichen Einschränkung in der praktischen Verwendung einiger der genannten Verbindungen. Dabei muß auch ein Augenmerk auf die oft zu hohe Toxizität der Verbindungen sowie ihre äußerst schlechte biologische Abbaubarkeit gerichtet werden.

In der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 34 16 120.1 wird die Verwendung von Benzoylalaninen als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme offenbart, die ausgezeichnete Korrosionsschutz-Eigenschaften neben hoher Wasserlöslichkeit und geringem Schaumvermögen zeigen. Nachteilig an den genannten Verbindungen ist jedoch, daß sie empfindlich auf Veränderungen der Prozeßwasserhärte reagieren und außerdem keine befriedigende Temperaturstabilität aufweisen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß man wässrige Systeme mit guten Korrosionsschutzeigenschaften, geringer Wasserhärteempfindlichkeit und hoher Temperaturstabilität erhält, wenn man als Korrosionsinhibitoren andere, spezielle Benzoylalanine verwendet.

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der R¹ und R² entweder

(a) beide für Wasserstoff oder

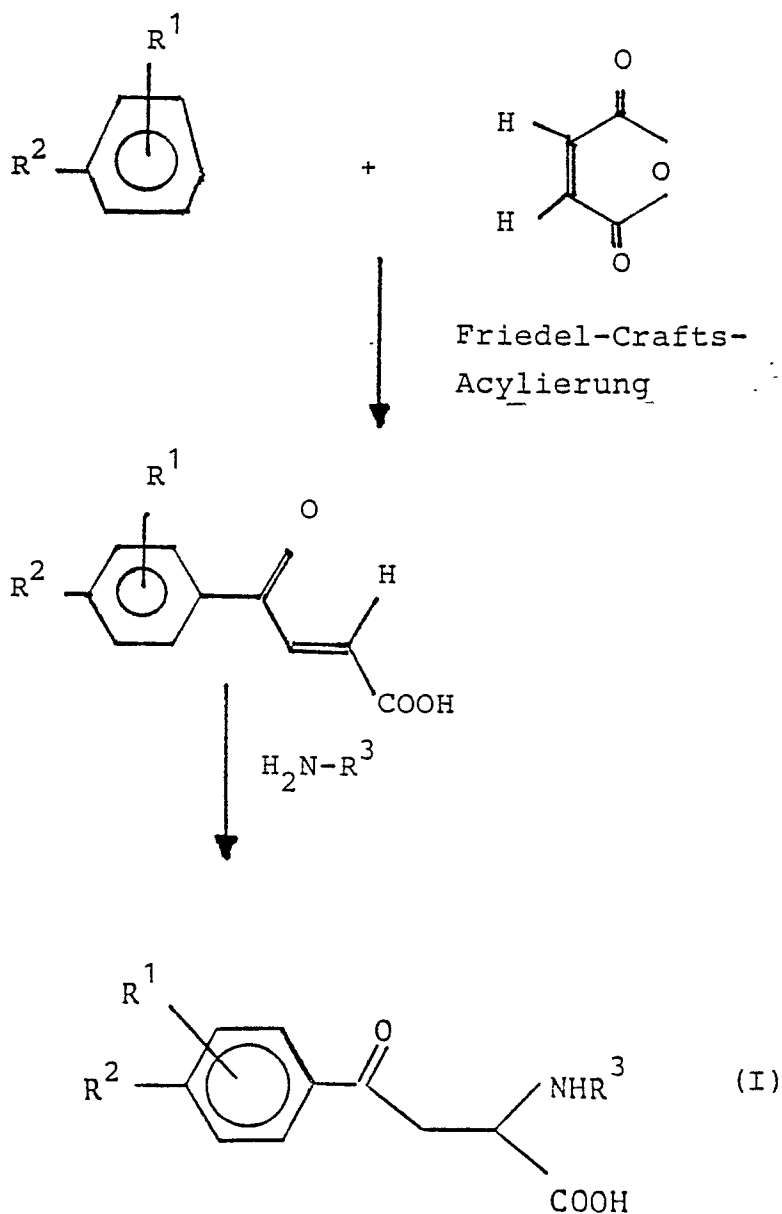
(b) beide für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder

(c) R¹ für Wasserstoff und R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und R³ für einen Rest $-C(CH_3)_m(CH_2OH)_{3-m}$ stehen, in dem m eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet, sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze mit Ammoniak, Mono-, Di- und Triethanolamin.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹, R² und R³ die oben genannten Bedeutungen haben, sowie von deren Alkali- oder Ammoniumsalzen mit Ammoniak, Mono-, Di- oder Triethanolamin als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen.

Insbesondere sind als Korrosionsinhibitoren solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) geeignet, in denen R¹ Wasserstoff oder ein Methylrest und R² ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist. Bevorzugte Substituenten R² sind Methyl, Ethyl, Isopropyl und t-Butyl.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Benzoylalanine erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Sie können beispielsweise vorteilhaft durch Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol oder Alkylbenzolen mit Maleinsäureanhydrid und anschließende Addition geeigneter Amine an die Doppelbindung der im ersten Reaktionsschritt erhaltenen 3-Benzoylacrylsäuren in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Den aufgezeigten Darstellungsweg zeigt das nachfolgende Reaktionsschema.



Die entsprechenden Alkali-oder Ammoniumsalze mit Ammoniak, Mono-, Di-oder Triethanolamin entstehen aus den gemäß dem Reaktionsschema dargestellten Verbindungen der allgemeinen Formel - (I) durch Neutralisation mit wässrigen Alkalimetallhydroxidlösungen oder Lösungen von Mono-, Di-oder Triethanolaminen.

Die Benzoylalanine gemäß der Erfindung können als Korrosionsschutzmittel einzeln oder in Mischungen miteinander in beliebigem Verhältnis verwendet werden. Sie entfalten ihre vorteilhaften Wirkungen in wässrigen Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen. Bereits bei geringer Konzentration der erfindungsgemäßen Benzoylalanine ist eine hohe Wirksamkeit vorhanden. So genügen beispielsweise für den Korrosionsschutz von Eisenerflächen in alkalischen Medien bereits $0,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, um eine hohe Wirksamkeit des Korrosionsschutzmittels zu erzielen. Bisher übliche Inhibitoren müssen demgegenüber in einer Konzentration von $2,5$ bis $10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen speziellen Benzoylalanine weisen in den zur Anwendung kommenden Konzentrationen eine gute Wasserlöslichkeit sowie eine ausgeprägte Schaumarmut auf und sind ausgezeichnet lagerstabil. Bemerkenswert ist ihre gegenüber allen anderen bisher bekannten und für den Korrosionsschutz geeigneten Mitteln verbesserte Wasserhärtestabilität. Dies ermöglicht ihre Verwendung in wässrigen Systemen jeder Zusammensetzung, z.B. in Reinigungsmitteln auf wässriger Basis, Schmiermitteln für Kühlkreisläufe, Hydraulikflüssigkeiten usw.

Für die jeweiligen, die erfindungsgemäßen Verbindungen als Korrosionsinhibitoren enthaltenden wässrigen Systeme werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Alkali-bzw. Ammoniumsalze nach an sich bekannten Methoden un-

mittelbar gelöst oder in Form wässriger Konzentrate, die eine sehr leichte Konfektionierbarkeit und gute Lagerstabilität zeigen, den jeweiligen wässrigen Systemen zugemischt.

Der Anmeldungsgegenstand wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Die Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften erfolgte durch Ermittlung des Massenabtrags (DIN 50905/1-4) sowie des Filterpapiertests - (DIN 51360/2).

Beispiel 1

Massenabtragstest: Je drei sorgfältig vorbehandelte und gewogene Metallstreifen (unlegierter Stahl, $80 \times 15 \times 1 \text{ mm}$) 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 h bei Raumtemperatur darin belassen. Die Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von $80 \text{ U} \cdot \text{m}^{-1}$ gerührt.

Das als korrosives Medium benutzte Versuchswasser wurde nach DIN 51360/2 hergestellt und mit Ammoniak/Ammoniumchlorid auf einen pH-Wert von $9,0$ gepuffert.

Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Metallstreifen getrocknet und gewogen. Aus dem Gewichtsverlust wurde der Korrosionsschutzwert S , bezogen auf eine Blindprobe, berechnet:

$$S = 100 (1 - a/b)$$

Darin bedeuten: a = Gewichtsverlust der Probe

b = Gewichtsverlust der Blindprobe.

Die Ergebnisse des Massenabtragstests sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

40

45

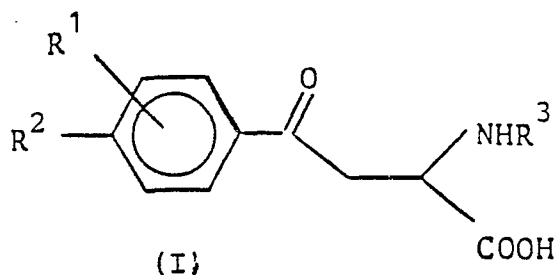
50

55

4

Tabelle 1

Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften von Verbindungen der Formel



durch Massenabtragstest:

R ¹	R ²	R ³	Korrosionsschutzwert S		
			1,0 ^{a)}	0,1 ^{a)}	0,05 ^{a)}
H	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	99	99	63
CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	98	83	75
H	(CH ₃) ₃ C	C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	99	93	82
H	(CH ₃) ₂ CH	C(CH ₃)(CH ₂ OH) ₂	99	99	94
H	CH ₃	C(CH ₃)(CH ₂ OH)	97	90	63
H	CH ₃	C(CH ₂ OH) ₃	97	90	66
H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	98	90	54
H	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	99	93	75

Vergleich:

Na-benzoat	93	18	0
Maleinsäuremono-2-ethylhexylamid	91	0	0
Benzolsulfonamidocapronsäure	90	0	0

Erläuterungen: ^{a)} Inhibitorkonzentration in Gew.-%.

Beispiel 2

Grauguß-Filterpapier-test:

Die Durchführung des Grauguß-Filterpapier-tests erfolgte gemäß DIN 51360/2. Als Testmedium wurde Wasser mit einer Härte von 20°d entsprechend der DIN-Anweisung verwendet. Die beanspruchten Verbindungen wurden in Form des Diethanolamin-Salzes (pH~9,7) geprüft.

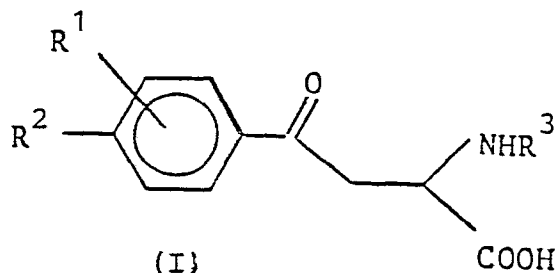
Die Bewertung wurde entsprechend obiger DIN-Norm in Korrosionsgrade vorgenommen:

- 0 = keine Korrosion
- 1 = Spuren von Korrosion
- 2 = leichte Korrosion
- 3 = mäßige Korrosion
- 4 = starke Korrosion

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften von Verbindungen der Formel



durch den Grauguß-Filterpapiertest.

R ¹	R ²	R ³	Korrosionsschutzwert S		
			0,375 ^{a)}	0,250 ^{a)}	0,125 ^{a)}
CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	0	0	3
H	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	0	0	2
H	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	0	0	3
H	(CH ₃) ₃ C	C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	0	0	3
H	CH ₃	C(CH ₃)(CH ₂ OH) ₂	0	0	4
H	(CH ₃) ₂ CH	C(CH ₃)(CH ₂ OH) ₂	0	0	2
H	CH ₃	C(CH ₂ OH) ₃	0	0	4
H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	0	0	3

Vergleich:

Caprylsäure	3	3	4
Maleinsäure-mono-2-ethyl- hexylamid	0	1	3
Benzolsulfonamidocaprinsäure	1	1	3

Erläuterungen: ^{a)} Inhibitorkonzentration in Gew.-%

Beispiel 3

Prüfung der Wasserhärteempfindlichkeit.

Lösungen von 10 g der in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel - (I) in 1 l hartem Wasser (DIN 51360) wurden unter Rühren bei 70°C 120 h getempert. Wenn nach

dieser Zeit keine Ausfällungen beobachtet wurden, wurden diese Lösungen mit (+) bewertet. Ausfällungen nach 120 h bzw. schon nach 1 h wurden mit (-) bzw. (--) bewertet.

Zum Vergleich wurden Benzoylalanine gemäß der deutschen Patentanmeldung P 34 16 120.1 herangezogen. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Prüfung der Wasserhärteempfindlichkeit.

R^1	R^2	R^3	Wasserhärte- empfindlichkeit
CH_3	CH_3	$C(CH_3)_2CH_2OH$	+
H	CH_3	$C(CH_3)_2CH_2OH$	+
H	C_2H_5	$C(CH_3)_2CH_2OH$	+
H	$(CH_3)_3C$	$C(CH_3)_2CH_2OH$	+
H	$(CH_3)_2CH$	$C(CH_3)(CH_2OH)_2$	+
H	CH_3	$C(CH_2OH)_3$	+
H	CH_3	$C(CH_3)_3$	+
Vergleich:			
H	$(CH_3)_2CH$	CH_2CH_2OH	-
H	CH_3	$CH(CH_3)_2$	-
H	C_2H_5	$(CH_2)_3CH_3$	--

Beispiel 4

Prüfung der Temperaturstabilität.

Wässrige Lösungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit einem Gehalt an Aktivsubstanz von 12,5 % und einem Diethanolamingehalt von 37,5 % (Rest Wasser) wurden unter Rühren bei 80°C vier Wochen lang getempert.

Lösungen, die auch nach vier Wochen keinerlei Farbänderungen oder Wirkungsabfall zeigten, wurden mit (+) bewertet. Lösungen, die nach vier Wochen oder schon nach einer Woche eine Schwarzfärbung und einen Wirkungsabfall zeigten, wurden mit (-) bzw. (--) bewertet.

Zum Vergleich wurden Verbindungen nach der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 34 16 120.1 herangezogen.

Die Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle 4.

45

50

55

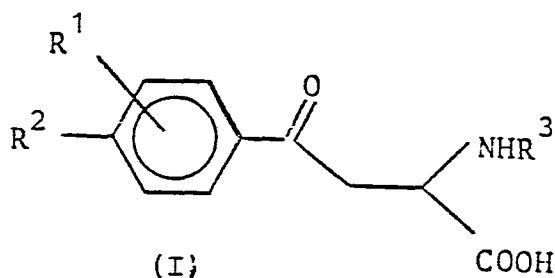
Tabelle 4

Prüfung der Temperaturstabilität.

R^1	R^2	R^3	Stabilität
CH_3	CH_3	$C(CH_3)_2CH_2OH$	+
H	CH_3	$C(CH_3)_2CH_2OH$	+
H	CH_3	$C(CH_3)(CH_2OH)_2$	+
H	CH_3	$C(CH_2OH)_3$	+
H	CH_3	$C(CH_3)_3$	+
H	$(CH_3)_2CH$	$C(CH_3)(CH_2OH)_2$	+
Vergleich:			
H	$(CH_3)_2CH$	CH_2CH_2OH	--
CH_3	CH_3	$(CH_2)_3N(CH_3)_2$	--
CH_3	CH_3	CH_2CH_3	-
H	CH_3CH_2	$(CH_2)_3CH_3$	-

Ansprüche

1. Benzoylalanine der allgemeinen Formel (I) 35

in der R^1 und R^2 entweder

(a) beide für Wasserstoff oder

(b) beide für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder

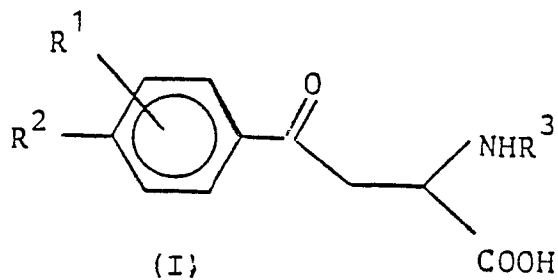
(c) R^1 für Wasserstoff und R^2 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-

50 Atomen und

R^3 für einen Rest $-C(CH_3)_m(CH_2OH)_{3-m}$ stehen, in dem m eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet, sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze mit Ammoniak, Mono-, Di- und Triethanolamin.

55

2. Verwendung eines oder mehrerer Benzoylalanine der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ und R² entweder

(a) beide für Wasserstoff oder

(b) beide für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder

(c) R¹ für Wasserstoff und R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und

R³ für einen Rest -C (CH₃)_m(CH₂OH)_{3-m} stehen, in dem m eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeu-

15

tet, sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze mit Ammoniak, Mono-, Di- und Triethanolamin in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-%

20

als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen.

3. Verwendung von Benzoylalaninen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I)

R¹ Wasserstoff oder ein Methylrest und

25

R² ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen sein können.

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 67, 1967, Seiten 6003-6004, Ref.Nr. 63985d, Columbus, Ohio, US; H. KATO et al. "Addition of beta-benzoylacrylic acid and its ethyl ester to ethanolamine" & NIPPON KAGAKU ZASSHI 88(2), 224-7, 1967 * Zusammenfassung *	1	C 07 C 101/40 C 23 F 11/14
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr.15, 9. Oktober 1978, Seite 560, Ref.Nr. 129191e, Columbus, Ohio, US; S.G. AGBALYAN et al.: "Reaction of beta-aroylacrylic acids with monoethanolamine and diethanolamine" & ARM. KHIM. ZH. 1978, 31(2-3), 163-6 * Zusammenfassung *	1	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 80, Nr.19, 13. Mai 1974, Seite 416, Ref.Nr.108473x, Columbus, Ohio, US; A. SAMMOUR et al.: "Reactions with B-aroylacrylic acids" & EGYPT. J. CHEM. 1972, 15(4), 311-27 * Zusammenfassung *	2	C 07 C 101/00 C 23 F 11/00
P,X	--- EP-A-0 163 107 (HENKEL) * Patentansprüche *	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-09-1986	
		Prüfer PAUWELS G.R.A.	

EPA Form 1203 (1/82)	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
	X	von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
	Y	von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument
	A	technologischer Hintergrund	
	O	nichtschriftliche Offenbarung	
P	Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
T	der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		