

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 249 148
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87108076.8

(51)

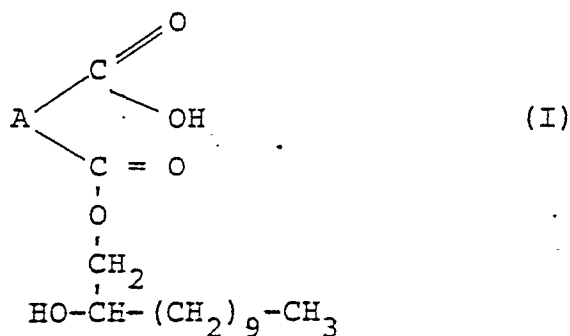
Int. Cl. 4: **C07C 69/40** , C07C 69/42 ,
C07C 69/80 , C07C 69/593 ,
C10M 129/76

(22) Anmeldetag: 04.06.87

(30) Priorität: 12.06.86 DE 3619804

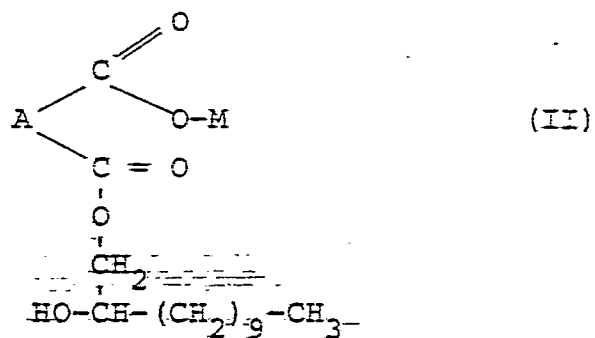
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.87 Patentblatt 87/51(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)(72) Erfinder: Penninger, Josef, Dr.
Mozartstrasse 64
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Wehle, Volker, Dr.
Alsenstrasse 7
D-5657 Haan(DE)(54) Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester, deren Salze und deren Verwendung als
Korrosionsinhibitor in wässrigen Systemen.

(57) Die Erfindung betrifft Dicarbonsäuremono-2-(hydroxydodecyl)ester der allgemeinen Formel (I)

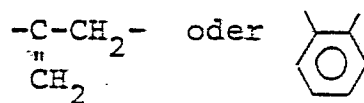


und deren Salze der allgemeinen Formel (II)

EP 0 249 148 A2



in welchen A für die Reste $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$,



und M für ein Alkalimetall oder die Ammoniumgruppe steht, sowie die Verwendung derartiger Verbindungen allein oder in Kombination mit einem oder mehreren Komplexbildnern in Konzentrationen von 1 bis 100 ppm als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer, an sich bekannter Steinschutz-und/oder Dispergiermittel und/oder Buntmetallinhibitoren und/oder Mikrobizide.

Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester, deren Salze und deren Verwendung als Korrosionsinhibitor in wässrigen Systemen

Die Erfindung betrifft Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester, deren Salze und deren Verwendung als Korrosionsinhibitor in wässrigen Systemen.

Wasserführende Anlagen, wie Dampferzeugungsanlagen, Heizsysteme, Kühlwasserkreisläufe und geschlossene Wasserleitungssysteme sind permanent dem korrosiven Angriff des in ihnen zirkulierenden Wassers ausgesetzt, der sich vorwiegend gegen unedle Werkstoffe der jeweiligen Systeme, beispielsweise Stahl, Messing, Aluminium, Zink oder verzinkten Stahl, richtet. Die Korrosionsgefahr wird noch dadurch erhöht, daß in derartigen Anlagen meist erhöhte Temperaturen herrschen und das zirkulierende Wasser Bestandteile enthält, die den korrosiven Angriff auf die jeweiligen Werkstoffe auch chemisch fördern. Den in den genannten Systemen zirkulierenden Wässern werden daher seit langem als Korrosionsschutzmittel Chemikalien zugesetzt, die einer Korrosion vorbeugen oder sie völlig verhindern sollen. Besonders bewährt hat sich in diesem Zusammenhang die Verwendung von phosphorhaltigen Verbindungen, beispielsweise Phosphonsäuren oder anorganischen Phosphaten, die gegebenenfalls mit Zinksalzen kombiniert werden. Die Wirksamkeit dieser Kombinationen konnte bisher voll auf befriedigen.

Der in jüngster Zeit bekannt gewordene Zusammenhang zwischen hohem Phosphatgehalt natürlicher Gewässer und deren Eutrophierung, der sich auch in gesetzlichen Auflagen für die Bestandteile in Brauchwassersystemen wasserführender Anlagen niederschlug, führte zu der Forderung, daß derartige Brauchwässer weitgehend oder vollständig frei von phosphorhaltigen Verbindungen sein müssen. Die genannten Phosphonsäuren bzw. anorganischen Phosphate als korrosionsinhibierende Zusätze zu Brauchwasser haben, vom praktisch-technischen Standpunkt aus gesehen, außerdem den weiteren Nachteil, daß innerhalb des Kühlsystems ebenfalls ein verstärktes biologisches Wachstum zu beobachten ist, zu dessen Inhibierung den Systemen zusätzlich Mikrobizide zugesetzt werden müssen.

Da in derartigen Brauchwasser-Umlaufsystemen mitunter auch Wasser größerer Härte eingesetzt werden, führt die Verwendung von phosphathaltigen Korrosionsinhibitoren zusätzlich zur Bildung von Apatit oder apatitähnlichen Ablagerungen, die - wie der bekannte Kesselstein - den Wärmeübergang außerordentlich erschweren und damit sehr schnell zu Betriebsstörungen führen. Außerdem sind derartige Ablagerungen - insbesondere in geschlossenen Kreisläufen - nur schwer zu entfernen.

Probleme ergeben sich auch bei der Verwendung von Zinksalzen in Kombination mit derartigen phosphorhaltigen Korrosionsinhibitoren. Zinksalze sind im allgemeinen als ausgesprochen fischtoxisch bekannt, weswegen derartige Wässer keinesfalls in das Abwasser gelangen dürfen. Außerdem wird die Selbstreinigungskraft natürlicher Wässer bereits bei Zinkkonzentrationen oberhalb von 0,1 ppm deutlich gehemmt. Der Einsatz von Kombinationen von Zinksalzen mit Phosphonsäuren oder Phosphaten führt außerdem bei höheren pH-Werten (pH größer 8,0) im allgemeinen zu verstärkter Verschlämmung des Brauchwasser-Umlaufsystems aufgrund der Ausfällung von Zinkhydroxid.

Die korrosionsinhibierende Wirkung von Dicarbonsäurehalbamiden und deren Derivaten, insbesondere von Bernsteinsäurehalbamiden, ist aus der DE-OS 33 00 874 bekannt. Nachteilig an der Verwendung dieser Verbindungen ist jedoch deren unzureichende Wasserlöslichkeit.

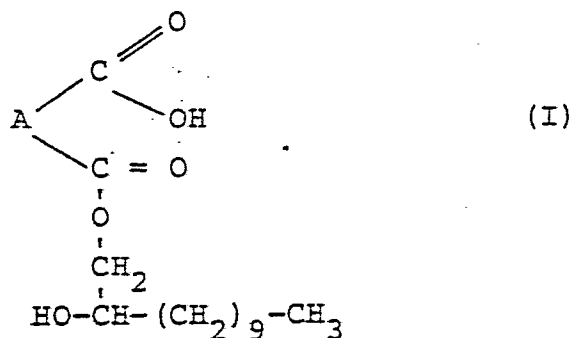
Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, schon in geringen Konzentrationen wirksame, im wesentlichen Phosphor- und Zink-freie Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme zur Verfügung zu stellen, die herstellungstechnisch einfach zugänglich sind und die Korrosion zahlreicher im Anlagenbau verwendeter Werkstoffe nachhaltig oder vollständig verhindern. Dabei sollten die verwendeten Verbindungen umweltneutral sein und die in diesem Zusammenhang geltenden gesetzlichen Anforderungen, insbesondere hinsichtlich ihrer Toxizität, erfüllen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß spezielle Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester oder deren Salze - nämlich die entsprechenden Monoester der Bernstein-, Glutar-, Itacon- und Phthalsäure - in der Lage sind, unter Einhaltung der ökologischen Forderungen, die Korrosion von Metallen in wässrigen Systemen, insbesondere in Brauchwassersystemen, wirkungsvoll zu inhibieren.

Die Erfindung betrifft daher Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester der allgemeinen Formel (I)

5

10

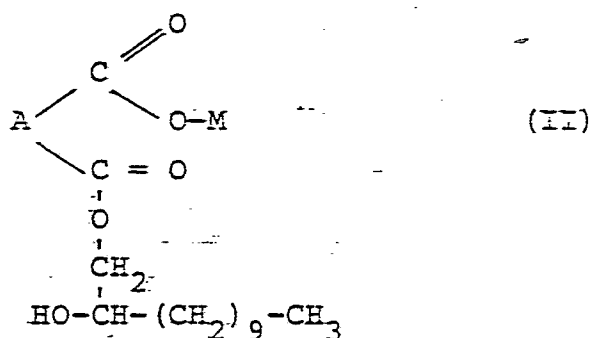


und deren Salze der allgemeinen Formel (II)

15

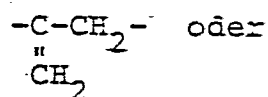
20

25



in welchen A für die Reste $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$,

30



35

und M für ein Alkalimetall oder Ammonium steht.

Die vorstehend definierten allgemeinen Formeln (I) und (II) umfassen somit die folgenden Verbindungen: Bernsteinsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester, Glutarsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester, Itaconsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester, Phthalsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester bzw. deren Salze, vorzugsweise deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, und insbesondere deren Natriumsalze.

40

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung von Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern (I) und/oder deren Salze (II) in Konzentrationen von 1 bis 100 ppm als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer an sich bekannter Steinschutz- und/oder Dispergiermittel und/oder Buntmetallinhibitoren und/oder Mikrobizide.

45

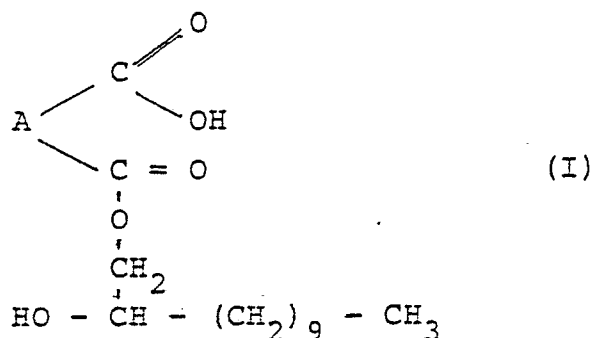
Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern (I) und/oder deren wasserlöslichen Salzen (II) in Kombination mit einem oder mehreren Komplexbildnern aus der Gruppe Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Phosphorsäureester von ethoxylierten Zuckern sowie Phosphonsäure bzw. der wasserlöslichen Salze dieser Säuren, insbesondere der Natriumsalze, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer, an sich bekannter Steinschutz- und/oder Dispergiermittel und/oder Buntmetallinhibitoren und/oder Mikrobizide als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen, wobei die Konzentration des Gemisches aus (I) und/oder (II) und den Komplexbildnern in wässriger Lösung im Bereich von 1 bis 100 ppm und das Verhältnis von (I) und/oder (II) zu den Komplexbildnern im Bereich zwischen 5 : 1 und 1 : 5 liegt.

50

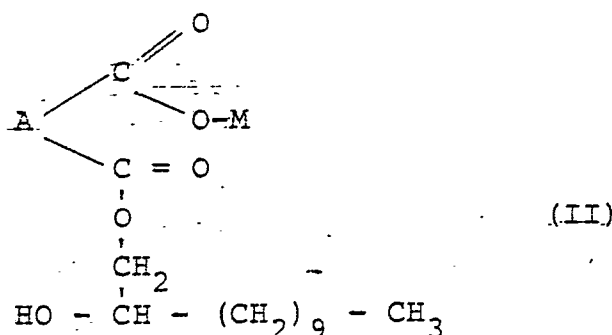
Die hohe Wirksamkeit der genannten Verbindungen als Korrosionsinhibitoren ist um so überraschender, als Dicarbonsäuremono-(2-hydroxyalkyl)ester, in denen die Ester-Alkylgruppen weniger als 12 oder mehr als 12 C-Atome aufweisen, sowie Dicarbonsäuremonoalkylester, die keine Hydroxylgruppe in der Ester-Alkylgruppe aufweisen, eine unbedeutende oder gar keine korrosionsinhibierende Wirkung in Brauchwasser-Umlaufsystemen aufweisen.

55

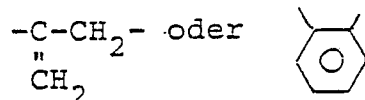
Erfindungsgemäße Korrosionsinhibitoren sind in erster Linie Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)-ester der Formel (I)



und deren wasserlösliche Salze der allgemeinen Formel (II)



In den allgemeinen Formeln (I) und (II) steht A für die Reste $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$,



und M für ein Alkalimetall oder Ammonium, vorzugsweise für Natrium, Kalium oder Ammonium. Die resultierenden Salze (II) weisen ausnahmslos eine gute Wasserlöslichkeit auf. Bevorzugte Salze der Formel (II) sind die Natriumsalze ($\text{M} = \text{Na}$).

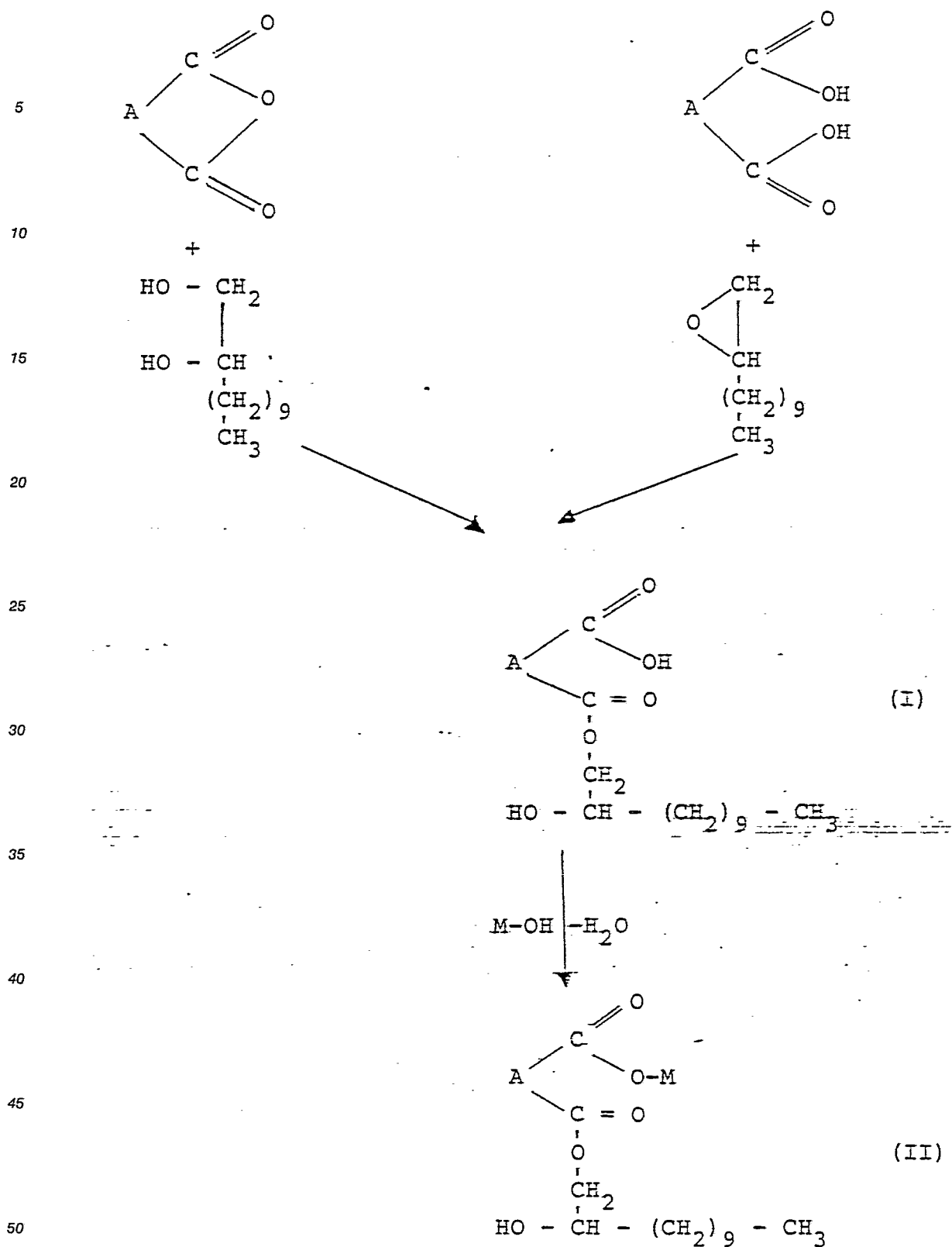
Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Korrosionsinhibitoren handelt es sich somit um die folgenden Verbindungen:

Bernsteinsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester, Glutarsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester, Itaconsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester, Phthalsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester bzw. um deren vorstehend definierte Salze. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung sind von diesen die entsprechenden Monoester der Itacon- und Glutarsäure bzw. deren Salze bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) können auf einfache Weise und in hohen Ausbeuten beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man

a) entweder die entsprechenden Dicarbonsäuren, d.h. die Bernstein-, Glutar-, Itacon- oder Phthalsäure, mit 1,2-Epoxydodecan

b) oder die Anhydride dieser Dicarbonsäuren mit 1,2-Dodecandiol, jeweils im Molverhältnis der Reaktionspartner von 1 : 1, gemäß dem nachfolgenden Reaktionsschema umsetzt:



Die durch Veresterung zwischen dem Säureanhydrid bzw. der Dicarbonsäure und der alkoholischen Komponente entstandenen Halbester (I) können nachfolgend durch Umsetzung mit einer Base M-OH neutralisiert werden, wobei Salze (II) gemäß dem obigen Reaktionsschema entstehen.

Erfindungsgemäß werden die Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester (I) und deren Salze (II), in denen A und M die oben angegebenen Bedeutungen haben, einzeln oder in beliebigen Mischungen miteinander als Korrosionsinhibitoren verwendet. Bemerkenswert und für die erfindungsgemäße Verwendung besonders vorteilhaft ist die hohe, korrosionsinhibierende Wirkung der Ester (I) allein, ohne jeden weiteren Zusatz.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung als Korrosionsinhibitor in wässrigen Systemen liegt die Konzentration der Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester (I) und/oder deren Salze (II) im Bereich von 1 bis 100 g/m³, d.h. im Bereich von 1 bis 100 ppm. Ein bevorzugter Konzentrationsbereich liegt bei 10 bis 50 ppm der genannten Verbindungen (I) und/oder (II).

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Verbindungen (I) und/oder (II) als Korrosionsinhibitor für Metalle liegen im wesentlichen wässrige Systeme vor, wie sie in wasserführenden Anlagen wie Dampferzeugungsanlagen, Heizsystemen, Kühlwasserkreisläufen und Wasserleitungssystemen vorgefunden werden. Bevorzugt lassen sich die genannten Verbindungen in Brauchwassersystemen verwenden.

In der Praxis spielt für das korrosive Verhalten eines Brauchwassers in hohem Maße eine Rolle, ob darin ablagerungsbildende Trübstoffe vorhanden sind oder durch Korrosion aus den wasserführenden Anlagenteilen entstehen können. Als solche sind z.B. Ausfällungen durch Wasserhärte (Calciumcarbonat), Ausfällungen durch Tonsubstanzen und Eisenhydroxide anzusehen. Es liegt im Bestreben der erfindungsgemäßen Verwendung von Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern und/oder deren Salzen, auch die Bildung von Ablagerungen aus derartigen Substanzen zu verhindern und damit das Verhalten des Brauchwassers im Sinne einer weiteren Inhibierung der Korrosion zu verbessern. Daher ist es im allgemeinen vorteilhaft, dem Umlaufwasser außer Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern (I) und/oder deren Salzen (II) weitere, für diesen Zweck an sich bekannte Steinschutz- und/oder Dispergiermittel und/oder Buntmetallinhibitoren und/oder Mikrobizide zuzusetzen. Der Zusatz dieser Mittel ist für die Korrosionsinhibierung als solche nicht zwingend notwendig, kann aber das Verhalten des Brauchwassers im Umlaufsystem weiter verbessern.

Als Steinschutz- und/oder Dispergiermittel haben sich insbesondere Polyacrylate und/oder Copolymerisate von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder ihren Derivaten mit einer mittleren Molekularmasse von 500 bis 4000 und/oder Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymeren mit einer mittleren Molekularmasse von 500 bis 3000 und einem Ethylenoxid-Propylenoxid-Verhältnis von 10 : 90 bis 30 : 70 erwiesen. Derartige Steinschutz- und Dispergiermittel werden in Kombination mit Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern (I) und/oder deren Salzen (II) in Mengen von 1 bis 50 g/m³ (1 bis 50 ppm), vorzugsweise in Mengen von 3 bis 10 ppm, verwendet.

Je nach Anwendungsbereich, in dem die Korrosionsinhibitoren (I) und/oder (II) erfindungsgemäß verwendet werden, kann es vorteilhaft sein, als weitere, an sich für diesen Zweck bekannte Zusätze Inhibitoren für Buntmetalle vorzusehen. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern und/oder deren wasserlöslichen Salzen sind als Buntmetallinhibitoren bevorzugt 3-Heptyl-5-amino-1,2,4-triazol, Benzimidazol, Benzotriazol und/oder Tolyltriazol im Brauchwasser gelöst. Die Menge der Buntmetallinhibitoren liegt dabei im Bereich von 0,1 bis 5 g/m³ (0,1 bis 5 ppm).

Es kann auch vorteilhaft sein, den Brauchwässern zusätzlich zu den oben genannten Komponenten noch mikrobizide oder biozide Substanzen in Mengen von 1 bis 100 g/m³ (1 bis 100 ppm) zuzusetzen. Als solche Substanzen, deren Verwendung aus dem Stand der Technik bekannt ist, kommen im vorliegenden Fall insbesondere Glutaraldehyd, Glyoxal oder Alkyloligoamide, vorzugsweise in Form eines Umsetzungsproduktes von Dodecylpropylendiamin und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 1 : 2 in Frage.

Die erfindungsgemäß als Korrosionsinhibitoren für Metalle verwendeten Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester (I) oder deren wasserlösliche Salze (II) haben gegenüber vergleichbaren, als Korrosionsinhibitoren verwendeten Verbindungen oder auch hinsichtlich der chemischen Struktur völlig anderen korrosionsinhibierenden Substanzen den Vorteil, daß sie, beispielsweise auf dem oben beschriebenen Wege, technisch leicht herstellbar sind und bereits bei niedrigen Konzentrationen in den in Frage kommenden wässrigen Systemen eine ausgesprochen hohe korrosionsinhibierende Wirkung entfalten. Diese Wirkung ist dabei in weiten Grenzen vom pH-Wert unabhängig. Außerdem haben sie keine nachteilige, insbesondere keine toxische Wirkung und können somit bedenkenlos auch in Wässern verwendet werden, die letztendlich aus den genannten Systemen in die Umwelt abgelassen werden. Im Vergleich zu phosphorhaltigen korrosionsinhibierenden Mitteln führen sie außerdem nicht zu einer Eutrophierung des Wassers. Ferner werden bei Verwendung der erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren keine Zinksalze benötigt, die das Abwasser im Hinblick auf deren Fischtoxizität belasten. Zudem entfallen Abscheidungen von Zinkhydroxid, die bei

Einsatz von Zinksalzen in Brauchwassersystemen üblicherweise auftreten. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist darin zu sehen, daß sie ohne Schwierigkeiten mit an sich bekannten weiteren Zusätzen, wie Steinschutz- und Dispergiermitteln, Buntmetallinhibitoren oder Bioziden verwendet werden können und zusammen mit diesen ein zusätzlich verbessertes korrosionsinhibierendes Verhalten zeigen.

- 5 Kommt es also auf die ökologischen Aspekte an, d.h. auf eine völlig Freiheit der wässrigen Kühlwasser- oder Brauchwassersysteme von Zink und Phosphor, so entspricht die alleinige Verwendung der Ester der Formel (I) und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II), bevorzugt der Natriumsalze, einer besonders bevorzugten und vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die zudem hinsichtlich der korrosionsinhibierenden Wirksamkeit deutlich besser ist als diejenige von herkömmlichen Komplexbildnern.
- 10 Es konnte jedoch überraschend im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt werden, daß die Kombination von für korrosionsinhibierende Mittel verwendeten Komplexbildnern mit den Estern (I) der vorliegenden Erfindung und/oder deren Salzen (II) zu einer deutlichen Verbesserung des Korrosionsschutzes führt. Dies ist besonders dann von Vorteil, wenn beispielsweise in geschlossenen Kühlsystemen ein geringer Phosphorgehalt, wie er beispielsweise aus der Gegenwart von Phosphonsäuren als Komplexbildnern resultiert, in Kauf genommen werden kann.
- 15 Als eine weitere bevorzugte Ausführungsform im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es also anzusehen, Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester (I) und/oder deren wasserlösliche Salze (II) in Kombination mit einem oder mehreren Komplexbildnern zur Korrosionsinhibierung in wässrigen Systemen zu verwenden. Die Ester (I) und deren wasserlösliche Salze (II), von denen das Natrium Salz gegenüber den anderen Alkalimetallsalzen oder dem Ammoniumsalz besonders bevorzugt ist, können einzeln oder auch in beliebigen Mischungen miteinander verwendet werden.

- Für derartige bevorzugte Kombinationen kommen Komplexbildner aus der Gruppe Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Phosphorsäureester von ethoxylierten Zuckern sowie Phosphonsäure bzw. der wasserlöslichen Salze dieser Säuren, insbesondere der Natriumsalze, in Frage. Von den Phosphorsäureestern von ethoxylierten Zuckern eignen sich Ester solcher Zucker, die einen
- 25 Ethoxylierungsgrad von 1 bis 10, bevorzugt von 1 bis 5 aufweisen. Die Zucker sind dabei aus der Gruppe Sorbit, Mannit, Glucose und Gemischen zweier oder dreier dieser Zucker in beliebigem Mengenverhältnis miteinander ausgewählt.

- Als Phosphonsäuren können alle für die Zwecke der Komplexbildung geeigneten Phosphonsäuren verwendet werden, wobei Phosphonsäuren aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1.1-diphosphonsäure, Aminotris-(methylenphosphonsäure) und 2-Phosphonobutan-1.2.4-tricarbonsäure sowie die wasserlöslichen Salze derartiger Phosphonsäuren geeignet sind. Diese können ebenfalls einzeln oder in beliebigen Mischungen miteinander verwendet werden.

- Die Konzentration der Kombination aus Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester (I) bzw. deren wasserlöslichen Salzen (II) einerseits und einem oder mehreren Komplexbildnern aus der oben genannten
- 35 Gruppe andererseits in der wässrigen Lösung liegt dabei im Bereich von 1 bis 100 ppm, bevorzugt im Bereich von 2 bis 60 ppm. Das Verhältnis der Komponenten Ester (I) und/oder deren Salze (II) zu Komplexbildner liegt erfindungsgemäß im Bereich zwischen 5 : 1 und 1 : 5, wobei ein Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 besonders bevorzugt ist.

- Wenn auch (im Falle der Phosphorsäureester der ethoxylierten Zucker bzw. der Phosphonsäuren) ein
- 40 geringer Phosphorgehalt in den korrosionsinhibierenden Kombinationen in Kauf genommen werden muß, so zeigt sich doch deutlich, daß die Kombination aus einer oder mehreren Verbindungen (I) und/oder (II) mit einem der genannten Komplexbildner eine weitere signifikante Verbesserung der Korrosionsschutzwerte erbringt. Die korrosionsinhibierende Wirkung ist auch bei Verwendung derartiger Kombinationen in weiten Grenzen vom pH-Wert unabhängig, da sich im sauren pH-Wert-Bereich, beispielsweise bei einem pH-Wert
- 45 von 6,5, unmittelbar die Säureform der Ester, also die Verbindung (I), bildet, während bei alkalischen pH-Werten, beispielsweise bei einem pH-Wert von 8,2, die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Ester, also die Verbindungen (II), vorliegen. Vorteilhafterweise können auch die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Verbindungen (I) und/oder (II) mit einem oder mehreren der genannten Komplexbildner ohne Schwierigkeiten mit weiteren, in derartigen Systemen üblichen Zusätzen versetzt werden, mit der Folge, daß sich
- 50 zusammen mit diesen ein zusätzlich verbesserter Korrosionsschutz ausbildet. Als derartige Zusätze sind beispielsweise Steinschutz- und/oder Dispergiermittel, Buntmetallinhibitoren oder Biozide aus den oben angegebenen Gruppen zu nennen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Bestimmung des korrosionsinhibierenden Verhaltens der Verbindungen (I) und (II)

Je drei sorgfältig vorbehandelte - d.h. entfettete, gebeizte und getrocknete - Testbleche (Material:
 5 Bandstahl St 1203 (DIN 1623); Größe: 75 mm x 10 mm x 1 mm) wurden bei Raumtemperatur 6 h in ein 1-
 1-Becherglas eingetaucht, das mit 800 ml Versuchswasser gefüllt war, in dem eine bestimmte Menge des
 erfindungsgemäß verwendeten Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)esters (I) oder dessen Natriumsalz
 gelöst war (vgl. Tabelle 1). Die wässrige Lösung wurde während des Versuches mit 100 Upm gerührt.

Nach Abschluß des Versuches wurden die Bleche von Korrosionsprodukten gereinigt und der Gewichts-
 10 verlust gravimetrisch bestimmt. Aus dem Mittelwert von drei Versuchen wurde der Korrosionsschutzwert
 des erfindungsgemäßen Inhibitors, bezogen auf einen Blindwert, gemäß nachfolgender Formel ermittelt:

$$S (\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{a}{b}\right)$$

S = Korrosionsschutzwert

a = Gewichtsverlust des Bleches, mit Inhibitor behandelt

15 b = Gewichtsverlust des Bleches, ohne Inhibitor behandelt.

Der Blindwert wurde an Blechen gleicher Qualität nach Behandlung mit einer wässrigen Lösung ohne
 erfindungsgemäßen Inhibitor bestimmt.

Das als korrosives Medium benutzte Versuchswasser hatte folgende analytischen Daten:

8°dH (Calciumhärte);

20 2°dH (Magnesiumhärte);

1°dH (Carbonathärte) und

500 ppm Cl[⊖].

Die nachstehende Tabelle 1 gibt die Ergebnisse der Korrosionsschutzversuche bei Verwendung von
 Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern (DHDE) bzw. deren Natriumsalzen wieder.

25

30

35

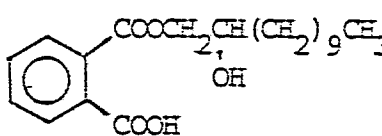
40

45

50

55

Tabelle 1

		Dosierung in ppm	Korrosionsschutzwert S	
			in %	
			pH 6,5 (Säure-Form)	pH 8,2 (Na-salz)
15	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ (BHDE ¹⁾)	30	95	
	BHDE-Na-salz	30		94
20	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ (GHDE ²⁾)	30	94	
	GHDE-Na-salz	30		93
25	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ (IHDE ³⁾)	30	91	
30	IHDE-Na-salz	30		92
35	 (PHDE ⁴⁾)	30	73	
	PHDE-Na-salz	30		85

Anmerkungen:

1) Bernsteinsäuremono-(2-hydroxydodecyl)-ester

2) Glutarsäuremono-(2-hydroxydodecyl)-ester

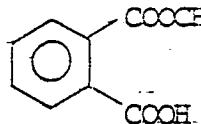
3) Itaconsäuremono-(2-hydroxydodecyl)-ester

4) Phthalsäuremono-(2-hydroxydodecyl)-ester

Vergleichsbeispiel 1

Analog Beispiel 1 wurden - im Vergleich zu DHDE und den Na-Salzen der DHDE - weitere an sich bekannte Korrosionsinhibitoren sowie den DHDE strukturell ähnliche Substanzen getestet. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

		Dosierung	Korrosionsschutzwert S		
		in ppm	in %		
			pH 6,5	pH 8,2	
			(Säureform)	(Na-salz)	
5					
10					
15	a)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	30	20	17
20	b)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	30	7	12
25	c)	$\text{HOOCCH}_2\text{COOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	30	2	4
30	d)		30	38	36
35	e)	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	30	50	14
40	f)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	30	73	30
45	g)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	30	8	12
50	h)	HEDP ¹⁾	30	74	66
55	i)	ATMP ²⁾	30	76	77
60	j)	HEDP + Zn ⁺⁺	30+30	98	90 ³⁾
65	k)	ATMP + Zn ⁺⁺	30+30	99	99 ³⁾
70					
75					
80					
85					
90					
95					
100					

Anmerkungen:

1) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

2) Aminotris-(methylenphosphonsäure)

3) Zinkhydroxid fällt aus

Ergebnis:

Wie ein Vergleich der Werte in den Tabellen 1 und 2 zeigt, läßt sich mit Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern (I), bzw. deren Na-Salzen, als Korrosionsinhibitor sowohl in schwach saurem als auch schwach basischem Milieu ein deutlich besserer Korrosionsschutz als mit den den DHDE strukturell ähnlichen Verbindungen - siehe Versuch a bis g - beobachten. Bei den Vergleichsverbindungen a bis f handelt es sich um entsprechende Dicarbonsäuremonoester mit kürzeren bzw. längeren Kohlenstoff-Ketten in den Ester-Alkylgruppen; im Falle der Vergleichsverbindung g weist die Ester-Alkylgruppe - bei einer

Kettenlänge von 12 C-Atomen -keine Hydroxylgruppe auf. Im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Korrosionsinhibitoren -siehe Versuch h bis k - resultieren bessere bzw. vergleichbare Werte, wobei jedoch bei Verwendung der DHDE kein Phosphor und kein Zink in das Abwasser gelangen und auch keinerlei Ausfällungen entstehen.

5

Beispiel 2

Bestimmung des korrosionsinhibierenden Verhaltens einer Kombination aus Ester (I) oder dessen Natriumsalz (II) mit einem Komplexbildner

10

Analog zu dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde eine entsprechende Anzahl von Testblechen in einer wässrigen Lösung behandelt, die eine Kombination aus DHDE (I) oder dessen Natriumsalz (II) und einem Komplexbildner enthielt, die in Tabelle 3 genannt ist. Die Bleche wurden wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt und der Korrosionsschutzwert der erfindungsgemäß verwendeten Kombination, bezogen auf einen Blindwert, gemäß der in Beispiel 1 genannten Formel ermittelt.

15

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 2

20

Analog Beispiel 2 wurden im Vergleich zur Kombination aus DHDE bzw. deren Natriumsalzen und Komplexbildner weitere an sich bekannte Korrosionsinhibitoren, zum Teil zusammen mit Zinksalzen, hinsichtlich ihres korrosionsinhibierenden Verhaltens getestet. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

Kombination	Dosierung in ppm	Korrosionsschutzwert S	
		in %	
		pH 6,5 (Säure-Form)	pH 8,2 (Na-salz)
BHDE + ATMP	10 + 10	94	95
BHDE + HEDP	10 + 10	94	84
BHDE + PBTC ¹⁾	10 + 10	91	96
BHDE + EDTA ²⁾	10 + 10	62	65
BHDE + NTA ³⁾	10 + 10	64	69
BHDE + Citronensäure	10 + 10	89	75
BHDE + Sorbitol 2 EO $\cdot$ H_3PO_4	10 + 10	97	85
GHDE + ATMP	10 + 10	86	84
GHDE + HEDP	10 + 10	93	74
GHDE + PBTC	10 + 10	93	90
GHDE + Citronensäure	10 + 10	77	74
IHDE + ATMP	10 + 10	72	89
IHDE + PBTC	10 + 10	78	67
IHDE + Citronensäure	10 + 10	90	78
PHDE + ATMP	10 + 10	99	73
PHDE + Citronensäure	10 + 10	80	76

Anmerkungen:

1) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure

2) Ethylendiamintetraessigsäure

3) Nitrilotriessigsäure

Tabelle 4

	Dosierung in ppm	Korrosionsschutzwert S	
		pH 6,5 (Säureform)	pH 8,2 (Na-salz)
ATMP	10	43	44
HEDP	10	55	35
PBTC	10	61	50
EDTA	10	7	8
NTA	10	18	13
Citronensäure	10	31	55
Sorbit . 2 EO . H ₃ PO ₄	10	61	44
ATMP + ZnCl ₂	10 + 10	99	97 ¹⁾
HEDP + ZnCl ₂	10 + 10	98	85 ¹⁾
PBTC + ZnCl ₂	10 + 10	97	72 ¹⁾

Anmerkung:

1) Zinkhydroxid fällt aus.

Ergebnis:

Wie ein Vergleich der Werte in Tabelle 3 und 4 zeigt, liegen bei gleichen Einsatzkonzentrationen die Korrosionsschutzwerte für die Kombination aus DHDE (I) (bei pH 6,5) bzw. deren Natriumsalzen (bei pH 8,2) und Komplexbildnern deutlich über den Werten für die Komplexbildner alleine und sind vergleichbar mit den Werten, die mit Komplexbildnern in Kombination mit einem Zinksalz erhalten werden. Letztere Kombination besitzt jedoch den in allen Fällen auftretenden Nachteil, daß Zinksalze in der Lösung zugegen sind und zusätzlich Abscheidungen von Zinkhydroxid auftreten, die zu einer Verschlammung der zu schützenden Anlagen führen.

Beispiel 3

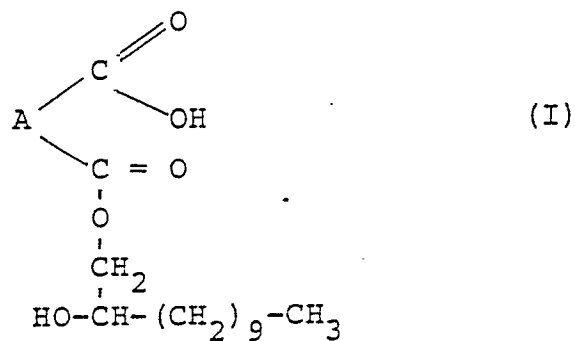
Allgemeine Darstellung der Dicarbonsäuremonoester

1 mol 1,2-Dodecandiol wird mit 1 mol des entsprechenden Anhydrids in 500 ml Toluol 6 h am Rückfluß gekocht, dann abgekühlt und das ausgefallene Produkt abgesaugt.

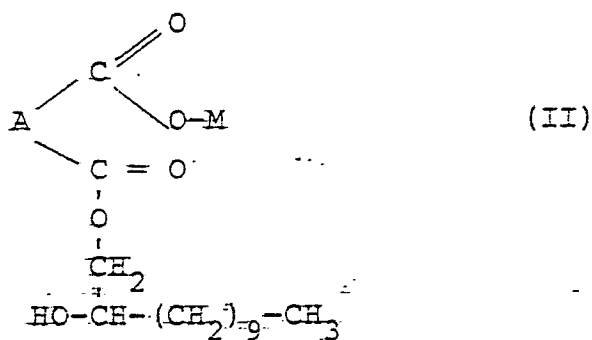
- Bernsteinsäuremono-(2-hydroxydodecyl)-ester Säurezahl: 177, Schmelzpunkt: 91°C
- Glutarsäuremono-(2-hydroxydodecyl)-ester Säurezahl: 182, Schmelzpunkt: 78°C
- Itaconsäuremono-(2-hydroxydodecyl)-ester Säurezahl: 178, Schmelzpunkt: 104°C
- Phthalsäuremono-(2-hydroxydodecyl)-ester Säurezahl: 148, Schmelzpunkt: 97°C

Ansprüche

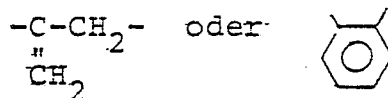
1. Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester der allgemeinen Formel (I)



und deren Salze der allgemeinen Formel (II)



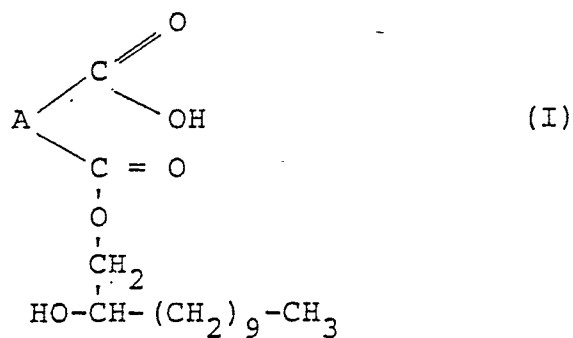
in welchen A für die Reste $-(\text{CH}_2)_2$, $-(\text{CH}_2)_3$,



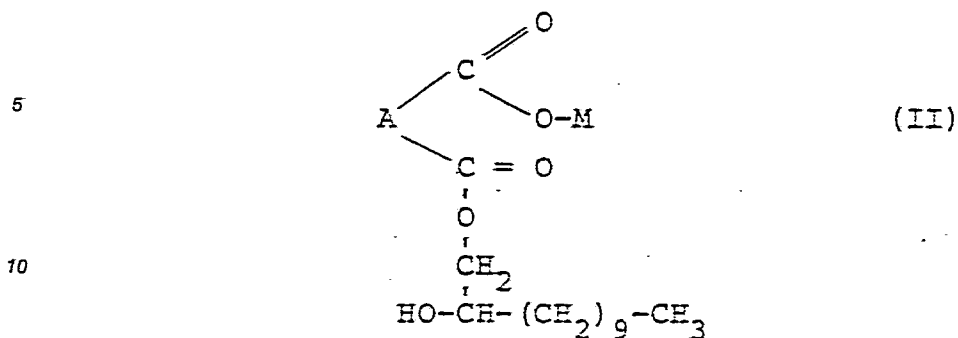
und M für ein Alkalimetall oder die Ammoniumgruppe steht.

2. Verbindungen (II) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M für Natrium, Kalium oder die Ammoniumgruppe und insbesondere für Natrium steht.

3. Verwendung von Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern der allgemeinen Formel (I)

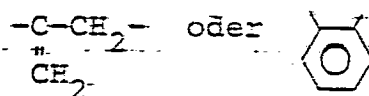


und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II)



in welchen A für die Reste $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$,

15



20

und M für ein Alkalimetall oder die Ammoniumgruppe steht, in Konzentrationen von 1 bis 100 ppm als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer, an sich bekannter Steinschutz-und/oder Dispergiermittel und/oder Buntmetallinhibitoren und/oder Mikrobizide.

25 4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)ester (I) als Korrosionsinhibitor in Konzentrationen von 1 bis 100 ppm in Wasser gelöst ist.

5. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere wasserlösliche Salze (II) von Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern als Korrosionsinhibitoren in Konzentrationen von 1 bis 100 ppm in Wasser gelöst sind.

30 6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Salze Natrium-, Kalium-oder Ammoniumsalze in Wasser gelöst sind.

7. Verwendung nach Ansprüchen 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration von Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern und/oder deren wasserlöslichen Salzen im Bereich von 10 bis 50 ppm liegt.

35 8. Verwendung von

(a) Dicarbonsäuremono-(2-hydroxydodecyl)estern (I) und/oder deren wasserlöslichen Salzen (II) in Kombination mit

(b) einem oder mehreren Komplexbildnern aus der Gruppe Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Phosphorsäureester von ethoxylierten Zuckern sowie Phosphonsäure bzw. der wasserlöslichen Salze dieser Säuren, insbesondere der Natriumsalze,

40 (c) gegebenenfalls in Gegenwart weiterer, an sich bekannter Steinschutz-und/oder Dispergiermittel und/oder Buntmetallinhibitoren und/oder Mikrobizide

als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen, wobei die Konzentration des Gemisches aus den Komponenten (a) und (b) in wässriger Lösung im Bereich von 1 bis 100 ppm und das Verhältnis der Komponenten (a) zu (b) im Bereich zwischen 5 : 1 und 1 : 5 liegt.

45 9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Gemisches der Komponenten (a) und (b) im Wasser im Bereich von 2 bis 60 ppm liegt.

10. Verwendung nach Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Komponenten (a) zu den Komponenten (b) im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 liegt.

50 11. Verwendung nach Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner eine oder mehrere Phosphonsäuren aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1.1-diphosphonsäure, Amino-tris-(methylenphosphonsäure) und 2-Phosphono-butan-1.2.4-tricarbonsäure und deren wasserlösliche Salze eingesetzt werden.

12. Verwendung nach Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Phosphorsäureester von ethoxylierten Zuckern mit einem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 10, bevorzugt von 1 bis 5, eingesetzt werden, wobei die Zucker aus der Gruppe Sorbit, Mannit und Glucose und deren Gemischen ausgewählt sind.

Verwendung nach Ansprüchen 3 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls als weitere Zusätze Steinschutz-und/oder Dispergiermittel in Mengen von 1 bis 50 ppm und/oder Buntmetallinhibitoren in Mengen von 0,1 bis 5 ppm und/oder Mikrobizide in Mengen von 1 bis 100 ppm in Wasser gelöst sind.

5 14. Verwendung nach Ansprüchen 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls als Steinschutz-und/ oder Dispergiermittel Polyacrylate und/oder Copolymerisate von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten mit einer mittleren Molekularmasse im Bereich von 500 bis 4000 und/oder Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymeren mit einer mittleren Molekularmasse im Bereich von 500 bis 3000 und einem Ethylenoxid-Propylenoxid Verhältnis von 10 : 90 bis 30 : 70, bevorzugt in Mengen von 3 bis 10 ppm, in Wasser gelöst sind.

10 15. Verwendung nach Ansprüchen 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Buntmetallinhibitoren 3-Heptyl-5-amino-1.2.4-triazol, Benzimidazol, Benzotriazol und/oder Tolyltriazol in Wasser gelöst sind.

16. Verwendung nach Ansprüchen 3 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls als Mikrobizide Glutaraldehyd, Glyoxal und/oder Alkyloligoamide, bevorzugt ein Umsetzungsprodukt von Dodecylpropylendiamin und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 1 : 2, in Wasser gelöst sind.

15 17. Verwendung nach Ansprüchen 3 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Systeme Brauchwassersysteme sind.

20

25

30

35

40

45

50

55