

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 249 162
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87108160.0

(51) Int. Cl.³: **C 23 F 11/14**
C 10 M 133/44

(22) Anmeldetag: 05.06.87

(30) Priorität: 13.06.86 DE 3620025

(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)

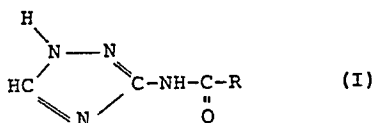
(72) Erfinder: Schmid, Karl-Heinz, Dr.
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)

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

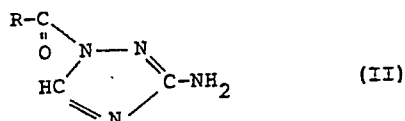
(72) Erfinder: Möller, Hinrich, Dr.
Schumannstrasse 11
D-4019 Moheim(DE)

(54) Verwendung von acylierten 3-Amino-1,2,4-triazolen als Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle.

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von 3-Acylamino-1,2,4-triazolen der allgemeinen Formel (I)



und von 1-Acyl-3-amino-1,2,4-triazolen der allgemeinen Formel (II)



in denen R ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 11 C-Atomen oder ein Phenylrest ist, sowie deren Gemischen als Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle in wässrigen Systemen, Ölen und ölhaltigen Emulsionen.

EP 0 249 162 A1

05

Verwendung von acylierten 3-Amino-1,2,4-triazolen
als Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle

10

15

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 3-Acylamino-1,2,4-triazolen und von 1-Acyl-3-amino-1,2,4-triazolen sowie deren Gemischen als Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle in wäßrigen Systemen, Ölen und ölhaltigen Emulsionen.

20

25

30

Buntmetalle, beispielsweise Kupfer oder Zink, oder sie enthaltende Legierungen, wie z.B. Messing oder Bronze, werden aufgrund ihrer relativ hohen Korrosionsbeständigkeit bevorzugt als Werkstoffe in der Technik eingesetzt. In industriellen Prozessen, in denen die Oberflächen derartiger Metalle gegebenenfalls unter extremen Bedingungen des Drucks und der Temperatur mit Ölen oder ölhaltigen wässrigen Emulsionen in Verbindung kommen, tritt das Problem der Korrosion der Metalloberflächen auf. Als solche Prozesse sind beispielsweise großindustrielle Kühlprozesse, Metall-Oberflächenreinigung sowie Bearbeitungsprozesse der Metalloberflächen, wie Bohren, Schneiden, Walzen usw. zu verstehen. In derartigen Prozessen werden Öle oder ölhaltige Emulsionen benutzt, ohne daß der Einfluß von

35

D7505 EP

Wasser auf die Metalloberfläche ganz ausgeschlossen werden kann. Die sukzessive Korrosion der mit den Ölen oder ölhaltigen Flüssigkeiten in Kontakt kommenden Metallteile führt jedoch zu einer deutlichen Reduzierung der Lebensdauer derartiger Anlagen bzw. zu Problemen bei der nachfolgenden Behandlung der Metalloberfläche.

Ferner werden solche Buntmetalle bevorzugt bei der Konstruktion von wasserführenden Anlagen wie Dampferzeugungsanlagen, Heizsystemen, Kühlwasserkreisläufen oder sonstigen technischen Anlagen verwendet. Besondere Bedeutung haben diese Werkstoffe als Kondensatorrohr-Werkstoff in Dampfkraftwerken. Trotz der relativ guten Beständigkeit gegen Korrosion ist es jedoch nicht zu vermeiden, daß im Normalzustand analytisch faßbare Mengen der hochwertigen Werkstoffe, insbesondere von Kupfer, in das durchlaufende Wasser abgegeben werden. Insbesondere Kupferspuren lagern sich auf nachgeschalteten Kühlwasserleitungen aus Stahl oder anderen unedleren Metallen oder Metallegierungen ab und führen dort zu zum Teil verheerenden Lochfraß-Korrosionen.

Aus diesem Grunde ist eine zusätzliche Behandlung des mit den Buntmetallen in Berührung kommenden Wassers zur Verringerung dieser Metallabgabe technisch wichtig. Es gibt in der Praxis nur sehr wenige Inhibitoren, die hierfür geeignet sind. Es handelt sich dabei im wesentlichen um Mercaptobenzthiazol, Benzotriazol und Tolyltriazol sowie Benzimidazol. Diese Verbindungen zeigen relativ gute Wirksamkeit als Kupferinhibitoren, haben jedoch zahlreiche Nachteile. So sind sie chemisch relativ schwer zugänglich und können dadurch

D7505 EP

aus wirtschaftlichen Gründen nur beschränkte Anwendung finden. Ein weiterer Nachteil der genannten Verbindungen ist deren sehr schlechte Löslichkeit bei sauren pH-Werten, so daß eine praxisgerechte Konfektionierung dieser Produkte, insbesondere in Konzentratform, große Schwierigkeiten bereitet. Diese Konzentrate sind zudem meist über längere Zeit nicht ausreichend lagerstabil. Ein weiterer Nachteil ist darin zu sehen, daß die genannten Verbindungen und ihre Derivate teilweise eine hohe Toxizität aufweisen und deswegen für bestimmte Anwendungsbereiche nicht zugelassen sind.

In der DE-OS 29 34 461 bzw. EP-A 0 025 863 wird die Verwendung von 3-Amino-5-alkyl-1.2.4-triazolen zur Korrosionsinhibierung von Buntmetallen in wässrigen Brauchwassersystemen offenbart. Diese Verbindungen weisen zwar bessere anwendungstechnische Eigenschaften auf als die vorgenannten Korrosionsinhibitoren und sind zudem auch relativ einfach zugänglich.

Ein entscheidender Nachteil ist jedoch darin zu sehen, daß die Verbindungen ausgehend von einer Carbonsäure durch Umsetzung mit Aminoguanidiniumhydrogencarbonat in einer Kondensationsreaktion hergestellt werden, die nur mit Salzsäure katalysiert werden kann. Die Verwendung aller anderen Mineralsäuren, beispielsweise Phosphorsäure oder Schwefelsäure, ergibt nur geringe Ausbeuten an Alkylaminotriazol. Da die als Katalysator verwendete Salzsäure bekanntermaßen stark korrodierend auf die verwendeten Geräteteile und Reaktionsgefäße wirkt, ist die Kondensationsreaktion nur in besonders geschützten Gefäßen bzw. unter Verwendung entsprechender Apparaturen durchführbar. Als solche kommen beispielsweise Emaillekessel, mit Emaille ausgekleidete

Kühlsysteme usw. in Frage, was einen erheblichen technischen Aufwand bedeutet. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde daher nach anderen, mit geringerem Aufwand herstellbaren Verbindungen gesucht, die sich als Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle verwenden lassen.

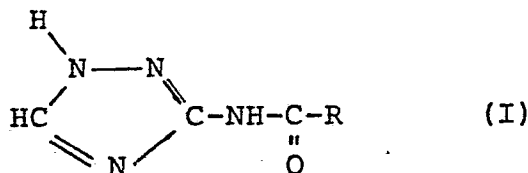
In der deutschen Patentanmeldung P 35 19 522.2 wird die Verwendung von 1.2.4-Triazolderivaten beschrieben, in denen die Alkylgruppe in der 5-Position des heterocyclischen Rings endständig hydroxyliert ist. Nachteile bis dahin bekannter Triazolderivate, wie beispielsweise deren schlechte Wasserlöslichkeit bei sauren pH-Werten, konnten dadurch eliminiert werden. Die korrosionsinhibierende Wirkung derartiger Verbindungen blieb jedoch deutlich hinter den Anforderungen zurück.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, chemisch einfach zugängliche Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle zur Verfügung zu stellen, die nicht nur gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen, sondern auch schon in geringen Konzentrationen in wässrigen Lösungen, Ölen und ölhaltigen Emulsionen hohe Korrosionsschutzwirkung zeigen und sich außerdem gut in Konzentratform konfektionieren und über längere Zeit ohne Wirkungsverlust lagern lassen.

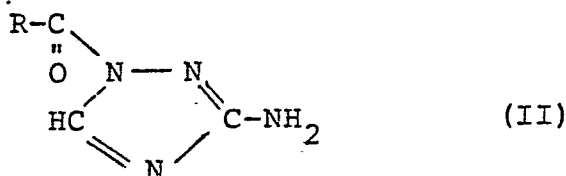
Überraschend wurde nun gefunden, daß Acyl-substituierte 3-Amino-1.2.4-triazole eine hohe Korrosionsschutzwirkung für Buntmetalle sowohl in wässrigen Systemen als auch in Ölen und ölhaltigen Emulsionen aufweisen und dabei auch sonst ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften besitzen.

D7505 EP

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 3-Acylamino-1,2,4-triazolen der allgemeinen Formel (I)



und von 1-Acyl-3-amino-1,2,4-triazolen der allgemeinen Formel (II)



in denen R ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 11 C-Atomen oder ein Phenylrest ist, sowie deren Gemischen als Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle in wäßrigen Systemen, Ölen und ölhaltigen Emulsionen.

Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind als solche bekannt. Für die erfindungsgemäße Verwendung als Korrosionsinhibitoren sind alle 3-Acylamino-1,2,4-triazole bzw. 1-Acyl-3-amino-1,2,4-triazole geeignet, deren an das C-Atom in der 3-Position des heterocyclischen Ringes gebundene Aminogruppe bzw. deren N-Atom in der 1-Position des heterocyclischen Ringes mit einem Acylrest der allgemeinen Formel R-CO- substituiert sind, in welchem R für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 11 C-Atomen oder einen Phenylrest steht. Geeignete 3-Amino-1,2,4-triazolderivate der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind

D7505 EP

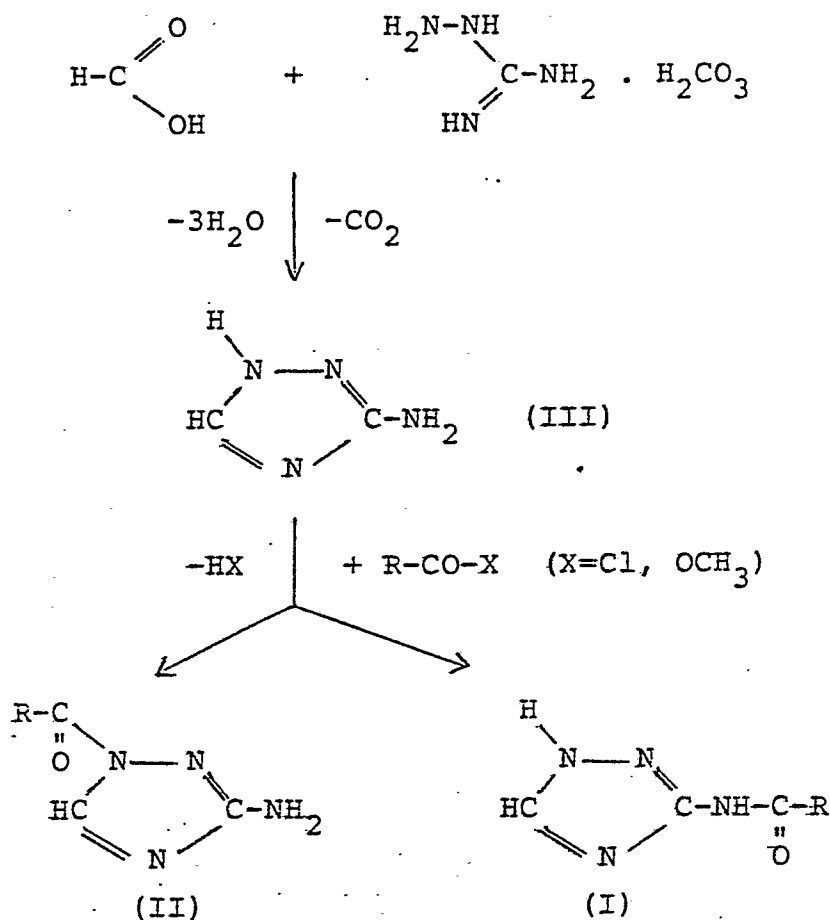
also beispielsweise solche Verbindungen - bzw. deren Gemische -, die an der freien Aminogruppe bzw. am N-Atom in 1-Position Reste aus der Gruppe Acetyl, Propionyl, n-Butyryl, n-Pentanoyl, n-Hexanoyl, n-Heptanoyl, n-Octanoyl, n-Nonanoyl, n-Decanoyl, n-Undecanoyl, n-Dodecanoyl oder Benzoyl bzw. entsprechende verzweigte Reste, wie beispielsweise sec-Butyryl, 2-Ethylhexanoyl oder dergleichen, tragen. Bevorzugt sind hierbei die Reste Benzoyl und n-Octanoyl.

Dementsprechend sind im Rahmen der Erfindung solche Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) - bzw. deren Gemische - besonders geeignet, in denen der Substituent R für einen Phenylrest bzw. für einen n-Heptylrest steht. Dies besagt mit anderen Worten, daß erfindungsgemäß insbesondere die nachstehend genannten Verbindungen bzw. deren Gemische als hervorragend wirksame Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle verwendet werden:

3-Benzoylamino-1,2,4-triazol
1-Benzoyl-3-amino-1,2,4-triazol
3-n-Octanoylamino-1,2,4-triazol
1-n-Octanoyl-3-amino-1,2,4-triazol.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten 3-Acylamino-1,2,4-triazole (I) bzw. 1-Acyl-3-amino-1,2,4-triazole (II) erfolgt nach an sich bekannten Methoden. So ist die Herstellung des in 3-Stellung des heterocyclischen Rings aminosubstituierten 1.2.4-Triazols durch Umsetzung von Ameisensäure mit Aminoguanidiniumhydrogencarbonat möglich. Das Herstellungsverfahren ist in "Angewandte Chemie" 75, 1160 (1963) beschrieben. Aus dem dabei entstehenden 3-Amino-1.2.4-triazol(III) erhält man die erfindungsgemäß verwendete

ten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) durch Umsetzung mit den entsprechenden Säurechloriden oder Methylestern der allgemeinen Formel $R-CO-X$, wobei R die oben angegebenen Bedeutungen hat und X für Cl oder OCH_3 steht. Die Umsetzung erfolgt beispielsweise nach folgendem Reaktionsschema:



Führt man die zuletzt genannte Acylierungsreaktion bei Reaktionstemperaturen im Bereich von ca. 70°C durch, so bildet sich ein Gemisch der Verbindungen (I) und (II) im Verhältnis von ungefähr 1 : 1. Dieses Gemisch kann - je nach Reaktionstemperatur und dem eingesetzten Acylierungsreagenz - die Verbindungen (I) und (II)

im Verhältnis von 3 : 2 bis 2 : 3 enthalten. Wählt man hingegen als Reaktionstemperatur eine solche im Bereich der Raumtemperatur, so bildet sich fast ausschließlich Verbindung (II), d.h. ein 1-Acyl-3-amino-1,2,4-triazol. Andererseits wird durch Erhitzen des gebildeten Gemischs auf Temperaturen im Bereich von ca. 200°C Verbindung (II) in (I) umgelagert, so daß man auf diese Weise nahezu ausschließlich Verbindung (I), d.h. ein 3-Acylamino-1,2,4-triazol, erhält. So ist es möglich, durch die Wahl der Reaktionstemperatur bzw. durch nachfolgendes Erhitzen die Zusammensetzung des Gemisches zu steuern bzw. zu den einzelnen Verbindungen zu gelangen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) sowie deren Gemische können als Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle, insbesondere für Kupfer und Messing, sowohl in wässrigen Systemen als auch in ölhaltigen Emulsionen und öligen Systemen, auf allen dem Fachmann diesbezüglich bekannten Anwendungsgebieten Verwendung finden, beispielsweise in Bohr- oder Schneidölen, Walzölen, Drahtziehmitteln, Tiefziehmitteln, Schmierölen, Schmierfetten, Hydraulikölen, Getriebeölen, Kühlwässern, Brauchwässern, Metallreinigern, Reinigern für Haushalts- und Industriezwecke etc.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Anwendungsbereiche und der hierbei eingesetzten unterschiedlichen Rezepturen, kann die jeweils zu verwendende Menge des erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitors in breiten Bereichen schwanken. So liegt die für eine ausreichende Korrosionsinhibierung in Kühlwassersystemen zu verwendende Menge an Korrosionsinhibitor beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 5 g/m³, während sie bei Kupfer-

D7505 EP

drahtziehmitteln beispielsweise 100 g/m³ und gegebenenfalls bis zu mehreren 100 g/m³ betragen kann.

05 Die erfindungsgemäß verwendeten 3-Amino-1.2.4-triazol-
derivate der allgemeinen Formeln (I) und (II) weisen
gegenüber bisher bekannten Korrosionsinhibitoren für
Buntmetalle den Vorteil auf, daß sie auf chemisch ein-
fachen Wegen aus preiswert erhältlichen Ausgangsstof-
fen in hohen Ausbeuten zugänglich sind und ohne Ein-
satz aufwendiger Anlagenteile hergestellt werden kön-
10 nen.

Besonders hervorzuheben ist jedoch ihre ausgezeichnete
Korrosionsschutzwirkung in wässrigen Systemen wie auch
15 in ölhaltigen Systemen, z.B. Bohr- und Schneidölen,
die Schwefelverbindungen, beispielsweise geschwefeltes
Spermöl oder geschwefelte Olefine, enthalten und dem
Fachmann als sogenannte Hochdruckzusatzstoffe bekannt
sind.

20 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele
näher erläutert.

Beispiel 1

25 Herstellung der 3-Acylamino- bzw. 1-Acyl-3-amino-
1.2.4-triazole

0,5 mol des aus Ameisensäure und dem Hydrogencarbonat
von Aminoguanidin hergestellten 3-Amino-1.2.4-triazols
30 und 0,5 mol Pyridin wurden in 750 ml Acetonitril mit
0,5 mol des gewünschten Carbonsäurechlorids in 20 min
bei 20°C versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1,5 h
bei 70°C gerührt. Danach wurde der entstandene weiße
Niederschlag abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und
35 getrocknet. Die Ausbeute lag je nach eingesetzten Re-

D7505 EP

aktionspartnern im Bereich von 60 bis 95 %. Auf diese Weise wird ein Gemisch der entsprechenden 3-Acylamino- bzw. 1-Acyl-3-amino-1,2,4-triazole erhalten, wobei dieses Gemisch - in Abhängigkeit von dem jeweils eingesetzten Carbonsäurechlorid - das 3-Acylamino-1,2,4-triazol und das 1-Acyl-3-amino-1,2,4-triazol im Verhältnis 3 : 2 bis 2 : 3 enthält.

Beispiel 2

Die Bestimmung der Korrosionsschutz-Eigenschaften erfolgte nach folgender Testmethode:

5 Teile der nachfolgend beschriebenen Konzentrate wurden mit 95 Teilen Wasser (Wasserhärte: 20°d) vermischt. Die Konzentrate hatten die nachfolgende Zusammensetzung:

- 2,0 % Rübölfettsäure
- 15,0 % Ölsäurepolydiethanolamid
- 5,0 % Kokosfettsäurepolydiethanolamid
- 35,0 % Trimethylolpropantricaprylat
- 30,0 % Rizinusöl + 11 mol Ethylenoxid
- 6,0 % Butylglykol
- 6,4 % deionisiertes Wasser
- 0,6 % Korrosionsinhibitor

Als Korrosionsinhibitoren wurden darin folgende Substanzen verwendet:

- A) Gemisch aus 3-n-Octanoylamino- und 1-n-Octanoyl-3-amino-1,2,4-triazol
- B) Gemisch aus 3-Acetylamino- und 1-Acetyl-3-amino-1,2,4-triazol
- C) Gemisch aus 3-Benzoylamino- und 1-Benzoyl-3-amino-1,2,4-triazol.

Alle Substanzen waren in den Konzentraten vollständig löslich.

05 In die so hergestellten wässrigen Lösungen wurde jeweils ein sorgfältig mit Sandpapier geschmirgeltes und mit Aceton gereinigtes Testblech aus Kupfer mit den Maßen 75 mm . 12 mm . 1,5 mm bei 20°C in einem offenen Becherglas 4 Wochen lang gelagert. Nach dieser Zeit wurde das Kupfertestblech auf Verfärbung und Glanzverlust 10 geprüft sowie die Konzentration der in den wässrigen Lösungen enthaltenen Kupferionen bestimmt. Zu diesem Zweck wurde der durch Verdunsten entstandene Wasserverlust jeweils ersetzt. Da durch Metallionen außerdem Emulsionen nachteilig beeinflusst werden, wurde 15 auch die Qualität der Emulsionen bewertet.

Der Bewertung für die Kupfertestbleche wurden folgende Beurteilungskriterien, abgestuft nach Noten von 0 bis 6, zugrundegelegt:

20

- 0 = keine Veränderung
- 1 = leicht angelaufen,
schmäler Streifen (nicht abwaschbar)
- 2 = leicht angelaufen,
breiterer Streifen (nicht abwaschbar)
- 25 3 = angelaufen (nicht abwaschbar)
- 4 = Oberfläche leicht ankorrodiert (nicht abwaschbar)
- 5 = Oberfläche ankorrodiert (nicht abwaschbar)
- 6 = Oberfläche stark ankorrodiert (nicht abwaschbar).

30

35

Die Testergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen, in der sich die Bewertung der Kupferbleche bzw. die Angabe der Menge an Kupferionen in der Lösung nach dem Test jeweils auf die 5 %ige wässrige Lösung mit dem jeweiligen Korrosionsinhibitor bezieht.

Tabelle 1

05	Konzentrat	Aussehen von		Kupferionen
	mit	Emulsion	Kupferblech	(ppm)
	Substanz			
	A	grobteilig	1	5
	B	Ausfällung	1	5
	C	feinteilig	0	3
10	Vgl.-Bsp.1	feinteilig	1	3
	Blindwert			
	Vgl.-Bsp.2	feinteilig	4	10

15 Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, konnten mit Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), insbesondere mit 3-Benzoylamino- bzw. 1-Benzoyl-3-amino-1.2.4-triazol, ausgezeichnete Korrosionsschutzwerte auf Kupferblechen erzielt werden.

20

Vergleichsbeispiel 1

Die in Beispiel 2 beschriebene Korrosionsschutz-Prüfung wurde unter Verwendung einer aus dem Stand der Technik bekannten Substanz als Korrosionsinhibitor gemäß der DE-OS 29 34 461 durchgeführt. Es wurde als Vergleichssubstanz 3-Amino-5-(heptyl-/nonyl-)1.2.4-triazol verwendet. Das Ergebnis ist ebenfalls der obigen Tabelle 1 zu entnehmen.

30

Vergleichsbeispiel 2

Die in Beispiel 2 beschriebene Korrosionsschutz-Prüfung wurde auch in Abwesenheit von Korrosionsinhibi-

35

D7505 EP

toren für Buntmetalle durchgeführt. Dabei wurde dem Konzentrat anstelle des Korrosionsinhibitors (0,6 %) Wasser in gleicher Menge zugegeben.

05 Das Ergebnis ist ebenfalls der obigen Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 3

10 Die in Beispiel 2 beschriebene Korrosionsschutzprüfung wurde mit Konzentraten durchgeführt, die die nachfolgende Zusammensetzung aufwiesen:

- 5,0 % Trimethylolpropantricaprylat
- 15 10,0 % Petrolsulfonat, Barium-Salz
- 6,0 % Tetrapropylen-sulfid mit 32 % Schwefel
- 6,0 % Glycerintrioleat
- 10,0 % Tallölfettsäure
- 3,0 % Triethanolamin
- 20 2,3 % Kaliumhydroxid-Lösung, 45 %ig
- 48,2 % naphthenisches Mineralöl
- 2,5 % Polypropylenglykol (Molekulargewicht 420)
- 2,0 % Nonylphenol mit 6,5 mol Ethylenoxid
- 4,4 % deionisiertes Wasser
- 25 0,6 % Korrosionsinhibitor.

Als Korrosionsinhibitor wurden wiederum die in Beispiel 2 angegebenen Verbindungen (A) bis (C) verwendet. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen, in der sich die Beurteilung der Kupferbleche bzw. die Angabe der Menge an Kupferionen in der wässrigen Lösung jeweils auf die 5 %ige wässrige Lösung bezieht.

Tabelle 2

05	Konzentrat	Aussehen von		Kupferionen
	mit Substanz	Emulsion	Kupferblech	(ppm)
10	A	Ölabscheidung	6	30
		Grünfärbung		
	B	Ölabscheidung	5	100
		Grünfärbung		
15	C	sehr wenig		
		Ölabscheidung	1	15
		feinteilige,		
		farblose		
20	Vgl.Bsp.3	Emulsion		
		Ölabscheidung	5	100
		Grünfärbung		
	Blindwert			
20	Vgl.Bsp.4	Ölabscheidung	6	300
		Grünfärbung		

Ergebnis:

- 25 Mit den erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), insbesondere mit 3-Benzoylamino- bzw. 1-Benzoyl-3-amino-1.2.4-triazol, kann auch in diesem System ein hervorragender Korrosionsschutz erzielt werden. Dabei zeigt sich, daß insbesondere die Benzoylderivate den anderen, aus dem
- 30 Stand der Technik bekannten Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle deutlich überlegen sind.

D7505 EP

Vergleichsbeispiel 3

Der in Beispiel 2 beschriebene Korrosionstest wurde mit der in Beispiel 3 beschriebenen Konzentratrezeptur durchgeführt, wobei als Korrosionsinhibitor das aus dem Stand der Technik für diese Zwecke bekannte 3-Amino-5-(heptyl-/nonyl-)1.2.4-triazol verwendet wurde. Das Ergebnis ist der obigen Tabelle 2 zu entnehmen.

10 Vergleichsbeispiel 4

Der in Beispiel 2 beschriebene Korrosionstest wurde mit dem in Beispiel 3 beschriebenen Konzentrat durchgeführt, wobei das Konzentrat keinen Korrosionsinhibitor enthielt. Anstelle eines Korrosionsinhibitors (0,6 %) wurde dem Konzentrat zusätzlich Wasser zugegeben. Das Ergebnis ist ebenfalls der obigen Tabelle 2 zu entnehmen.

20 Beispiel 4

Werkstoff: Elektrolytkupfer

Je drei sorgfältig vorbehandelte und gewogene Metallstreifen der Größe 80 x 15 x 1 mm wurden in ein 1-l-Gefäß, das 800 ml Testwasser sowie eine definierte Menge an Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthielt, gehängt und 24 h bei Raumtemperatur darin belassen. Die Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von 80 U . min⁻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.

D7505 EP

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

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

In dieser Gleichung steht a für den Gewichtsverlust der Testprobe und b für den Gewichtsverlust der Blindprobe.

Als Korrosionsinhibitor wurden wiederum die in Beispiel 2 angegebenen Verbindungen (B) und (C) verwendet. Die Ergebnisse des Massenabtragstests sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

	Korrosionsschutzwert S bei		
	$10^a)$	$1^a)$	$0,5^a)$
B	99	89	57
C	99	98	99
Vgl.-Bsp. 5	91	86	44

a) Inhibitorkonzentration in g m^{-3}

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, konnten mit Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), insbesondere mit 3-Benzoylamino- bzw. 1-Benzoyl-3-amino-1,2,4-triazol (C), ausgezeichnete Korrosionsschutzwerte auch in rein wässrigen Medien auf Kupferblechen erzielt werden.

D7505 EP

Vergleichsbeispiel 5

05 Als Vergleichssubstanz wurde kommerziell erhältliches
3-Amino-1,2,4-triazol verwendet. Das Ergebnis ist
ebenfalls der obigen Tabelle 3 zu entnehmen. Es zeigt,
daß die Wirkung des nichtacylierten 3-Amino-1,2,4-tri-
azols erheblich niedriger ist.

Beispiel 5

10

Werkstoff: Zink (99,5 %ig)

Bei einer Vorgehensweise entsprechend Beispiel 4 wur-
den im Massenabtragstest die in der nachfolgenden Ta-
15 belle 4 wiedergegebenen Ergebnisse erzielt.

Als Korrosionsinhibitoren wurden die in Beispiel 2
angegebenen Verbindungen (A) bis (C) verwendet.

20

Tabelle 4

Korrosionsschutzwert S bei
2^{a)} 1^{a)}

25

A	98	92
B	64	37
C	88	52
Vgl.-Bsp. 6	51	0

30

a) Inhibitorkonzentration in g m⁻³

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, konnten mit Verbindungen
der allgemeinen Formel (I), insbesondere mit 3-n-Octa-
noylamino- bzw. 1-n-Octanoyl-3-amino-1,2,4-triazol

35

D7505 EP

(A), auch in rein wäßrigen Medien ausgezeichnete Korrosionsschutzwerte auf Zinkblechen erzielt werden.

Vergleichsbeispiel 6

05

Es wurde wiederum wie in Vergleichsbeispiel 5 das 3-Amino-1,2,4-triazol als Vergleichssubstanz gewählt. Das Ergebnis ist ebenfalls obiger Tabelle 4 zu entnehmen. Es zeigt, daß die Wirkung des nichtacylierten 3-Amino-1,2,4-triazols erheblich niedriger ist.

10

15

20

25

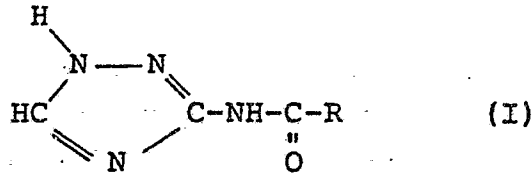
30

35

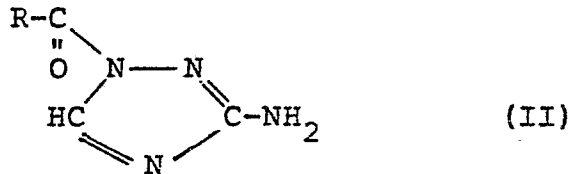
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von 3-Acylamino-1,2,4-triazolen der allgemeinen Formel (I)

05



10 und von 1-Acyl-3-amino-1,2,4-triazolen der allgemeinen Formel (II)



15

in denen R ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 11 C-Atomen oder ein Phenylrest ist, sowie deren Gemischen als Korrosionsinhibitoren für Buntmetalle in wäßrigen Systemen, Ölen und ölhaltigen Emulsionen.

20

2. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R für einen Phenylrest steht.

25

3. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R für einen n-Heptylrest steht.

30

4. Verwendung von Verbindungen nach Ansprüchen 1 bis 3 in Brauchwässern, Kühlwässern, Schmiermitteln, Bohr- und Schneidölen, Walzölen, Ziehmitteln, Getriebeölen und Reinigungsmitteln für Haushalts- und Industriezwecke.

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0249162

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 8160

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 10, Nr. 85 (C-336)[2142], 4. April 1986; & JP-A-60 218 484 (DENKI KAGAKU KOGYO K.K.) 01-11-1985 * Zusammenfassung *	1,3	C 23 F 11/14 C 10 M 133/44
Y	--- US-A-4 283 296 (J.W. NEBZYDOSKI) * Patentansprüche 1; Spalte 6, Zeilen 47-50 *	1	
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 100, 1984, Seite 264, Zusammenfassung Nr. 214279e, Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 09 178 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 18-01-1984	1,3	
A	--- GB-A-2 094 776 (DEARBORN CHEMICALS) -----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 23 F C 10 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-09-1987	Prüfer DE ANNA P.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 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			