

(1) Veröffentlichungsnummer:

0 262 086 Δ2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87810485.0

(5) Int. Cl.4: C 23 F 11/14

22 Anmeldetag: 27.08.87

- 30 Priorität: 02.09.86 CH 3514/86
- 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.03.88 Patentblatt 88/13
- Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE ES FR GB IT LI NL

 BE CH DE ES FR GB IT LI NL

 BE CH DE ES FR GB IT LI NL

 BE CH DE ES FR GB IT LI NL

 BE CH DE ES FR GB IT LI NL

 BE CH DE ES FR GB IT LI NL

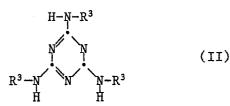
- Anmelder: CIBA-GEIGY AG Klybeckstrasse 141 CH-4002 Basel (CH)
- 72 Erfinder: Häring, Ulrich, Dr. Chrischonaweg 36 Ch-4125 Riehen (CH)

- (54) Korrosionsschutzmittel.
- (f) Korrosionsschutzmittel enthaltend a) ein Imidazolin der Formel I,

$$R^{2}-C \xrightarrow{N-CH_{2}}_{R^{1}}$$
 (I)

worin R¹ Wasserstoff, C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl, C_1 - C_6 -Aminoalkyl, C_2 - C_{19} -Carboxyalkyl oder dessen Ammonium- oder Aminsalze und R² Wasserstoff, C_1 - C_{17} -Alkyl oder C_2 - C_{17} -Alkenyl bedeuten,

b) eine heterocyclische Polysäure der Formel II,



worin R 3 C $_2$ -C $_6$ -Carboxyalkyl oder dessen Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Aminsalze bedeutet,

c) mindestens ein Alkanolamin der Formel III,

$$\begin{array}{c}
R^4 - N - R^5 \\
R^6
\end{array} (III)$$

worin R 4 C $_1$ -C $_6$ -Hydroxyalkyl bedeutet und R 5 und R 6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C $_1$ -C $_6$ -Alkyl oder C $_1$ -C $_6$ -Hydroxyalkyl bedeuten, und

d) Wasser

eignen sich hervorragend zur korrosionsinhibierenden Behandlung von Eisen- und Stahlformstücken.

Beschreibung

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Korrosionsschutzmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Korrosionsschutzmittel aus einem Imidazolin, einer heterocyclischen Polysäure, mindestens einem Alkanolamin und Wasser, sowie ein wässriges System oder eine Emulsion auf der Basis von Wasser und Oel enthaltend ein solches Korrosionsschutzmittel.

Eisen- und Stahl-Halbzeugstücke werden in grossen Mengen zwischengelagert bis zur weiteren Verarbeitung. Während dieser Zeit sind sie den Umwelteinflüssen ausgesetzt. Um diese Halbzeugstücke, vor allem vor Korrosion, zu schützen, ist es notwendig, ein Korrosionsschutzmittel darauf anzubringen. Da die Weiterverarbeitung dieser Eisen-und Stahl-Halbzeugstücke jedoch gereinigte Oberflächen verlangt, muss ein solch verwendbares Korrosionsschutzmittel zu gegebener Zeit leicht entfernbar sein, ohne sich aber durch die Witterungseinflüsse von der geschützten Oberfläche zu lösen.

Hauptsächlich finden Korrosionsschutzmittel, gelöst in organischen Lösungsmitteln, Anwendung in diesem Gebiet. Die dabei auftretenden Nachteile sind neben technischen, wie z.B. ungenügender Auftrag von Korrosionsschutzmittel oder mangelnde Adhäsion, vor allem auch ökologische, wie die Entsorgung der Lösungsmittel, die zur Entfernung der Korrosionsschutzmittel verwendet werden.

So ist aus der Kanadischen Patentschrift 1150042 eine korrosionsinhibierende Zusammensetzung für eisenhaltige Metalle bekannt, die ein N-Acyl-Sarkosin sowie ein Imidazolin als aktive Komponenten enthält, wobei als Haftvermittler ein Mineralöl eingesetzt wird. Ferner sind aus der DE-OS 2304163 Imidazole als flüchtige, mit Wasser abwaschbare Korrosionsinhibitoren bekannt.

Weiter ist aus der Japanischen Offenlegungsschrift 54-148 148 ein Gemisch aus Benztriazol- und/oder Imidazol-Derivaten und einem Triazinderivat als Korrosionsinhibitor für Kupferrohre in Wassernetzen bekannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Korrosionsschutzmittel enthaltend

a) ein Imidazolin der Formel I,

worin R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Aminoalkyl, C₂-C₁₉-Carboxyalkyl oder dessen Ammonium- oder Aminsalze und R² Wasserstoff, C₁-C₁₇-Alkyl oder C₂-C₁₇-Alkenyl bedeuten, b) eine heterocylische Polysäure der Formel II,

worin R^3 C_2 - C_6 -Carboxyalkyl oder dessen Alkali, Erdalkali-, Ammonium- oder Aminsalze bedeutet, c) mindestens ein Alkanolamin der Formel III,

$$\begin{array}{c}
R^4 - N - R^5 \\
R^6
\end{array} (III)$$

worin R⁴ C₁-C₆-Hydroxyalkyl bedeutet und R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Hydroxyalkyl bedeuten, und

d) Wasser.
Stellt R² C₁-C₁₇-Alkyl dar, so handelt es sich um geradkettigtes oder verzweigtes Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl oder Heptadecyl.

Stellt R² C₂-C₁₇-Alkenyl dar, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkenylreste, die eine oder mehrere, bevorzugt jedoch eine Doppelbindung enthalten, wie beispielsweise Vinyl, Allyl, n-Butenyl, iso-Pentenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Tridecenyl, Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl oder Heptadecenyl, vorzugsweise jedoch um Heptadecenyl.

Stellen R⁵ und R⁶ C₁-C₆-Alkyl dar, so handelt es sich um geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, wie

beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, geradkettiges oder verzweigtes Pentyl oder Hexyl.

Stellen R¹, R⁴, R⁵ und R⁶ C₁-C₆-Hydroxyalkyl dar, so kann das C₁-C₆-Alkyl einfach oder mehrfach durch Hydroxygruppen, vorzugsweise jedoch einfach, substituiert sein, wobei die Substitution in jeder Position möglich ist, bei einfacher Substitution jedoch vorzugsweise terminal ist. Beispielsweise handelt es sich um Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 1,3-Dihydroxyisopropyl, 2,4-Dihydroxybutyl, Trihydroxytert.-butyl, 2,3,4,5-Tetrahydroxypentyl oder 6-Hydroxyhexyl, vorzugsweise jedoch um 2-Hydroxyethyl.

Stellt R¹ C₁-C₆-Aminoalkyl dar, so kann das C₁-C₆-Alkyl einfach oder mehrfach durch Aminogruppen, vorzugsweise jedoch einfach, substituiert sein, wobei die Substitution in jeder Position möglich ist, bei einfacher Substitution jedoch vorzugsweise terminal ist. Beispielsweise handelt es sich um Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2,3-Diaminopropyl, 3-Amino-2,2-dimethylpropyl oder 6-Aminohexyl.

Stellen R¹ C₂-C₁ց-Carboxyalkyl und R³ C₂-C₆-Carboxyalkyl dar, so handelt es sich um einfach durch -COOH substituiertes C₁-C₁ȝ- bzw. C₁-C₅-Alkyl, wobei die Substitution in jeder Position möglich, bevorzugt jedoch terminal ist, wie beispielsweise um Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 3-Carboxypropyl, 4-Carboxybutyl oder 5-Carboxypentyl, sowie ferner für R¹ 6-Carboxyhexyl, 7-Carboxyheptyl, 8-Carboxyoctyl, 9-Carboxynonyl, 10-Carboxydecyl, 11-Carboxyundecyl, 12-Carboxydodecyl, 13-Carboxytridecyl, 14-Carboxytetradecyl, 15-Carboxypentadecyl, 16-Carboxyhexadecyl, 17-Carboxyheptadecyl oder 18-Carboxyoctadecyl.

Stellen R¹ und R³ ein Aminsalz von C₂-C₁9-Carboxyalkyl bzw. von C₂-C6-Carboxyalkyl dar, so handelt es sich beim Amin vorzugsweise um ein Amin mit bis zu 8 C-Atomen, das gegebenenfalls durch -OH substituiert sein kann, wie beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Hexylamin, Octylamin, Mono-, Dioder Triethanolamin.

Stellt R^3 ein Alkalisalz von C_2 - C_6 -Carboxyalkyl dar, so handelt es sich beispielsweise um das Natrium-, Kalium- oder Lithium-Salz.

Stellt R³ ein Erdalkalisalz von C2-C6-Carboxyalkal dar, so handelt es sich beispieslweise um das Calciumoder Magnesium-Salz.

Bevorzugt ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R¹ C₁-C₃-Hydroxyalkyl oder C₂-C₆-Aminoalkyl bedeutet

Besonders bevorzugt ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R¹ 2-Hydroxyethyl bedeutet. Eine weitere Ausführungsform liegt in einem Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R² C₁₁-C₁₇-Alkyl

eine weitere Austuhrungsform liegt in einem Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R² C₁₁-C₁₇-Alkyl oder C₁₂-C₁₇-Alkenyl bedeutet.

Eine speziell bevorzugte Ausführungsform liegt in einem Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R² C₁₁-Alkyl ist.

Eine ebenfalls besonders bevorzugte Ausführungsform bildet ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R² C₁₇-Alkenyl bedeutet.

Weiter bevorzugt ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel II R³ C₆-Carboxyalkyl bedeutet. Von besonderem Interesse ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R⁴ 2-Hydroxyethyl bedeutet. Auch von grossem Interesse ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R⁵ C₁-C₆-Hydroxyalkyl bedeutet.

Speziell interessant ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R⁵ 2-Hydroxyethyl bedeutet.

Ganz besonders interessant ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R⁴ und R⁵ 2-Hydroxyethyl bedeuten.

Ebenfalls von Interesse ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R⁵ und R⁶ C₁-C₆-Hydroxyalkyl bedeuten.

Weiter von Interesse ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R⁵ und R⁶ 2-Hydroxyethyl bedeuten. Von ganz speziellem Interesse ist ein Korrosionsschutzmittel, worin das Alkanolamin der Formel III Triethanolamin ist.

Ebenfalls sehr interessant ist ein Korrosionsschutzmittel, worin die Komponente c) ein Gemisch aus Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

50

45

5

10

15

25

30

35

40

60

55

35

50

55

60

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

2,4,6-tris-(5'-Carboxypentylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-tris-(3'-Carboxypropylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-tris-(2'-Carboxyethylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-tris-(Carboxymethylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-tris-(3'-Carboxybutylamino)-1,3,5-triazin

Beispiele für Verbindungen der Formel III sind:

Monoethanolamin

3-Aminopropanol

2-Dimethylaminoethanol

1-Dimethylamino-2-propanol

2-Dibutylaminoethanol

2-Hexylaminobutanol

Diethanolamin

Triethanolamin

oder Gemische davon.

Die Verbindungen der Formeln I, II und III sind zum Teil bekannt und kommerziell erhältlich. Die Herstellung

0 262 086 der neuen Verbindungen erfolgt analog zu den nachstehend zitierten Herstellungsverfahren. Die Herstellung der Verbindungen der Formel I ist z.B. beschrieben in den US Patentschriften 2,267,965, 2,355,837 und 2,992,230. Die Herstellung der Verbindungen der Formel II ist z.B. beschrieben in Nestler et al., J. Prakt. Chem. Vol. 22, pp, 173-185 (1963). 5 Zur Herstellung der Verbindungen der Formel III sei verwiesen auf den Uebersichtsartikel "Alkanolamine" von Richard M. Mullins in Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd edition, John Wiley & Sons, New York 1978, Vol. 1, pp. 944-960. Das erfindungsgemässe Korrosionsschutzmittel kann z.B. durch Zugabe einer heterocyclischen Polysäure der Formel II zu einem Gemisch aus mindestens einem Alkanolamin der Formel III und Wasser unter Rühren 10 bei Raumtemperatur und anschliessender Zugabe eines Imidazolins der Formel I ebenfalls unter Rühren bei Raumtemperatur hergestellt werden. Das erfindungsgemässe Korrosionsschutzmittel ist von flüssiger Beschaffenheit. Je nach dem Verhältnis von a:b:c:d ändert sich jedoch dessen Viskosität. Das Verhältnis von b:c:d wird mit Vorteil so gewählt, dass die Mischung der drei betreffenden Komponenten 15 von flüssiger Beschaffenheit ist. Bevorzugt ist das Verhältnis von b:c:d jedoch 1:2:1. Das Verhältnis von a:e (wobei b+c+d=e) kann von 1:1 bis zu 1:80 betragen, liegt jedoch bevorzugt zwischen 1:2 und 1:40. Das erfindungsgemässe Korrosionsschutzmittel eignet sich ausgezeichnet als temporäres Korrosionsschutzmittel für Eisen- und Stahlformstücke, wie z.B. Karrosseriebleche, und ist durch ökologisch unbedenkliche Methoden, wie z.B. durch Abwaschen mit Wasser leicht zu entfernen. 20 Das erfindungegemässe Korrosionsschutzmittel wird vorzugsweise als Gebrauchslösung in wässrigen Systemen oder in Wasser/Oel-Emulsionen verwendet. Demzufolge betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Zusammensetzung enthaltend ein wässriges System oder eine Wasser/Oel-Emulsion und ein Korrosionsschutzmittel enthaltend a) ein Imidazolin der Formel I, b) eine heterocyclische Polysäure der Formel II, c) mindestens ein Alkanolamin der Formel III und d) 25 Wasser. Diese Zusammensetzung kann auch als Gebrauchslösung bezeichnet werden. Beispiele für solche wässrigen Systeme sind Wasser selber und Abmischungen von Alkoholen, insbesondere von mehrwertigen Alkoholen, z.B. Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, Propylenglycol oder/und Mischglycolen, mit Wasser. Beispiele für die Oel-Komponente in Wasser/Oel-Emulsionen sind Mineralöle wie z.B. Paraffinöle, 30 synthetische Schmierstoffe wie z.B. synthetische Kohlenwasserstoffe oder Mischungen solcher Schmierstoffe bzw. Mineralöle. Die Gebrauchslösung kann durch Verdünnen des erfindungsgemässen Korrosionsschutzmittels mit dem wässrigen System oder der Wasser/Oel-Emulsion hergestellt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Mischung der Komponenten der Formeln II und III in Wasser herzustellen und die Komponente der Formel I 35 erst bei oder nach der Zugabe der Mischung in das wässrige System oder die Wasser/Oel-Emulsion Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen, nämlich die wässrigen Systeme bzw. Wasser/Oel-Emulsionen (Gebrauchslösungen) enthalten bevorzugt 0,02-5 Gew.% eines Imidazolins der Formel I, 0,02-5 Gew.% einer heterocyclischen Polysäure der Formel II und 0,1-15 Gew. % mindestens eines Alkanolamins der Formel 40 III, insbesondere jedoch 0.1-2 Gew.% eines Imidazolins der Formel I, 0,1-2 Gew.% einer heterocyclischen Polysäure der Formel II und 0,5-10 Gew.% mindestens eines Alkanolamins der Formel III, bezogen auf das wässrige System oder die Wasser/Oel-Emulsion. Die wässrigen Systeme oder Wasser/Oel-Emulsionen können neben den Komponenten a), b), c) und d) noch weitere Additive enthalten, wie beispielsweise Emulgatoren, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren 45 und/oder Biocide. Beispiele für derartige Additive sind im folgenden angegeben. Beispiele für Emulgatoren 50

1. Anionenaktive Emulgatoren

Salze von Sulfonsäuren, Salze von Carbonsäuren, Salze von acylierten Amidocarbonsäuren und Salze von Phosphorsäureestern.

55

65

Kationenaktive Emulgatoren Salze von Fettaminen und Alkylimidazoliniumsalze.

3. Nichtionogene Emulgatoren

Polyglycolether von Alkoholen, Phenolen wie z.B. Nonylphenol, Fettsäuren wie z.B. Ricinusoelsäure, Fettaminen, Fettsäureamiden sowie Fettsäureester von mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Oelsäureester von Sorbit.

Beispiele für Metallpassivatoren

Für Nichteisenmetalle, wie z.B. Buntmetalle, z.B.: Triazol, Benztriazol und deren Derivate, 2-Mercaptobenzthiazol, 2,5-Dimercaptothiadiazol, Salicyliden-propylendiamin, Salze von Salicylaminoguanidin.

Beispiele für Rostinhibitoren

a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.:

N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Dodecenylbernsteinsäure-anhydrid, Alkenylbernsteinsäure-Halbester, 4-Nonylphenoxy-essigsäure.

b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:

I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von organischen und anorganischen Säuren, z.B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate.

II. Heterocyclische Verbindungen, z.B.:

Substituierte Imidazoline und Oxazoline.

c) Phosphorhaltige Verbindungen, z.B.:

Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern.

Beispiele für Biocide

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Borester, Salze von 2-Pyridinthiol, Phosphoniumsalze, s-Triazine, Benzisothiazolinone.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1: Unter Rühren werden bei Raumtemperatur zu einer Mischung aus 8 Teilen Triethanolamin und 4 Teilen Wasser 4 Teile 2,4,6-Tris-(5'carboxypentylamino)-s-triazin und 1 Teil 2-(8-Heptadecenyl)-4,5-dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-imidazol zugegeben und gerührt, bis sich eine klare bernsteinfarbene Flüssigkeit gebildet hat.

Viskosität bei 40°C: 100 mm²/s Dichte bei 23°C: 1,15 g/cm³

Die Gebrauchslösung wird durch Verdünnen von 3,2 Teilen des obigen Konzentrats mit 96,8 Teilen destilliertem Wasser erhalten.

Beispiele 2-5: Unter Rühren wird bei Raumtemperatur zu einer Mischung aus 2 Teilen Triethanolamin und 1 Teil Wasser 1 Teil 2,4,6-Tris-(5'-carboxypentylamino)-s-triazin zugegeben und gerührt, bis sich eine klare Flüssigkeit A gebildet hat.

Die fertige Gebrauchslösung wird erhalten durch Einrühren bei Raumtemperatur von x Teilen der Flüssgkeit A und y Teilen der Komponente a₁ (100-x-y) Teilen destilliertem Wasser.

Beispiel Nr.	x Teile Flüssigkeit A	y Teile Komponente a ₁
2	2	0,3
3	1	0,5
- 4	1	0,2
5	5	0,2

Komponente $a_1 = 2-(8-\text{Heptadecenyl})-4, 5-\text{dihydro-1-}(2-\text{hydroxyethyl})$ imidazol

Beispiele 6 und 7: x Teile der gemäss Beispielen 2-5 erhaltenen Flüssigkeit A und y Teile der Komponenten a₁ bzw. a₂ werden bei Raumtemperatur in (100-x-y) Teile eines Gemisches bestehend aus 9 Teilen Wasser und 1 Teil Propylenglycol eingerührt.

В	eispiel Nr.	x Teile Flüssigkeit A	y Teile Komponente a ₁ bzw. a ₂
	6	3,6	0,2 (a ₁)
	7	3,6	0,2 (a ₂)

Komponente $a_2 = 2-(Undecy1)-4,5-dihydro-1-(2-hydroxyethy1)-imidazol$

Beispiel 8: Prüfung von Korrosionsschutzmitteln auf korrosionsverhindernde Eigenschaften gemäss DIN 51359.

Das Verfahren nach dieser Norm dient zur Feststellung der korrosionsverhindernden Eigenschaften der Korrosionsschutzmittel auf Stahlblech in einem Schwitzwasser-Konstantklima bei 50°C mit kontinuierlicher Luftzuführung.

Testvorbereitung

Zu diesem Zweck werden 3 Stahlbleche aus Stahl entsprechend der amerikanischen Spezifikation QQ-S-698 Grade 1009 der Dimension 100x50x3 mm wie folgt vorbereitet.

Das den Stahlblechen anhaftende Korrosionsschutzmittel wird mit Testbenzin (DIN 51632) abgewaschen und die Stahlbleche sorgfältig auf Narben, Schrammen oder Rost kontrolliert. Nicht einwandfreie Bleche werden ausgeschieden. Nach dem Entfernen des Korrosionsschutzmittels dürfen die Stahlbleche nicht mehr von Hand angefasst werden.

Die Kanten und Oberflächen der Stahlbleche werden anschliessend mit Schleifleinen (Normalkorund der Körnung P 240) geschliffen. Mit in Testbenzin getauchter Watte wird der vom Schleifen herrührende Staub entfernt, bis die Watte rein bleibt. Jedes so vorbereitete Stahlblech wird in einem mit Propanol-(2) gefüllten Becher bei Raumtemperatur aufbewahrt, bis alle für einen Versuch benötigten Stahlbleche vorbereitet sind. Anschliessend werden die Stahlbleche einzeln 5 Minuten lang in etwa 65°C heisses Testbenzin gestellt und dann 10 Sekunden lang in kochendem Propanol-(2) geschwenkt. Die trockenen Stahlbleche sind im Exsikkator aufzubewahren und an demselben Tag für die Prüfung zu verwenden.

Die Feuchtigkeitskammer wird auf einen Luftdurchsatz von 875 1/h \pm 25 1/h, auf eine Luftemperatur von (50 \pm 1)°C und eine relative Luftfeuchigkeit von 100 % eingestellt.

Testdurchführung

Die in einem Becher befindliche Probe einer Gebrauchslösung des zu prüfenden Korrosionsschutzmittels soll für den Tauchvorgang Raumtemperatur haben. Die vorbereiteten Stahlbleche werden mit einer Pinzette dem Exsikkator entnommen und einzeln mit einem Haken 10 Sekunden lang vollständig in die Probe getaucht, herausgezogen und nach einer Abtropfdauer von 10 Sekunden erneut unter leichtem Schwenken 1 Minute lang in die Probe getaucht. Anschliessend wird das Stahlblech in nicht korrosiver Atmosphäre bei Raumtemperatur ca. 2 Stunden lang aufgehängt, damit überschüssiges Korrosionsschutzmittel abtropft und sich ein gleichmässiger zusammenhängender Film aus der Probe auf der zu beurteilenden Prüffläche des Stahlbleches bildet. Die so behandelten Stahlbleche werden in die Feuchtigkeitskammer eingebracht. Alle 24 Stunden werden die Stahlbleche auf Korrosionserscheinungen geprüft.

Auswertung:

Die aus der Feuchtigkeitskammer herausgenommenen Stahlbleche werden mit einem Gemisch aus Testbenzin und Reintoluol abgespült und die Prüffläche innerhalb 10 Minuten unter der 100 W Tageslichtlampe auf Korrosionserscheinungen geprüft. Für jede Prüffläche der Stahlbleche wird der Korrosionsgrad festgestellt, wobei graue Verfärbungen ebenso wie Korrosionserscheinungen ausserhalb der Prüffläche unberücksichtigt bleiben. Die Beurteilung erfolgt nach folgendem Schema:

Korrosionsgrad	Beschreibung
0	Keine Korrosion: Unverändert
.1	Spuren von Korrosion: Höchstens drei Korrosionsstellen, von denen keine einen Durchmesser von mehr als l mm hat.
2	Leichte Korrosion: Bis zu 5 % der Oberfläche korrodiert.
3	Mässige Korrosion: Ueber 5 bis 20 % der Ober- fläche korrodiert.
4	Starke Korrosion: Ueber 20 % der Oberfläche korrodiert.

Um vergleichende Aussagen machen zu können, wird in der Praxis die Zeit in Std. angegeben, die bis zum Erreichen des mittleren Korrosionsgrades 1 notwendig sind. Der mittlere Korrosionsgrad ist identisch mit dem Mittelwert der Korrosionsgrade über die 6 Prüfflächen der 3 Stahlbleche.

65

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Resultat

Die Resultate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

۱		

10

15

Korrosionsschutzmittel Beispiel Nr.	Zeit [h] bis zum Erreichen des mittleren Korrosionsgrades l
1	88
2	80
3	100
5	100
6	124
7	123
Ohne	< 16

20

Patentansprüche

25

1. Korrosionsschutzmittel enthaltend a) ein Imidazolin der Formel I,

$$R^{2}-CH_{2}$$

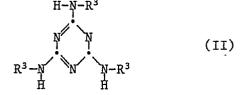
$$N-CH_{2}$$

$$R^{1}$$
(I)

35

worin R1 Wasserstoff, C1-C6-Hydroxyalkyl, C1-C6-Aminoalkyl, C2-C19-Carboxyalkyl oder dessen Ammoniumsalze oder Aminsalze und R² Wasserstoff, C₁-C₁₇-Alkyl oder C₂-C₁₇-Alkenyl bedeuten, b) eine heterocyclische Polysäure der Formel II,





45

worin R3 C2-C6-Carboxyalkyl oder dessen Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Aminsalze bedeutet, c) mindestens ein Alkanolamin der Formel III,

50

worin R⁴ C₁-C₆-Hydroxyalkyl bedeutet und R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C1-C6-Alkyl oder C1-C6-Hydroxyalkyl bedeuten, und

55

d) Wasser. 2. Korrosionschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel I R1 C1-C3-Hydroxyalkyl oder C2-C6-Aminoalkyl bedeutet.

3. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 2, worin in Formel I R¹ 2-Hydroxyethyl bedeutet.

60

4. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel I R² C₁₁-C₁₇-Alkyl oder C₁₂-C₁₇-Alkenyl bedeutet.

- 5. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 4, worin in Formel I R² C₁₁-Alkyl bedeutet.
- 6. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 4, worin in Formel I R² C₁₇-Alkenyl bedeutet.
- 7. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel II R3 C6-Carboxyalkyl bedeutet.

65

8. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel III R⁴ 2-Hydroxyethyl bedeutet.

0 262 086

9. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel III R ⁵ C ₁ -C ₆ -Hydroxyalkyl bedeutet. 10. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 9, worin in Formel III R ⁵ 2-Hydroxyethyl bedeutet. 11. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel III R ⁵ und R ⁶ C ₁ -C ₆ -Hydroxyalkyl	
bedeuten. 13. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 12, worin in Formel III R ⁵ und R ⁶ 2-Hydroxyethyl bedeuten. 14. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel III R ⁴ , R ⁵ und R ⁶ 2-Hydroxyethyl	5
bedeuten. 15. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin die Komponente c) ein Gemisch aus Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin ist. 16. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin das Verhältnis von a:e (wobei b+c+d=e) von	10
1:1 bis zu 1:80 beträgt. 17. Zusammensetzung enthaltend ein wässriges System oder eine Wasser/Oel-Emulsion und ein Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1. 18. Zusammensetzung gemäss Anspruch 17, worin der Anteil des Imidazolins der Formel I 0,02-5 Gew0/0, derjenige der heterocyclischen Polysäure der Formel II 0,02-5 Gew0/0 und derjenige	15
mindestens eines Alkanolamins der Formel III 0,1-15 Gew% beträgt. 19. Zusammensetzung gemäss Anspruch 18, worin der Anteil des Imidazolins der Formel I 0,1-2 Gew%, derjenige der heterocyclischen Polysäure der Formel II 0,1-2 Gew% und derjenige mindestens eines Alkanolamins der Formel III 0,5-10 Gew% beträgt. 20. Verwendung eines Korrosionsschutzmittels nach Anspruch 1 zur korrosionsinhibierenden	20
Behandlung von Eisen- und Stahlformstücken.	25
	30
	35
	40
	45
	50
	55
	60