

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 262 086 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **02.01.92**

(51) Int. Cl.⁵: **C23F 11/14**

(21) Anmeldenummer: **87810485.0**

(22) Anmeldetag: **27.08.87**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) **Korrosionsschutzmittel.**

(30) Priorität: **02.09.86 CH 3514/86**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.88 Patentblatt 88/13

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
02.01.92 Patentblatt 92/01

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 041 039
EP-A- 0 046 139
EP-A- 0 103 737
US-A- 2 889 193

(73) Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: **Häring, Ulrich, Dr.**
Chrischonaweg 36
Ch-4125 Riehen(CH)

EP 0 262 086 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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 Öl 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 Benzotriazol- und/oder Imidazol-Derivaten und einem Triazinderivat als Korrosionsinhibitor für Kupferrohre in Wassernetzen bekannt.

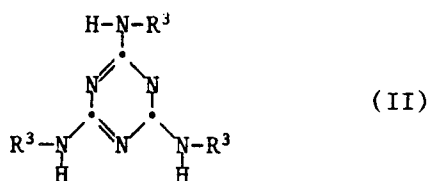
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Korrosionsschutzmittel enthaltend

a) ein Imidazolin der Formel I,



worin R^1 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl, C_1 - C_6 -Aminoalkyl, C_2 - C_{19} -Carboxyalkyl oder dessen Ammonium- oder Aminsäure und R^2 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 Aminsäure bedeutet,

c) mindestens ein Alkanolamin der Formel 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.

Stellt R^2 C_1 - C_{17} -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, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl,

Hexadecyl oder Heptadecyl.

Stellt R^2 C_2 - C_{17} -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, 5 Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl oder Heptadecenyl, vorzugsweise jedoch um Heptadecenyl.

Stellen R^5 und R^6 C_1 - C_6 -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.

10 Stellen R^1 , R^4 , R^5 und R^6 C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl dar, so kann das C_1 - C_6 -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, Trihydroxy-tert.-butyl, 2,3,4,5-Tetrahydroxypentyl oder 6-Hydroxyhexyl, vorzugsweise jedoch um 2-Hydroxyethyl.

15 Stellt R^1 C_1 - C_6 -Aminoalkyl dar, so kann das C_1 - C_6 -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.

20 Stellen R^1 C_2 - C_{19} -Carboxyalkyl und R^3 C_2 - C_6 -Carboxyalkyl dar, so handelt es sich um einfach durch -COOH substituiertes C_1 - C_{18} - bzw. C_1 - C_5 -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 R^1 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.

25 Stellen R^1 und R^3 ein Aminsalt von C_2 - C_{19} -Carboxyalkyl bzw. von C_2 - C_6 -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-, Di- oder Triethanolamin.

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

Stellt R^3 ein Erdalkalisalt von C_2 - C_6 -Carboxyalkal dar, so handelt es sich beispielsweise um das Calcium- oder Magnesium-Salz.

Bevorzugt ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R^1 C_1 - C_3 -Hydroxyalkyl oder C_2 - C_6 -Aminoalkyl bedeutet.

35 Besonders bevorzugt ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R^1 2-Hydroxyethyl bedeutet.

Eine weitere Ausführungsform liegt in einem Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R^2 C_{11} - C_{17} -Alkyl oder C_{12} - C_{17} -Alkenyl bedeutet.

Eine speziell bevorzugte Ausführungsform liegt in einem Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R^2 C_{11} -Alkyl ist.

40 Eine ebenfalls besonders bevorzugte Ausführungsform bildet ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel I R^2 C_{17} -Alkenyl bedeutet.

Weiter bevorzugt ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel II R^3 C_6 -Carboxyalkyl bedeutet.

Von besonderem Interesse ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R^4 2-Hydroxyethyl bedeutet.

45 Auch von grossem Interesse ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R^5 C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl bedeutet.

Speziell interessant ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R^5 2-Hydroxyethyl bedeutet.

Ganz besonders interessant ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R^4 und R^5 2-Hydroxyethyl bedeuten.

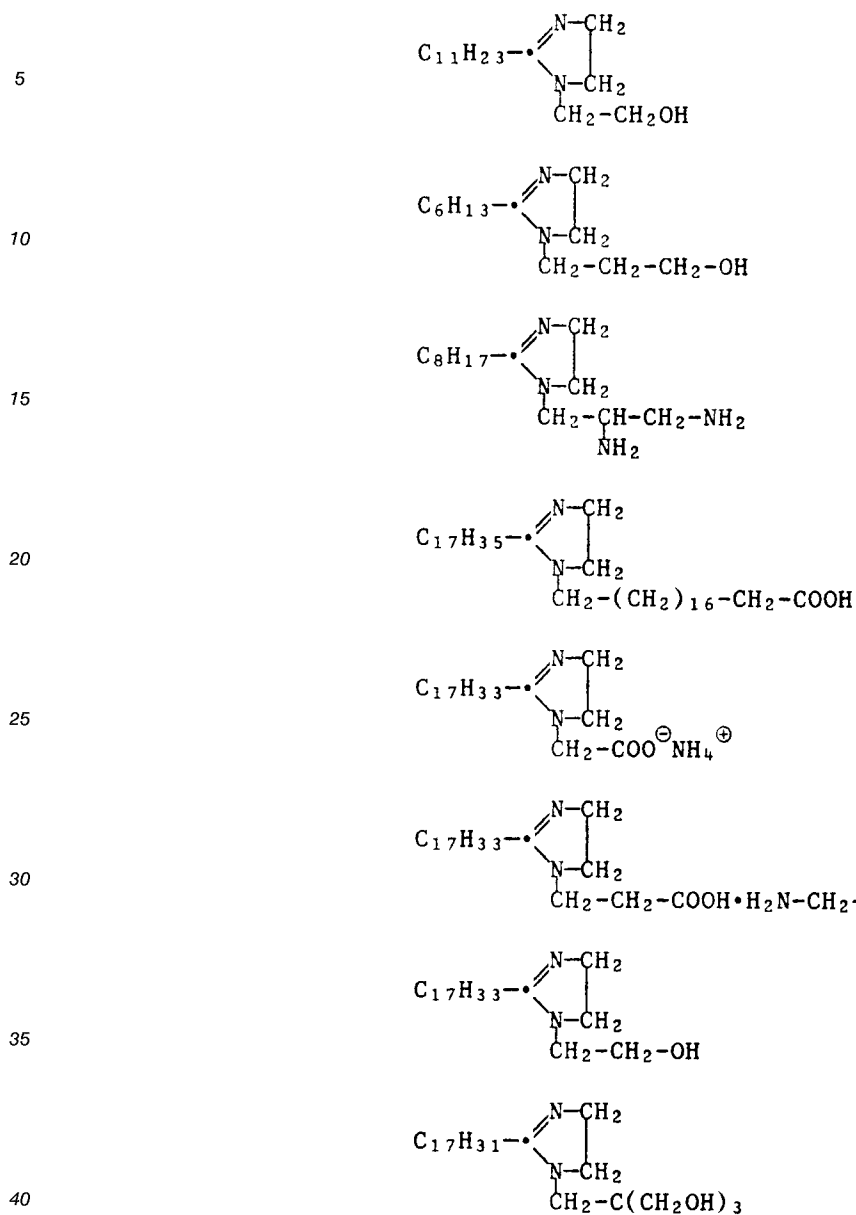
50 Ebenfalls von Interesse ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R^5 und R^6 C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl bedeuten.

Weiter von Interesse ist ein Korrosionsschutzmittel, worin in Formel III R^5 und R^6 2-Hydroxyethyl bedeuten.

55 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:



Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

- 45
- 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
- 50
- 2,4,6-tris-(3'-Carboxybutylamino)-1,3,5-triazin

Beispiele für Verbindungen der Formel III sind:

- 55
- 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 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).

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 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 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. Karosseriebleche, und ist durch ökologisch unbedenkliche Methoden, wie z.B. durch Abwaschen mit Wasser leicht zu entfernen.

Das erfindungsgemässe 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) 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, 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 erst bei oder nach der Zugabe der Mischung in das wässrige System oder die Wasser/Oel-Emulsion zuzugeben.

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 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 und/oder Biocide.

Beispiele für derartige Additive sind im folgenden angegeben.

Beispiele für Emulgatoren

1. Anionenaktive Emulgatoren

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

von Phosphorsäureestern.

2. Kationenaktive Emulgatoren

5 Salze von Fettaminen und Alkylimidazoliumsalze.

3. Nichtionogene Emulgatoren

10 Polyglycoether von Alkoholen, Phenolen wie z.B. Nonylphenol, Fettsäuren wie z.B. Ricinusölsäure, Fettaminen, Fettsäureamiden sowie Fettsäureester von mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Ölsäureester von Sorbit.

Beispiele für Metallpassivatoren

15 Für Nichteisenmetalle, wie z.B. Buntmetalle, z.B.:
Triazol, Benzotriazol und deren Derivate, 2-Mercaptobenzthiazol, 2,5-Dimercaptothiadiazol, Salicyliden-propy-
lendiamin, Salze von Salicylaminoguanidin.

Beispiele für Rostinhibitoren

20 a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z.B.:
N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid,
Alkenylnbernsteinsäure-Halbesther, 4-Nonylphenoxy-essigsäure.
b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z.B.:
25 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.:
30 Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern.

Beispiele für Biocide

Borester, Salze von 2-Pyridinthiol, Phosphoniumsalze, s-Triazine, Benzisothiazolinone.
35 In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht, sofern nichts
anderes angegeben ist.

Beispiel 1:

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

Beispiele 2-5:

50 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 Flüssigkeit
A und y Teilen der Komponente a₁ in (100-x-y) Teilen destilliertem Wasser.

55

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-Heptadecenyl)-4,5-dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-imidazol		

Beispiele 6 und 1:

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.

Beispiel 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-(Undecyl)-4,5-dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-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 l/h $\pm$ 25 l/h, auf eine Lufttemperatur von (50 $\pm$ 1) °C und eine relative Luftfeuchtigkeit 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 Korrosionsschutz-

mittel 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.

5 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 1 mm hat.
2	Leichte Korrosion: Bis zu 5 % der Oberfläche korrodiert.
3	Mässige Korrosion: Ueber 5 bis 20 % der Oberfläche 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.

Resultat

Die Resultate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

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

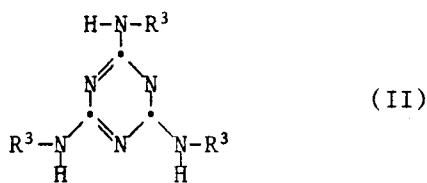
Patentansprüche

1. Korrosionsschutzmittel enthaltend

a) ein Imidazolin der Formel I,



worin R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Aminoalkyl, C₂-C₁₉-Carboxyalkyl oder dessen Ammoniumsalze oder Aminsäure und R² Wasserstoff, C₁-C₁₇-Alkyl oder C₂-C₁₇-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,



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.

2. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel I R^1 C_1 - C_3 -Hydroxyalkyl oder C_2 - C_6 -Aminoalkyl bedeutet.
3. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 2, worin in Formel I R^1 2-Hydroxyethyl bedeutet.
4. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel I R^2 C_{11} - C_{17} -Alkyl oder C_{12} - C_{17} -Alkenyl bedeutet.
5. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 4, worin in Formel I R^2 C_{11} -Alkyl bedeutet.
6. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 4, worin in Formel I R^2 C_{17} -Alkenyl bedeutet.
7. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel II R^3 C_6 -Carboxyalkyl bedeutet.
8. Korrosionsschutzmittel gemäss Anspruch 1, worin in Formel III R^4 2-Hydroxyethyl bedeutet.
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^4 und R^5 2-Hydroxyethyl bedeuten.
12. 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 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 1:1 bis zu 1:80 beträgt.
17. Zusammensetzung enthaltend ein wässriges System oder eine Wasser/Oel-Emulsion und ein Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1.

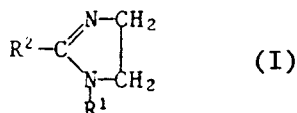
18. Zusammensetzung gemäss Anspruch 17, worin der Anteil des Imidazolins der Formel I 0,02-5 Gew.-%, derjenige der heterocyclischen Polysäure der Formel II 0,02-5 Gew.-% und derjenige mindestens eines Alkanolamins der Formel III 0,1-15 Gew.-% beträgt.

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.

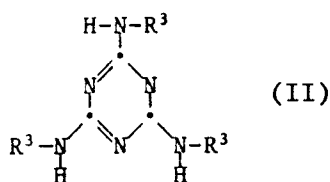
20. Verwendung eines Korrosionsschuttmittels nach Anspruch 1 zur korrosionsinhibierenden Behandlung von Eisen- und Stahlformstücken.

Claims

1. A corrosion inhibitor comprising
a) an imidazoline of the formula I



wherein R¹ is hydrogen, C₁-C₆hydroxyalkyl, C₁-C₆aminoalkyl or C₂-C₁₉carboxyalkyl or an ammonium or amine salt thereof and R² is hydrogen, C₁-C₁₇alkyl or C₂-C₁₇alkenyl,
b) a heterocyclic polyacid of the formula II



wherein R³ is C₂-C₆carboxyalkyl or an alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or amine salt thereof,
c) at least one alkanolamine of the formula III



wherein R⁴ is C₁-C₆hydroxyalkyl and R⁵ and R⁶, which are identical or different, are hydrogen, C₁-C₆alkyl or C₁-C₆hydroxyalkyl, and
d) water.

2. A corrosion inhibitor according to claim 1, wherein R¹ in the formula I is C₁-C₃hydroxyalkyl or C₂-C₆aminoalkyl.

3. A corrosion inhibitor according to claim 2, wherein R¹ in the formula I is 2-hydroxyethyl.

4. A corrosion inhibitor according to claim 1, wherein R² in the formula I is C₁₁-C₁₇alkyl or C₁₂-C₁₇alkenyl.

5. A corrosion inhibitor according to claim 4, wherein R² in the formula I is C₁₁alkyl.

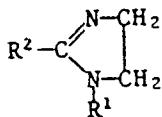
6. A corrosion inhibitor according to claim 4, wherein R² in the formula I is C₁₇alkenyl.

7. A corrosion inhibitor according to claim 1, wherein R^3 in the formula II is C_6 carboxyalkyl.
8. A corrosion inhibitor according to claim 1, wherein R^4 in the formula III is 2-hydroxyethyl.
- 5 9. A corrosion inhibitor according to claim 1, wherein R^5 in the formula III is C_1 - C_6 hydroxyalkyl.
10. A corrosion inhibitor according to claim 9, wherein R^5 in the formula III is 2-hydroxyethyl.
11. A corrosion inhibitor according to claim 1, wherein R^4 and R^5 in the formula III are 2-hydroxyethyl.
- 10 12. A corrosion inhibitor according to claim 1, wherein R^5 and R^6 in the formula III are C_1 - C_6 hydroxyalkyl.
13. A corrosion inhibitor according to claim 12, wherein R^5 and R^6 in the formula III are 2-hydroxyethyl.
- 15 14. A corrosion inhibitor according to claim 1, wherein R^4 , R^5 and R^6 in the formula III are 2-hydroxyethyl.
15. A corrosion inhibitor according to claim 1, wherein component c) is a mixture of ethanolamine, diethanolamine and triethanolamine.
- 20 16. A corrosion inhibitor according to claim 1, wherein the ratio a:e (in which $b + c + d = e$) is from 1:1 up to 1:80.
17. A composition comprising an aqueous system or a water/oil emulsion and a corrosion inhibitor according to claim 1.
- 25 18. A composition according to claim 17, wherein the content of the imidazoline of the formula I is 0.02-5 % by weight, that of the heterocyclic polyacid of the formula II is 0.02-5 % by weight and that of the alkanolamine, of which there is at least one, of the formula III is 0.1-15 % by weight.
- 30 19. A composition according to claim 18, wherein the content of the imidazoline of the formula I is 0.1-2 % by weight, that of the heterocyclic polyacid of the formula II is 0.1-2 % by weight and that of the alkanolamine, of which there is at least one, of the formula III is 0.5-10 % by weight.
20. The use of a corrosion inhibitor according to claim 1, for the corrosion-inhibiting treatment of shaped iron and steel parts.
- 35

Revendications

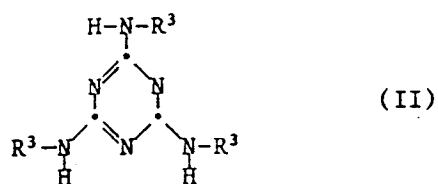
1. Inhibiteur de corrosion qui contient :

a) une imidazoline répondant à la Formule I :



(I)

dans laquelle R^1 représente l'hydrogène, un hydroxyalkyle en C_1 - C_6 , un amino-alkyle en C_1 - C_6 , un carboxy-alkyle en C_2 - C_{19} ou l'un de ses sels d'ammoniums ou d'amines, et R^2 représente l'hydrogène, un alkyle en C_1 - C_{17} ou un alcényle en C_2 - C_{17} ,
b) un polyacide hétérocyclique répondant à la formule II :



dans laquelle R^3 représente un carboxy-alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_6$ ou l'un de ses sels de métaux alcalins, de métaux alcalinoterreux, d'ammoniums ou d'amines, c) au moins une alcanolamine répondant à la Formule III :



dans laquelle R^4 représente un hydroxy-alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, et R^5 et R^6 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou un hydroxy-alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, et d) de l'eau.

2. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 dans lequel le symbole I contenu dans la Formule I représente un radical hydroxy-alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$ ou un radical amino-alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_6$.

3. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 2 dans lequel le symbole R^1 contenu dans la Formule I représente un radical hydroxy-2 éthyle.

4. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 dans lequel le symbole R^2 contenu dans la Formule I représente un alkyle en $\text{C}_{11}\text{-C}_{17}$ ou un alcényle en $\text{C}_{12}\text{-C}_{17}$.

5. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 4 dans lequel le symbole R^2 contenu dans la Formule I représente un alkyle en C_{11} .

6. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 4 dans lequel le symbole R^2 contenu dans la Formule I représente un alcényle en C_{17} .

7. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 dans lequel le symbole R^3 contenu dans la Formule II représente un carboxy-alkyle en C_6 .

8. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 dans lequel le symbole R^4 contenu dans la Formule III représente un radical hydroxy-2 éthyle.

9. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 dans lequel le symbole R^5 contenu dans la Formule III représente un hydroxy-alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$.

10. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 9 dans lequel le symbole R^5 contenu dans la Formule III représente un radical hydroxy-2 éthyle.

11. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 dans lequel les symboles R^4 et R^5 contenus dans la Formule III représentent un radical hydroxy-2 éthyle.

12. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 dans lequel les symboles R^5 et R^6 contenus dans la Formule III représentent un hydroxy-alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$.

13. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 12 dans lequel les symboles R^5 et R^6 contenus dans la Formule III représentent un radical hydroxy-2 éthyle.

14. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 dans lequel les symboles R^4 , R^5 et R^6 contenus dans la Formule III représentent un radical hydroxy-2 éthyle.
15. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 dans lequel la composante c) est un mélange
5 d'éthanolamine, de diéthanolamine et de triéthanolamine.
16. Inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 dans lequel le rapport a:e (la lettre (e) désignant la somme $b + c + d$) est compris entre 1:1 et 1:80.
- 10 17. Composition qui contient un système aqueux ou une émulsion HL ("eau-dans-l'huile") et un inhibiteur de corrosion selon la revendication 1
18. Composition selon la revendication 17 dans laquelle la proportion de l'imidazoline de Formule I est de 0,02 à 5 % en poids, celle du polyacide hétérocyclique de Formule II de 0,02 à 5 % en poids et celle
15 d'au moins une alcanolamine de Formule III de 0,1 à 15 % en poids.
19. Composition selon la revendication 18 dans laquelle la proportion de l'imidazoline de Formule I est de 0,1 à 2 % en poids, celle du polyacide hétérocyclique de Formule II de 0,1 à 2 % en poids et celle
20 d'au moins une alcanolamine de Formule III de 0,5 à 10 % en poids.
20. Application d'un inhibiteur de corrosion selon la revendication 1 au traitement anti-corrosion de pièces façonnées en fer et en acier.

25

30

35

40

45

50

55