

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88108665.6**

Int. Cl.⁴: **C23F 11/16**

Anmeldetag: **31.05.88**

Priorität: **06.06.87 DE 3719046**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.88 Patentblatt 88/50

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Fikentscher, Rolf, Dr.**
Von-Stephan-Strasse 27
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Braun, Gerold, Dr.**
Limesstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Tschang, Chung-Ji, Dr.**
Hinterbergstrasse 31
D-6702 Bad Duerkheim(DE)
Erfinder: **Vamvakaris, Christos, Dr.**
Riedweg 6
D-6701 Kallstadt(DE)
Erfinder: **Kohlhaupt, Reinhold, Dr.**
Bensheimer Ring 15 c
D-6710 Frankenthal(DE)

Verwendung von Salzen von Sulfonamidocarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen.

Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Sulfonamidocarbonsäuren in Form der Alkali- oder Alkanolaminsalze als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen sowie ein Verfahren zur Verhinderung von Korrosion in wässrigen Systemen.

EP 0 294 687 A1

Verwendung von Salzen von Sulfonamidocarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen

Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Sulfonamidocarbonsäuren in Form der Alkali- oder Alkanolaminsalze als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen.

In technischen Prozessen, beispielsweise Reinigungs-, Druckübertragungs- und Kühlprozessen, die sich in Gegenwart von Wasser abspielen, stellt sich immer das Problem des Korrosionsschutzes, wenn korrosionsgefährdete Metalle, wie Kupfer, Eisen, Aluminium oder deren Legierungen oder z.B. Weichlot, durch diese Prozesse betroffen werden. Für die Zwecke des Korrosionsschutzes wurden in letzter Zeit zahlreiche Inhibitoren vorgeschlagen, vor allem organische Verbindungen, wie Acylsarkoside, Amine, Alkanolamine, Amide langkettiger Fettsäuren und auch bestimmte Sulfonamidocarbonsäuren [vgl. z.B. Seifen, Öle, Fette, Wachse, 130, Heft 6, 167 bis 168, 1979].

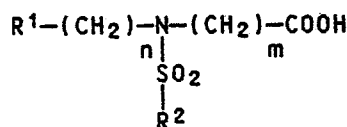
Weiterhin ist beispielsweise aus der DE-PS 12 98 672 bekannt, daß die Umsetzungsprodukte von aliphatischen ω -Aminosäuren mit mehr als 3 C-Atomen in der Carboxylseitenkette mit aromatischen Sulfonsäurechloriden, insbesondere in Form der Triethanolaminsalze, als Korrosionsschutzmittel verwendet werden können.

Ebenso werden in der DE-A1-33 30 223 die Salze der Umsetzungsprodukte von Alkylbenzolsulfonsäurechloriden mit Glycin oder Methylglycin als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen beschrieben.

Die Eigenschaften der oben beschriebenen Sulfonamidocarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren sind nicht immer optimal. Häufig ist die eigentliche Korrosionsschutzwirkung zu niedrig, so daß relativ große Mengen verwendet werden müssen. Teilweise ist die Schaumbildung zu hoch und die Wasserlöslichkeit und Wasserhärteempfindlichkeit, die von erheblicher Bedeutung sind, können unter Umständen zu Wünschen übrig lassen. Auch die Toxizität der verwendeten Substanzen kann eine wesentliche Rolle spielen.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht insbesondere darin, Stoffe aufzuzeigen, die neben geringer Toxizität in wäßrigen Systemen neben einem guten Korrosionsschutz Schaumarmut und niedrige Wasserhärteempfindlichkeit optimal gewährleisten.

Es wurde nun gefunden, daß man überraschenderweise zu ausgezeichneten Ergebnissen gelangt, wenn man als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen eine Verbindung der Formel I



30

in der R^1 und R^2 einen Phenylrest, der ggfs. ein- oder zweifach durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen substituiert ist, bedeuten und für n 0, 1 oder 2 und für m 1 oder 2 stehen, in Form eines Alkali- oder eines Alkanolaminsalzes verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Verhinderung von Korrosion in wäßrigen Systemen, indem man dem wäßrigen System als Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I in Form eines Alkali- oder Alkanolaminsalzes zusetzt.

Dabei können die Salze der Formel I auch in Form ihrer Mischungen verwendet werden.

Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, durch die die Phenylreste ein- oder zweifach substituiert sein können, sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl. Die höheren Alkylreste mit 3 bis 6 C-Atomen kommen insbesondere bei einer einfachen Substitution in Betracht.

Von den Verbindungen der Formel I sind solche hervorzuheben, bei denen für R^1 und R^2 Phenyl oder Tolyll steht und n 0 und m 1 oder 2 bedeuten. Als Tolyllreste kommen dabei bevorzugt der o- und p-Tolyllrest in Betracht.

Für die erfindungsgemäß in wäßrigen Systemen zu verwendenden Verbindungen kommen als Alkalisalze die Natrium- und Kaliumsalze und als Alkanolammoniumsalze die Salze von Mono-, Di- oder Trihydroxyalkylaminen mit 2 bis 4 C-Atomen im Hydroxyalkylrest sowie Mono-(C_2 - C_4)-hydroxyalkyl-mono- oder -dialkylamine mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und Di-(C_2 - C_4)-hydroxyalkyl-mono-(C_1 - C_4)-alkylamine in Betracht.

Bevorzugte Alkanolamine sind Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Trihydroxyisopropylamin sowie N-Methyldiethanolamin und Dimethyl-monoethanolamin. In der Praxis handelt es sich neben den reinen Alkanolaminen auch um ihre Gemische, wie sie bei der technischen Herstellung anfallen.

Die Säuren der Formel I sind grundsätzlich aus der Literatur bekannt und können nach an sich

bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine Verwendung ihrer Alkanolaminsalze als Korrosionsschutzmittel geht keinesfalls aus der Literatur hervor.

Die Säuren der Formel I werden zweckmäßigerweise mit den o.g. Alkanolaminen im Molverhältnis 1:1 bis 1:4 in das entsprechende Salz überführt. Aus praktischen Gründen, um bei der Anwendung zweckmäßige pH-Bereiche von 8,0 bis 8,8 zu erhalten, werden meist überschüssige Mengen Alkanolamin verwendet.

Bei den im Stand der Technik beschriebenen Verbindungen weist das Sulfonamidstickstoffatom ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest, bevorzugt Methyl, als Substituenten auf. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I tragen entsprechend den Bedeutungen von R¹ und n einen aromatischen Rest oder aromatischen substituierten Alkylrest am Stickstoffatom. Durch die vorliegende Erfindung werden die durch aromatische Reste substituierte Sulfonamidocarbonsäuren erstmals technisch nutzbar gemacht. Da Korrosionsinhibierung und Schaumverhalten sehr sensible und nicht voraussagbare Eigenschaften sind, haben trotz relativ geringer struktureller Unterschiede die überlegenen Wirkungen nicht nahegelegen.

Die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren können in allen wäßrigen Systemen eingesetzt werden, die mit Eisen, dessen Legierungen (Stählen), Aluminium, dessen Legierungen, Zink oder Kupfer und deren Legierungen in Berührung kommen. Zu nennen sind z.B. Hydraulikflüssigkeiten, Kühlschmierstoffe, neutrale bis alkalische technische Reiniger, Kühlwasserzusätze, Kühlerschutzmittel oder auch Grubenwässer, die besonders hart und salzreich sind und die im Bergbau direkt als Anmischwasser z.B. für hydraulische Prozesse verwendet werden und die besonders stark korrosiv wirken. Die wäßrigen Systeme weisen einen zweckmäßigen pH-Bereich von 8,0 bis 8,8 auf.

Die Konzentrationen bei der praktischen Anwendung schwanken je nach Anwendungsbereich und Art des wäßrigen Mediums sowie der zu schützenden Metalle. Im allgemeinen setzt man - bezogen auf das wäßrige System - 0,01 bis 5 Gew.% ein. Eine Unterschreitung dieser Grenze setzt in der Regel die Schutzwirkung herab, eine Überschreitung bewirkt keine zusätzlichen Vorteile. Vorzugsweise beträgt die Konzentration 0,1 bis 2 Gew.%.

Im übrigen können bei der Herstellung der üblichen Formulierungen die üblichen Zusätze verwendet werden.

Die nun folgenden Beispiele (Tab 1) erläutern die Erfindung, ohne daß der Anmeldungsgegenstand hierauf beschränkt wäre.

Tabelle 1

Verbindung	n	m	R ¹	R ²	Base
A	0	1	Phenyl	Phenyl	TEA
B	2	1	Phenyl	Phenyl	TEA
C	0	1	o-Tolyl	Phenyl	TEA
D	0	1	Phenyl	Tolyl	TEA
E	0	2	Phenyl	Phenyl	TEA
F	1	2	Phenyl	Phenyl	TEA
G			N-Methyl-benzolsulfon- amido-capronsäure (DP 12 98 672, Beispiel 5)		TEA

Die Bestimmung der Korrosionsschutzwirkung wird nach dem DIN Test 51360, Teil 2, vorgenommen. Die zu untersuchende Sulfonamidocarbonsäure wird mit einer solchen Menge Triethanolamin (TEA) gemischt, daß eine 1 gew.%ige wäßrige Lösung einen pH-Wert von 8,2 ± 0,1 aufweist.

Von dieser Mischung werden 2 und 3 gew.%ige Lösungen mit einer bestimmten Wasserhärte gemäß der DIN-Vorschrift verwendet.

In Tabelle 2 werden die erhaltenen Ergebnisse, die einen Vergleich mit N-Methyl-benzolsulfonamidocapronsäure (handelsüblich) enthalten, angegeben.

Die Bewertungsskala lautet folgendermaßen:

4 = sehr starke Korrosion

- 3 = starke Korrosion
 2 = mäßige Korrosion
 1 = geringe Korrosion
 0 = keine Korrosion

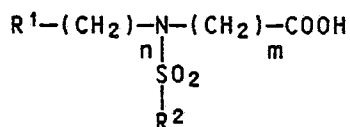
Tabelle 2

Verbindung	Korrosion		pH-Wert
	2 gew.%ige Lösung	3 gew.%ige Lösung	
A	0	0	8,2
B	0-1	0	8,3
C	0	0	8,3
D	0	0	8,2
E	0-1	0	8,2
F	0-1	0	8,4
G	2	0-1	8,3

Die Ergebnisse zeigen, daß bereits mit 2 gew.%igen Lösungen eine überlegene Korrosionsinhibierung gegenüber der im Handel befindlichen Verbindung erreicht wird.

Ansprüche

1. Verwendung einer Verbindung der Formel I



in der R¹ und R² einen Phenylrest, der ggfs. ein- oder zweifach durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen substituiert ist, bedeuten und für n 0, 1 oder 2 und für m 1 oder 2 stehen, in Form eines Alkali- oder Alkanolaminsalzes als Korrosionsinhibitor in wäßrigen Systemen.

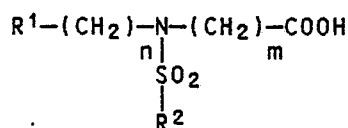
2. Verwendung einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, in der für R¹ und R² Phenyl oder Toly steht und n 0 und m 1 oder 2 bedeuten.

3. Verwendung einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder 2 in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das wäßrige System.

4. Verwendung einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder 2 in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das wäßrige System.

5. Verwendung einer Verbindung der Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 4, als Korrosionsinhibitoren für Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer oder deren Legierungen in wäßrigen System mit pH-Werten von 8,0 bis 8,8.

6. Verfahren zur Verhinderung von Korrosion in wäßrigen Systemen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem wäßrigen System als Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I



in der R¹ und R² einen Phenylrest, der ggfs. ein- oder zweifach durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen substituiert ist, bedeuten und für n 0, 1 oder 2 und für m 1 oder 2 stehen, in Form eines Alkali- oder

Alkanolaminsalzes zusetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man dem wäßrigen System eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, in der für R¹ und R² Phenyl oder TolyI steht und n 0 und m 1 oder 2 bedeuten, zusetzt.

5 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel I nach Anspruch 6 oder 7 in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das wäßrige System, zusetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel I nach Anspruch 6 oder 7 in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das wäßrige System, zusetzt.

10 10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I als Korrosionsinhibitoren für Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer oder deren Legierungen dem wäßrigen System mit einem pH-Wert von 8,0 bis 8,8 zugesetzt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 8665

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-C- 895 122 (DEUTSCHE HYDRIERWERKE) * Anspruch *	1-10	C 23 F 11/16

D,A	EP-A-0 142 627 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) * Ansprüche 1-5; Seite 3, Beispiel 1 * & DE-A-3 330 223	1-10	

A	FR-A-2 479 844 (P. MARTIN) * Ansprüche 1,3,4 *	1	

D,A	FR-A-1 576 681 (FARBWERKE HOECHST AG) & DE-B 1 298 672		

A	FR-A-2 249 181 (BETZ LABORATORIES)		

A	GB-A- 810 560 (J.R. GEIGY AG)		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 F 11/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-09-1988	Prüfer TORFS F.M.G.
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	