



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
02.01.92 Patentblatt 92/01

⑤① Int. Cl.⁵ : **C23F 11/10**

②① Anmeldenummer : **89107873.5**

②② Anmeldetag : **29.04.89**

⑤④ **Mischungen aus Alkenylbernsteinsäuren, Arylsulfonylanthranilsäuren und Alkanolaminen und deren Verwendung als Korrosionsschutzmittel für wässrige Systeme.**

③① Priorität : **10.05.88 DE 3815884**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
15.11.89 Patentblatt 89/46

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

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE FR GB IT NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 029 529
DE-A- 2 840 112
DE-A- 2 943 963
DE-A- 3 701 719

⑦③ Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen (DE)

⑦② Erfinder : **Schwartz, Erich, Dr.**
Mohnstrasse 37
W-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder : **Vamvakaris, Christos, Dr.**
Riedweg 6
W-6701 Kallstadt (DE)
Erfinder : **Getto, Elmar**
Philippsbergstrasse 14
W-6200 Wiesbaden (DE)
Erfinder : **Tschang, Chung-Ji, Dr.**
Hinterbergstrasse 31
W-6702 Bad Dürkheim (DE)

EP 0 341 536 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 Erfindung betrifft synergistische Mischungen von Alkenylbernsteinsäuren, Arylsulfonylanthranilsäuren und Alkanolaminen sowie deren Verwendung als hochwirksame, schaumarme und wasserhärteunempfindliche Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen.

In technischen Prozessen, die sich in Gegenwart von Wasser abspielen, stellt sich immer das Problem des Korrosionsschutzes, wenn korrosionsgefährdete Metalle, wie Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer oder deren Legierungen, beispielsweise durch Reinigungsprozesse, Kühlwasser, Kühlschmierstoffe, Hydraulikflüssigkeiten und andere funktionelle Lösungen und Emulsionen betroffen sind.

Häufig tritt bei solchen Verfahren und der Anwendung von Korrosionsschutzmitteln das Problem einer zu starken Schaumbildung auf, beispielsweise bei Emulsionen durch die verwendeten Emulgatoren und bei Lösungen durch Korrosionsschutzmittel mit Tensideigenschaften. So sind oft zusätzliche Schaumdämpfer notwendig, die neue Probleme ergeben: Sie stören häufig die technischen Prozesse und sie beeinträchtigen in vielen Fällen die Korrosionsschutzwirkung. In Umlaufanlagen werden wasserunlösliche Schaumdämpfer oft herausfiltriert.

Außerdem stehen die Anforderungen an die Arbeitssicherheit und Umweltverträglichkeit weiterhin im Gegensatz zu denen an die hohe Korrosionsschutzwirkung bei geringen Einsatzmengen, d.h., daß es wünschenswert ist, mit möglichst geringen Mengen auszukommen. In der Regel wird heute versucht, mit Korrosionsschutzmitteln auf der Basis Nitrit, Borsäure und ihren Estern, Boraten, p-tert.-Butylbenzoesäure und teilweise Zink-Salzen diese Anforderungen zu erfüllen.

Nitrit ist aber toxisch, wasserverschmutzend und kann mit den häufig für Korrosionsschutz verwendeten Aminen cancerogene Nitrosamine bilden. Bor-Verbindungen sind zwar nur mäßig toxisch, unter bestimmten Bedingungen aber pflanzengiftig, wasserverschmutzend und können Stahloberflächen ungünstig verändern. p-tert.-Butylbenzoesäure ist im Tierversuch als chronisch toxisch erkannt worden. Zinksalze belasten Gewässer, Klärschlamm und Sedimente.

Mit den in der Praxis verwendeten Korrosionsinhibitoren lassen sich häufig die gewünschten niederen Anwendungsmengen nicht erreichen.

Als wasserhärtestabile, schaumarme Korrosionsinhibitoren sind beispielsweise Sulfonamidocarbonsäuren gemäß der DE-C2-1298672 und der EP-B1-029529 bekannt. Optimal wirken sie allerdings nur in Mischungen mit Borverbindungen, wie z.B. aus der DE-C2-2840112 hervorgeht. Auf die Nachteile der Borverbindungen wurde bereits oben eingegangen.

Gute Korrosionsschutzwerte ohne Zusätze von Bor, Nitrit oder Zink bei weitgehender Schaumfreiheit erreichen beispielsweise die Alkenylbernsteinsäurederivate gemäß der DE-A-2943963. Diese sind allerdings wasserhärteempfindlich, d.h. sie bilden Ausfällungen in hartem Wasser, was sie für viele Anwendungsfälle unbrauchbar macht und große Probleme verursachen kann.

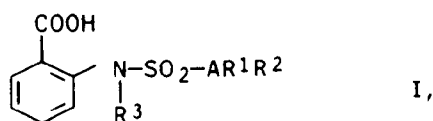
In der EP-B1-029529 wird die Verwendung von Alkanolamin-Salzen, von Arylsulfonamidcarbonylsäuren, bevorzugt von Arylsulfonylanthranilsäure, als Korrosionsinhibitoren beschrieben. Derartige Substanzen sind schaumarm und wenig wasserhärteempfindlich. Sie erreichen jedoch nicht ganz die Wirksamkeit der o.g. Bernsteinsäurederivate.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein wäßriges Korrosionsschutzmittel zur Verfügung zu stellen, bei dem die Eigenschaften gute Wasserlöslichkeit, hohe Korrosionsschutzwirkung, Unempfindlichkeit gegen die Härte des Wassers und sehr gute Schaumarmut in möglichst optimaler Weise erreicht werden.

Die Lösung der Aufgabe besteht in der Verwendung von Mischungen aus C₈- bis C₉-Alkenylbernsteinsäuren gemäß der DE-A-2 943 963 und Arylsulfonylanthranilsäuren gemäß der EP-B1-29 529 in Gegenwart von Alkanolaminen oder wäßrigen Lösungen dieser Mischungen als Korrosionsinhibitoren. Für diese Mischungen oder Lösungen ergeben sich unerwartete synergistische Vorteile.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen aus

- A) einer C₈- bis C₉-Alkenylbernsteinsäure,
- B) einer Arylsulfonylanthranilsäure der Formel I



in der R¹ und R² Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen Allyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei die Summe der Kohlenstoffatome der Reste R¹ und R² die Zahl 7, vorzugsweise 3, nicht

- übersteigen soll, A einen Benzol- oder Naphthalinrest und R³ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1- bis 4-C-Atomen bedeuten, und
- C) Mono-, Di- und/oder Tri-(C₂- bis C₄-alkanol)-aminen, wobei das Gewichtsverhältnis A : B 1 : 7 bis 4 : 1, bevorzugt 1 : 4 bis 3 : 1, beträgt und das Gewichtsverhältnis (A + B) : C 3 : 1 bis 1 : 4, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 3, beträgt. Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung wäßrige Lösungen der genannten Mischungen, die diese Mischungen in einer Konzentration, bezogen auf das Gesamtgewicht, von 0,5 bis 40 Gew.%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.%, enthalten. Schließlich ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der genannten Mischungen und ihrer wäßrigen Lösungen als Korrosionsschutzmittel in wäßrigen Systemen.

Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen wird ein Korrosionsschutz bewirkt, der den der beschriebenen Einzelverbindungen in synergistischer Weise übertrifft. Die wäßrigen Lösungen dieser Mischungen weisen hohe Schaumarmut auf und darüber hinaus überraschenderweise auch eine gegenüber den Alkanolaminsalzen der Einzelkomponenten A und B verringerte Wasserhärteempfindlichkeit. Es liegt ein nicht vorhersehbarer Synergismus vor. Die erfindungsgemäßen Mischungen sind damit in der Lage, die obengestellte Aufgabe in hervorragender Weise zu erfüllen.

Von den C₈- bis C₉-Alkenylbernsteinsäuren ist die Di-isobutenylbernsteinsäure, wie sie im Beispiel 1 der DE-A1-2943963 beschrieben wird, bevorzugt.

Bevorzugte Arylsulfonylanthransäuren, wie sie in dem obengenannten europäischen Patent beschrieben werden, sind solche, in denen R¹ und R² Wasserstoff oder Methyl, A einen Benzolrest und R³ Wasserstoff bedeuten. Demnach sind die besonders bevorzugt verwendeten Arylsulfonylanthransäuren N-Phenylsulfonyl- und N-(o-Tolylsulfonyl)-anthranilsäure.

Als Mono-, Di- und/oder Tri-(C₂- bis C₄-alkanol)-amine sind insbesondere Mono-, Di- und Triethanolamin und Mono-, Di- und Tri-iso-propanolamin zu nennen. Diethanolamin, Trichloramin und deren Mischungen sind bevorzugt. Dabei handelt es sich in der Praxis neben den reinen Aminen zweckmäßig um Gemische von Mono-, Di- und Triethanolamin, vorzugsweise von Diethanol und Triethanolamin, wie sie bei den technischen Herstellungsverfahren anfallen. Besonders bevorzugt ist eine Mischung aus ca. 5 Gew.% Mono-, ca. 55 Gew.% Di- und 40 Gew.% Triethanolamin oder beispielsweise von 85 Gew.% Tri- und 15 Gew.% Diethanolamin.

Wie oben erwähnt, beträgt die Konzentration der Mischung (A + B + C), bezogen auf Reinsubstanz und auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung, 0,5 bis 40, bevorzugt 1 bis 10 Gew.%. Der ganz besonders bevorzugte Bereich liegt bei 1 bis 4 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen Mischungen oder ihre wäßrigen Lösungen können in allen wäßrigen Systemen eingesetzt werden, die mit Eisen, dessen Legierungen (Stählen), Aluminium, dessen Legierungen, Zink oder Kupfer oder deren Legierung in Berührung kommen. Zu nennen sind z.B. Hydraulikflüssigkeiten, Kühlschmierstoffe, neutrale bis alkalische technische Reiniger oder Grubenwässer, die besonders hart und salzreich sind, und die im Bergbau direkt als Anmischwasser, z.B. für hydraulische Prozesse, verwendet werden und besonders stark korrosiv wirken.

Die Anwendungskonzentrationen schwanken je nach Anwendungsbereich und Art des wäßrigen Mediums sowie der zu schützenden Metalle. Im allgemeinen setzt man, bezogen auf das technisch verwendete wäßrige System, 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gemisch der Substanzen (A + B + C), ein. Vorzugsweise soll die Konzentration 0,1 bis 5 Gew.% betragen.

Das optimale Mengenverhältnis der Komponenten A und B zueinander richtet sich nach dem Anwendungszweck. Dabei wird zweckmäßigerweise so vorgegangen, daß von einem Mengenverhältnis 1 : 1 ausgegangen wird, womit in der Regel Ergebnisse erzielt werden, die in der Nähe des Optimums liegen. Das günstigste Mengenverhältnis (A + B) : C läßt sich sehr einfach dadurch ermitteln, daß eine solche Menge an C zugegeben wird, daß der pH-Wert der wäßrigen Lösung zwischen 7 und 9 liegt. Dieser pH-Bereich wird üblicherweise getroffen, wenn der Anteil von C an der Mischung (A + B + C) 33 bis 75, bevorzugt 50 bis 70 Gew.% beträgt.

Den erfindungsgemäßen Mischungen oder ihren wäßrigen Lösungen können je nach Bedarf zusätzliche Hilfsmittel zugesetzt werden, die ihre Gebrauchseigenschaften erhöhen. Dadurch kann beispielsweise die Benetzung verbessert, das Wachstum von Mikroorganismen unterdrückt oder der Ausfall von Niederschlägen durch Substanzen, die in den wäßrigen Systemen gelöst sind, verhindert werden.

Übliche Zusätze sind beispielsweise Tenside als Netzmittel, wie Alkylphenoethoxylate, Dispergiermittel, wie Salze von polymeren Carbonsäuren, Emulgatoren, wie Alkyl- oder Alkylarylsulfonate, Solubilisatoren, wie Glykole, insbesondere Propylenglykol, niedere aliphatische Alkohole oder Cumolsulfonsäure-Natriumsalz, Polyglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykole oder Polyethylen/Polypropylen-Blockpolymere u.a.

Die Prüfung der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel erfolgt nach den im folgenden beschriebenen Verfahren :

Die korrosionsschützende Wirkung wurde durch den "Grauguß-Filterpapier-Test", DIN 51 360, Teil 2,

bestimmt.

Die Bewertungsskala lautet folgendermaßen :

- 5 4 = sehr starke Korrosion
 3 = starke Korrosion
 2 = mäßige Korrosion
 1 = geringe Korrosion
 0 = keine Korrosion

10

Wasserhärteempfindlichkeit :

- 15 Entsprechend DIN 51360, Teil 2, Punkt 8, wurde hartes Wasser durch Mischen von vollentsalztem Wasser mit 3,04 mmol/l $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 0,54 mmol/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Unter Verwendung dieses Wassers wurden Lösungen der erfindungsgemäßen Mischungen in einer Konzentration von 2 Gew.%, bezogen auf den Gehalt an Reinsubstanz, hergestellt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde beurteilt :

Lösung klar/fast klar/opak/trüb. kein Niederschlag/geringer Niederschlag/Bodensatz.

Schaumverhalten :

20

- 25 Es wurde in Anlehnung an die DIN 53 902 die Schlagmethode verwendet. 200 ml 1 gew.%ige Lösung der erfindungsgemäßen Mischung in vollentsalztem Wasser wurden in einem graduierten Glaszylinder von 60 cm Länge mit einem Innendurchmesser von 6 cm gefüllt. Dann wurde der Zylinder senkrecht gestellt und eine Lochplatte mit einem Durchmesser von 5,9 cm und 24 Löchern à 4 mm Durchmesser an einem Stab 30 mal in 30 sec gleichmäßig auf- und abgeführt und dann vorsichtig herausgezogen. Das Volumen des Schaums in ml wurde nach 1,5 und 10 min abgelesen.

Beispiele

- 30 Die folgenden in der Tabelle zusammengestellten Beispiele und erhaltenen Ergebnisse erläutern die Erfindung. In der Tabelle bedeuten :

- A : Di-isobutylbernsteinsäure
 B : Phenylsulfonylanthransäure
 35 DEA-TEA : Mischung aus 5 Gew.% Monoethanolamin, 55 Gew.% Diethanolamin und 40 Gew.% Triethanolamin
 TEA : Triethanolamin.

40

45

50

55

Tabelle

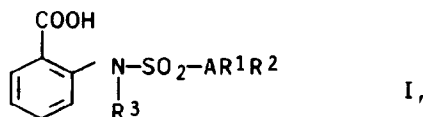
Beispiel	Zusammensetzung	Verhältnis	Grauguß-	Schaumverhalten	Löslichkeits-	pH-Wert
	Wirksubstanzen		Filterpapier-	ml Schaum nach	verhalten in	1 Gew.% in
	(A oder B)+C	A : B	Test	1 5 10 min	hartem Wasser	destilliertem
	oder				2 Gew.%	Wasser
	(A+B)+C		1,6 2 Gew.%		Lösung/Nieder-	
					schlag	
V ₁	B + DEA-TEA	-	3	90	klar/-	8,4
V ₂	A + DEA-TEA	-	3	15	klar/Niederschlag	8,5
V ₃	A + TEA	-	1-2	40	fast klar/ Niederschlag	8,5
1	(A+B)+DEA-TEA	3:1	0-1	10	fast klar/-	8,7
2	(A+B)-DEA-TEA	3:2	0	20	fast klar/-	8,4
3	(A+B)-DEA-TEA	1:1	0	20	klar/-	8,4
4	(A+B)+TEA	3:1	0-1	20	klar/geringer Niederschlag	8,3

Patentansprüche

5 1. Mischung aus

- A) einer C₈- bis C₉-Alkenylbernsteinsäure,
B) einer Arylsulfonylanthranilsäure der Formel I

10



15

in der R¹ und R² Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen Allyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei die Summe der Kohlenstoffatome der Reste R¹ und R² die Zahl 7 nicht übersteigen soll, A einen Benzol- oder Naphthalinrest und R³ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1- bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, und

20

- C) Mono-, Di- und/oder Tri-(C₂- bis C₄-alkanol)-aminen, wobei das Gewichtsverhältnis A : B 1 : 7 bis 4 : 1, und das Gewichtsverhältnis (A + B) : C 3 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

2. Mischung gemäß Anspruch 1, bei der das Gewichtsverhältnis A : B 1 : 4 bis 3 : 1 und das Gewichtsverhältnis (A + B) : C 2 : 1 bis 1 : 3 beträgt.

25

3. Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C Di- und/oder Triethanolamin, gegebenenfalls in Form ihrer technischen Gemische, ist.

4. Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A Diisobutenylbernsteinsäure und die Komponente B Phenyl- oder Tolylsulfonylanthranilsäure ist.

5. Wäßrige Lösung aus einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 in Wasser, wobei die Konzentration der Mischung 0,5 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung, beträgt.

30

6. Wäßrige Lösung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Mischung in der wäßrigen Lösung 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beträgt.

7. Verwendung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder einer wäßrigen Lösung gemäß Anspruch 5 oder 6 als Korrosionsschutzmittel in wäßrigen Systemen.

35

Claims

1. A mixture of

40

- A) a C₈-C₉-alkenylsuccinic acid,
B) an arylsulfonylanthranilic acid of the formula I

45



50

where R¹ and R² are each hydrogen, fluorine, chlorine, bromine, allyl or alkoxy of 1 to 4 carbon atoms, where the total of carbon atoms in R¹ and R² must not exceed 7, A is a benzene or naphthalene radical and R³ is hydrogen or alkyl of 1 to 4 carbon atoms, and

- C) mono-, di- and/or tri-(C₂-C₄-alkanol)amines, where the ratio A : B is from 1 : 7 to 4 : 1 by weight, and the ratio (A + B) : C is from 3 : 1 to 1 : 4 by weight.

55

2. A mixture as claimed in claim 1, where the ratio A : B is from 1 : 4 to 3 : 1 by weight and the ratio (A + B) : C is from 2 : 1 to 1 : 3 by weight.

3. A mixture as claimed in claim 1 or 2, wherein the component C is di- and/or triethanolamine, where appropriate in the form of technical mixtures thereof.

4. A mixture as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the component A is di-isobutenylsuccinic acid and

the component B is phenyl- or toluenesulfonylanthranilic acid.

5. An aqueous solution of a mixture as claimed in any of claims 1 to 4 in water, where the concentration of the mixture is from 0.5 to 40 % by weight based on the total weight of the aqueous solution.

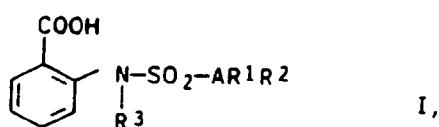
6. An aqueous solution as claimed in claim 5, wherein the concentration of the mixture in the aqueous solution is from 1 to 10 % by weight based on the total weight.

7. The use of a mixture as claimed in any of claims 1 to 4 or an aqueous solution as claimed in claims 5 or 6 as anticorrosion agent in aqueous systems.

10 Revendications

1. Mélange constitué de

- A) un acide alcényl(C₈-C₉)succinique,
 15 B) un acide arylsulfonylanthranilique de la formule I



20

dans laquelle R¹ et R² représentent chacun un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore, de brome, un radical alkyle ou alcoxy comportant de 1 à 4 atomes de carbone, où la somme des atomes de carbone des radicaux R¹ et R² ne peut dépasser le nombre 7, A représente un reste de benzène ou de naphthalène et R³ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle qui comporte de 1 à 4 atomes de carbone et

25

- C) de mono-, di- et/ou tri-(alcanol en C₂ à C₄)-amines, où le rapport pondéral A : B varie de 1 : 7 à 4 : 1 et le rapport pondéral (A + B) : C varie de 3 : 1 à 1 : 4.

30

2. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport pondéral A : B varie de 1 : 4 à 3 : 1 et que le rapport pondéral (A + B) : C varie de 2 : 1 à 1 : 3.

3. Mélange selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composant C est la diéthanoline et/ou la triéthanoline, éventuellement sous forme de leurs mélanges industriels.

35

4. Mélange selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composant A est l'acide diisobuténylsuccinique et le composant B est l'acide phényl- ou tolylsulfonylanthranilique.

5. Solution aqueuse d'un mélange selon l'une des revendications 1 à 4 dans de l'eau, où la concentration du mélange varie de 0,5 à 40% en poids, par rapport au poids total de la solution aqueuse.

6. Solution aqueuse suivant la revendication 5, caractérisée en ce que la concentration du mélange dans la solution aqueuse varie de 1 à 10% en poids, par rapport au poids total.

40

7. Utilisation d'un mélange suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, ou d'une solution aqueuse suivant la revendication 5 ou 6, à titre d'agent de protection contre la corrosion dans des systèmes aqueux.

45

50

55