

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 674 021 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95103622.7**

(51) Int. Cl.⁶: **C23F 11/16**, C23F 11/10,
C23F 11/08

(22) Anmeldetag: **14.03.95**

(30) Priorität: **23.03.94 DE 4409990**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.09.95 Patentblatt 95/39

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

(71) Anmelder: **Schilling Chemie GmbH u.
Produktions KG
Steinbeisstrasse 20-22
D-71691 Freiberg (DE)**

(72) Erfinder: **Scharmann, Rolf, Dipl.-Ing.
Strombergerstrasse 19
D-71692 Marbach (DE)**

(74) Vertreter: **Kerkhof, Marianne et al
Menzelstrasse 40
D-70192 Stuttgart (DE)**

(54) **Verfahren zur Verhinderung der Korrosion von Metallen in wässrigen Systemen.**

(57) Zur Verhinderung der Korrosion von Metallen in wässrigen Systemen werden meist phosphorhaltige Verbindungen verwendet, die zwar gut wirksam sind, jedoch ökologische Nachteile haben. Gemäß der Erfindung wird 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid verwendet, das überraschenderweise eine gute Korrosionsschutzwirkung hat, aber bisher nur für völlig andere Zwecke eingesetzt wurde, beispielsweise zur Verhinderung von Algen- und Schleimbakterienwachstum in wässrigen Systemen.

EP 0 674 021 A1

Die Erfindung betrifft eine Verwendung von 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid, im folgenden Methylenblau genannt. Aus dem Lexikon Römpf, 9. Auflage, Bd. 4, S. 2749 ist es bekannt, daß Methylenblau in der Teichwirtschaft gegen Algen und Pilze wirkt.

In der DE 28 12 261 A1 ist erwähnt, daß Methylenblau eine antimikrobielle Wirkung hat. Die DE 31 35 194 C2 beschreibt die Verhinderung von Algen- und Schleimbakterienwachstum in wässrigen Systemen durch Zugabe von Methylenblau.

Die Behandlung von wasserführenden Systemen zum Schutz gegen den korrosiven Angriff des Wassers gehört seit langem zum Stand der Technik.

Besonders bewährt hat sich hierbei die Verwendung von phosphorhaltigen Verbindungen, wie z.B. Phosphonsäuren oder anorganischen Phosphaten, häufig in Kombination mit Schwermetallsalzen (Zinksalze, Natriummolybdate, Natriumchromate) sowie Natriumnitrit, Natriumnitrat, Natriumborborat, Natriumbenzoat und Triazolenderivate.

Diese Kombinationen haben eine gute technische Wirksamkeit. Ihre Verwendung wird in jüngster Zeit jedoch mehr und mehr eingeschränkt durch ökologische und gesetzgeberische Forderungen.

Speziell bei offenen Kühlwassersystemen regelt der Anhang 31 zu Paragraph 7a des Wasserhaushaltsgesetzes "Abwasser aus Kühlkreisläufen" Art und Menge der zur Wasserbehandlung in solchen Systemen einzusetzenden Stoffe, wobei besonders die Anwendung von Mikrobiziden stark eingeschränkt wird.

Phosphorhaltige Kombinationen haben den Nachteil, daß sie häufig durch Eutrophierung des Wassersystems verstärkt zu biologischem Wachstum führen und die zusätzliche Verwendung von Mikrobiziden erforderlich machen. Die Verwendung dieser phosphorhaltigen Kombinationen kann weiterhin bei Einsatz von Wässern mit größerer Wasserhärte zur Bildung von Apatit oder apatitähnlichen Ablagerungen führen, die zu Betriebsstörungen führen und nur sehr schwer zu entfernen sind.

Der Einsatz dieser Kombination mit Zinksalzen bei höheren pH-Werten ($\text{pH} > 8,0$) führt im allgemeinen zu verstärkter Verschlämmung des Systems durch die Ausfällung von Zinkhydroxid.

Bei der Anwendung von Methylenblau als Korrosionsinhibitor in solchen Systemen werden die Anforderungen nach Anhang 31 zu Paragraph 7a WHG erfüllt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Methylenblau eine gute Korrosionsschutzwirkung hat, ohne die genannten technischen Nachteile aufzuweisen. Dabei wird Methylenblau auf den Metalloberflächen adsorbiert. Diese Adsorption wird offensichtlich begünstigt durch die aromatische

Struktur der Verbindung; der Effekt wird durch das Ringstickstoffatom zusätzlich unterstützt.

Ursache der stark kathodisch wirksamen Inhibition des Methylenblau ist eine Transporthemmung im Diffusionsfilm. Offenbar besteht die transporthemmende Substanz aus schwer löslichen Verbindungen, die sich im kathodischen Bereich an der Metalloberfläche bilden. Zusätzlich begünstigt Methylenblau bei Eisenwerkstoffen die Ausbildung einer Magnetitschutzschicht durch teilweise Stabilisierung der bei der Korrosion im ersten Stadium gebildeten Eisen-II-Ionen.

Die Mengen, die dem wässrigen System hier zweckmäßigerweise zugegeben werden, liegen im Bereich von 0,1 - 1000 g/m³, vorzugsweise 1 - 10 g/m.

Die Herstellung von Methylenblau erfolgt nach an sich bekannten Methoden und ist nicht Gegenstand der Erfindung.

Patentansprüche

1. Verwendung von 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid (Methylenblau) zur Verhinderung der Korrosion von Metallen in wässrigen Systemen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Methylenblau in einer Menge von 0,1 - 1000 g/m³, vorzugsweise 1 - 10 g/m³, zugesetzt wird.
3. Verwendung von Methylenblau nach Anspruch 1 oder 2, in einer Kombination mit zusätzlichen Härtestabilisatoren und Dispergiermitteln, vorzugsweise auf Basis von Polyacrylsäuren, Polycarbonsäuren und Phosphonsäuren sowie deren Natriumsalzen.
4. Verwendung von Methylenblau nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in Kombination mit zusätzlichen bekannten Korrosionsinhibitoren, vorzugsweise Natriummolybdat, Natriumsilikate, Natriumphosphate, Natriumnitrat, spezielle Phosphonsäuren und Phosphonate sowie Zinksalzen.
5. Verwendung von Methylenblau nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in einem Kühlkreislauf, einer Luftbefeuchtungsanlage, einem Prozeßwasserkreislauf, einem Heizungswasserkreislauf, einem Heißwasserkreislauf oder einem Kaltwasserkreislauf.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 3622

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	BE-A-661 452 (BAYER A.G.) 22.September 1965 * Seite 8, Zeile 6-10; Ansprüche 1-3; Beispiel 1 *	1-5	C23F11/16 C23F11/10 C23F11/08
X	DE-B-16 96 316 (BÖHMLÄNDER F.) 27.April 1972 * Ansprüche 1,5; Beispiel 4 *	1-5	
X	US-A-4 311 599 (SLOVINSKY MANUEL) 19.Januar 1982 * Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 2, Zeile 33 *	1,2,5	
A	FR-A-1 361 613 (SHELL RESEARCH) 13.April 1964		
A	EP-A-0 019 197 (HOECHST AG) 26.November 1980 * Seite 25, Zeile 23-26; Tabelle II *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20.Juni 1995	Prüfer Torfs, F
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			