

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 710 733 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.05.1996 Patentblatt 1996/19

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

(21) Anmeldenummer: **95116654.5**

(22) Anmeldetag: **23.10.1995**

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

(30) Priorität: **03.11.1994 DE 4439193**

(71) Anmelder: **BAYER AG**
D-51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Rother, Heinz-Joachim, Dr.**
D-47803 Krefeld (DE)
• **Kunisch, Franz, Dr.**
D-51519 Odenthal (DE)

(54) **Mischung zur Korrosionshemmung von Metallen**

(57) Polyaminosäuren, ihre Salze und Anhydride
ergeben zusammen mit üblichen Korrosionsinhibitoren
eine verbesserte Schutzwirkung.

EP 0 710 733 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen von Polyaminosäuren und üblichen Korrosionsinhibitoren zur Korrosionshemmung von Metallen.

Es ist bekannt, daß organische Verbindungen als Metallpassivatoren, beispielsweise für Kupfer oder Messing, in funktionellen Medien wie hydraulischen Flüssigkeiten oder in Frostschutzlösungen zum Oberflächenschutz gegen Korrosion verwendet werden können. Bekannte Verbindungen hierfür umfassen beispielsweise Benzimidazol-, Benzothiazol- und Benzotriazolderivate.

Die letztgenannten Verbindungen sind beispielsweise in der GB-PS 1 061 904 beschrieben. Benzotriazol selbst und viele seiner Derivate sind jedoch in ihrer Anwendung wegen ihrer geringen Löslichkeit, insbesondere in wäßrigen Systemen, nur eingeschränkt verwendbar.

Besonders vorteilhaft für derartige funktionelle Medien sind Metallpassivatoren, die eine hohe Löslichkeit aufweisen, so daß sie in den Medien, worin sie eingesetzt werden, rasch und gut verteilt werden können und dadurch einen optimalen Schutz für die Metallgegenstände gewährleisten.

Aus der EP-A 604 813 ist bekannt, daß Polyasparaginsäure als Korrosionsinhibitor vor allem für Messing wirksam ist. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Poly-C₄-C₅-aminosäuren in Kombination mit üblichen Korrosionsinhibitoren deren Wirkung weiter verbessern.

Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von Mischungen aus

A. 1 bis 99 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teilen, Poly-C₄-C₅-aminosäure und

B. 1 bis 99 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teilen, mindestens eines von A verschiedenen Korrosionsinhibitors

zur Korrosionshemmung von Metallen.

Bevorzugte Polyaminosäuren A umfassen vor allem Polyasparaginsäure und Polyglutaminsäure sowie die Salze dieser Säuren und ihre Anhydride, wie z.B. Polysuccinimid. Bevorzugte Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze.

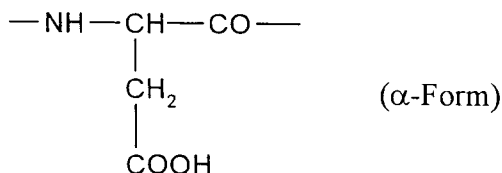
Die Herstellung von Polyasparaginsäure und ihrer Derivate ist seit langem Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. So kann die Herstellung durch thermische Polykondensation von Asparaginsäure erfolgen (J. Org. Chem. 26, 1084 (1961)).

Die US-PS 4 839 461 (=EP-A 256 366) beschreibt die Herstellung von Polyasparaginsäure aus Maleinsäureanhydrid, Wasser und Ammoniak. Danach wird Maleinsäureanhydrid in wäßrigem Medium unter Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung in das Monoammoniumsalz umgewandelt.

Dieses Maleinsäuremonoammoniumsalz kann vorzugsweise bei 150 bis 180°C in einem Reaktor bei einer Verweilzeit von 5 bis 300 Minuten einer thermischen, gegebenenfalls einer kontinuierlichen Polymerisation unterworfen und das erhaltene Polysuccinimid durch Hydrolyse zu Polyasparaginsäure bzw. einem Salz davon umgesetzt werden.

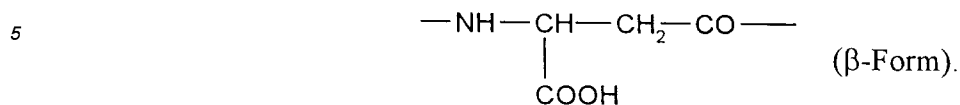
Die Polyasparaginsäure enthält in einer bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen wiederkehrende Einheiten folgender Struktur;

a)



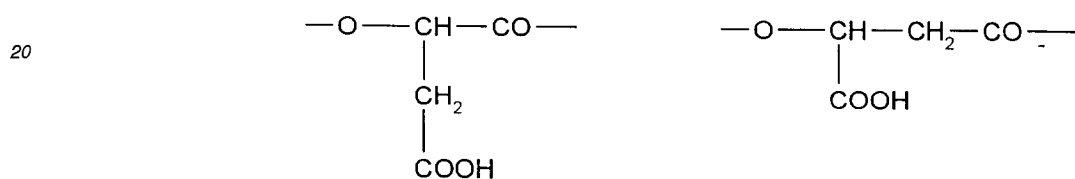
und

b)

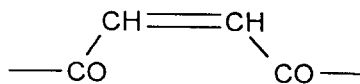


Im allgemeinen liegt der Anteil der β -Form bei mehr als 50 %, insbesondere mehr als 70 %, bezogen auf die Summe a + b. Zusätzlich zu den wiederkehrenden Asparaginsäureeinheiten a) und b) können weitere wiederkehrende Einheiten enthalten sein, z.B.

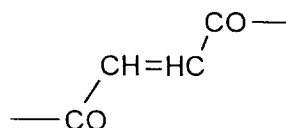
c) Äpfelsäureeinheiten der Formeln



d) Maleinsäureeinheiten der Formel



e) Fumarsäureeinheiten der Formel



Die "weiteren" wiederkehrenden Einheiten können in Mengen bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe a + b, in der Polyasparaginsäure enthalten sein.

Bevorzugte Polyaminsäuren A besitzen als Gewichtsmittel durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol) bestimmte Molekulargewichte von 500 bis 10 000, vorzugsweise 1 000 bis 5 000, insbesondere 2 000 bis 4 000.

Bevorzugte Korrosionsinhibitoren B sind Polyphosphate, Molybdate, Chromate, Zinksalze, Natriummetasilikate, Benzoate, Phosphonate wie Aminomethylenphosphonat (AMP), aromatische Azole wie gegebenenfalls substituierte Benzimidazole, Benzthiazole und Benztriazole wie Mercaptobenzthiazol, Benztriazol, 4- und 5-C₁-C₄-Alkylbenztriazole wie 4-Methylbenztriazol, 5-Methylbenztriazol und die Mischungen dieser Isomeren, 4-Butylbenztriazol, Homo- und Copolymerisate auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure, Ligninsulfonate, Tannine, Komplexbildner,

Citronensäure, Weinsäure und Gluconsäure. Besonders bevorzugte Korrosionsinhibitoren B sind Benztriazol, 4- und 5-Methylbenztriazol.

Die Komponenten der erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen können dem Medium, in dem sie wirken sollen, einzeln oder gemischt, fest oder gelöst bzw. dispergiert in einer Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, zugesetzt werden.

Die zu verwendende Menge der Mischung kann 0,1 mg bis 10 g, vorzugsweise 1 mg bis 0,1 g, jeweils pro kg des Mediums, in dem sie wirken sollen, betragen.

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 (Zusatz von Mikrobiziden) oder der Ausfall von Niederschlägen von Substanzen, die in den wäßrigen Substanzen gelöst sind, verhindert werden.

Beispiele

1. Prüfung auf Korrosionsinhibierung bei Messing

Blanke und entfettete Messingproben wurden für den Korrosionstest verwendet. Als Testlösung diente künstliches Meerwasser nach ASTM D 665-IP 135, welchem die zu untersuchende Substanz zugegeben wurde. Während der Versuchsdauer von 7,5 Stunden befanden sich die Metallproben vollkommen eingetaucht in der 55°C warmen Testlösung, in die ca. 100 ml Luft/min eingeleitet wurde.

Nach dem Test wurden die Proben 15 Sekunden lang in 18 gew.-%iger Salzsäure gereinigt und mit Wasser und Aceton gewaschen. Vor und nach dem Test wurden die trockenen Metallproben gewogen. Aus dem Massenverlust wurde die prozentuale Schutzwirkung S, bezogen auf eine Blindprobe, berechnet:

$$S = \frac{m - m_1}{m} \times 100$$

wobei

m = Massenverlust der Metallprobe ohne Inhibitor (Blindprobe) und

m₁ = Massenverlust der Metallprobe mit Inhibitor

bedeuten.

Die Ergebnisse der prozentualen Schutzwirkung sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 1

Polyasparaginsäure Na-Salz	Tolyltriazol	% Schutzwirkung
10 mg/l	-	46,2
-	1 mg/l	64,6
10 mg/l	1 mg/l	80,5

2. Prüfung auf Korrosionsinhibierung bei Kupfer

Blanke und entfettete Kupferproben wurden nach dem unter 1) beschriebenen Verfahren getestet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 2

Polyasparaginsäure Na-Salz	Tolyltriazol	% Schutzwirkung
25 mg/l	-	0
-	2 mg/l	53
10 mg/l	2 mg/l	79,4

Patentansprüche

1. Verwendung von Mischungen aus

A. 1 bis 99 Gew.-Teilen Poly-C₄-C₅-aminosäure und

B. 1 bis 99 Gew.-Teilen mindestens eines von A verschiedenen Korrosionsinhibitors

zur Korrosionshemmung von Metallen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei diese Mischungen

20 bis 80 Gewichtsteile A und

20 bis 80 Gewichtsteile B enthalten.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Komponente A aus der Reihe Polyasparaginsäure, Polyglutaminsäure, die Salze dieser Säuren, Polysuccinimid ausgewählt ist.

4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Komponente B aus der Reihe Benztriazol, 4-C₁-C₄-Alkylbenztriazol und 5-C₁-C₄-Alkylbenztriazol ausgewählt ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 6654

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	EP-A-0 672 625 (BAYER AG) 20.September 1995 * Anspruch 1; Beispiel 2 * ---	1-3	C23F11/10 C23F11/08
P,X	EP-A-0 651 052 (PROCTER & GAMBLE) 3.Mai 1995 * Beispiel 1 * ---	1-4	
D,A	DE-A-42 44 031 (BAYER AG) 30.Juni 1994 * Seite 5, Zeile 9-35 * & EP-A-0 604 183 ---	1-4	
A	AMERICAN CHEMICAL SOCIETY SYMPOSIUM SERIES, Bd. 444, 1991 WASHINGTON (US), Seiten 263-279, LITTLE B. J. 'Corrosion Inhibition by Thermal Polyaspartate' ---	1	
A	DE-A-43 05 368 (BAYER) 25.August 1994 * Seite 3, Zeile 61; Anspruch 1 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17.Januar 1996	Prüfer Torfs, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 01.92 (P04C03)