



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 069 A7

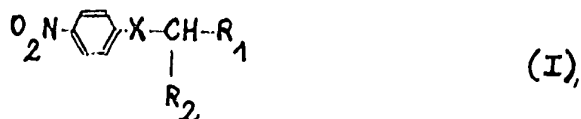
Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 23 F 11/14

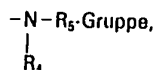
DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 23 F / 282 141 3	(22)	29.10.85	(45)	21.03.91
(71)	Berlin-Chemie AG, Glienicker Weg 125, O - 1199 Berlin, DE				
(72)	Keilert, Manfred, Dr. rer. nat.; Krebs, Günter, Dipl.-Chem.; Reinhard, Georg, Dr. sc. nat.; Jaunich, Heinz, Dipl.-Chem., DE				
(73)	Berlin-Chemie AG, Glienicker Weg 125, O - 1199 Berlin; Technische Universität Dresden, Mommsenstraße 13, O - 8027 Dresden; VEB Kombinat Härtol, Havelstraße 5 a, O - 3019 Magdeburg, DE				
(54)	Mittel zum Schutz metallischer Werkstoffe vor Korrosion				

(57) Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Schutz metallischer Werkstoffe vor Korrosion in rein wäßrigen, wasserhaltigen oder mit Wasser eine Dispersion bildenden Flüssigkeiten sowie bei Einwirkung wasserhaltiger Gase, feuchter Dämpfe oder feuchter Feststoffe. Die Erfindung ist auch anwendbar zur Verbesserung der Eigenschaften organischer Beschichtungen, und zwar sowohl in der Phase der Erzeugung dieser Beschichtung, die aus wäßrigen Medien abgeschieden werden, als auch bei der Einwirkung wäßriger Lösungen, wasserhaltiger Gase oder feuchter Dämpfe, z. B. der natürlichen Atmosphäre, auf bereits beschichtete Metalloberflächen. Erfindungsgemäß werden den wäßrigen, wasserhaltigen, feuchten, wasserverdünnbaren, wasserlöslichen, mit Wasser eine Dispersion bildenden Stoffen oder Stoffgemischen oder den zur Beschichtung dienenden Medien eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R_1 Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder die $-\text{CH}_2\text{OR}_3$ -Gruppe, R_2 Wasserstoff, die Hydroxylgruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder die



X die $-\text{CO}-$, die $-\text{CHOH}-$ oder die $-\text{CHOR}_6$ -Gruppe bedeuten und R_4 Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, Aralkylgruppen, Acylgruppen, gegebenenfalls substituierte Carbamoylgruppen, gegebenenfalls substituierte Thiocarbamoylgruppen, Alkoxy-carbonylgruppen oder Aralkoxy-carbonylgruppen, R_5 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, R_3 und/oder R_6 Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, Acylgruppen oder anorganische Säurereste und die Kombinationen R_3 und R_4 , R_5 und R_6 oder R_3 und R_6 unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkylidenrest darstellen können, allein oder mit anderen, bekannten Inhibitoren im Gemisch in einem Gewichtsanteil von 0,05% bis 10% zugesetzt. Die Erfindung kann zum Schutz von Metallwerkstoffen angewendet werden, die z. B. bei der Verwendung von Wasser für Kühl- und Heizzwecke, als Kühl- und Schmiermittel bei der Metallbearbeitung, als Druckübertragungs- oder Prüfflüssigkeit, als Reinigungsmittel oder als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel für Anstrichstoffe sowie bei der Einwirkung der natürlichen Umwelt mit korrodierend wirkenden wäßrigen Medien in Berührung kommen.

Patentansprüche:

1. Mittel zum Schutz metallischer Werkstoffe vor Korrosion in rein wäßrigen, wasserhaltigen oder mit Wasser eine Dispersion bildenden Flüssigkeiten sowie bei Einwirkung wasserhaltiger Gase, feuchter Dämpfe oder feuchter Feststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß es als Korrosionsinhibitor eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



- worin
- R₁ Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder die -CH₂OR₃-Gruppe,
 - R₂ Wasserstoff, die Hydroxylgruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder die -N-R₅-Gruppe,
 $\underset{\text{R}_4}{|}$
 - X die -CO-, die CHOH- oder die -CHOR₆-Gruppe
- bedeuten und
- R₄ Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, Aralkylgruppen, Acylgruppen, gegebenenfalls substituierte Thiocarbamoylgruppen, Alkoxy-carbonylgruppen oder Aralkoxy-carbonylgruppen,
 - R₅ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen,
 - R₃ und/oder R₆ Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, Acylgruppen oder anorganische Säurereste
- und die Kombinationen
- R₃ und R₄, R₅ und R₆ oder R₃ und R₆ unabhängig voneinander
- einen Alkyl- oder Alkylidenrest

darstellen können, allein oder mit anderen bekannten Inhibitoren im Gemisch enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Modifizierung der Inhibitorwirkung oder der Löslichkeit Salze mit anorganischen oder organischen Säuren bzw. Basen von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I)
 - X -CO- oder -CHOH-,
 - R₁ Wasserstoff, die -CH₂OH- oder die CH₂OR₃-Gruppe und
 - R₂ die -NHR₄-Gruppe bedeutet.
4. Mittel nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I)
 - X -CO-,
 - R₁ Wasserstoff oder die -CH₂OH-Gruppe und
 - R₂ die -NHCOCH₃-Gruppe
 bedeutet.
5. Mittel nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (I) L-1-(p-Nitrophenyl)-2-acetamido-propandiol-(1,3) ist.
6. Mittel nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (I) L-1-(p-Nitrophenyl)-2-aminopropandiol-(1,3) ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Schutz metallischer Werkstoffe vor Korrosion in rein wäßrigen, wasserhaltigen oder mit Wasser eine Dispersion bildenden Flüssigkeiten sowie bei Einwirkung wasserhaltiger Gase, feuchter Dämpfe und/oder feuchter Feststoffe. Das Mittel kann rein wäßrigen, wasserhaltigen, wasserverdünnbaren oder mit Wasser eine Dispersion bildenden Flüssigkeiten oder feuchten Feststoffen zugesetzt werden und kann zum Schutz von Metallwerkstoffen angewendet werden, die z. B. bei der Verwendung von Wasser für Kühl- oder Heizzwecke, als Kühl- und Schmiermittel bei der Metallverarbeitung, als

Druckübertragungs- oder Prüfflüssigkeit, als Reinigungsmittel oder als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel für Anstrichstoffe, die mit korrosierend wirkenden wäßrigen Medien in Berührung kommen.

Die Erfindung ist auch anwendbar zur Verbesserung der Eigenschaften organischer Beschichtungen, und zwar sowohl in der Phase der Erzeugung dieser Beschichtungen, die aus wäßrigen Medien abgeschieden werden, als auch bei der Einwirkung wäßriger Lösungen, wasserhaltiger Gase oder feuchter Dämpfe, z.B. der natürlichen Atmosphäre, auf die bereits beschichtete Metalloberfläche.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Verhinderung von Werkstoffschäden an metallischen Werkstoffen durch Einwirkung wasserhaltiger Medien können Korrosionsinhibitoren dienen, die meist den wasserhaltigen korrodierenden Medien einzeln oder im Gemisch zugesetzt werden. Gemische sind oftmals wirksamer als einzelne Inhibitoren. Sie werden auch verwendet, wenn Kombinationen unterschiedlicher Metalle oder Legierungen, z. T. in galvanischem Kontakt miteinander stehend, eingesetzt werden, beispielsweise für Kühl- oder Heizsysteme, für Röhren, Behälter, Armaturen oder Meßgeräte. Vielfach ist es nicht möglich, die Wirksamkeit der Gemische aus der Kenntnis der Wirksamkeit der einzelnen Inhibitoren vorauszusagen, da Wechselwirkungen möglich sind, die zur gegenseitigen Beeinträchtigung der Inhibitionswirkung führen. Darüber hinaus kann die Schutzwirkung eines Inhibitors für ein bestimmtes Metall aufgehoben oder sogar in ihr Gegenteil verkehrt werden, wenn das zu schützende Metall in galvanischem Kontakt mit anderen Metallen steht. (A. Indelli, L. Felloni, *Chimica e Industr.* 33 [1951], S. 348 und H. Fischer, *Z. Metallkde.*, 46 [1955], S. 350)

Zum Schutz von Eisen- und Stahlwerkstoffen wird auch in Inhibitorgemischen häufig Alkalinitrit verwendet, das einen ausgezeichneten Schutz dieser Werkstoffe gewährleistet, wenn die einwirkenden wäßrigen Medien neutral oder alkalisch eingestellt sind. Bei der Vermischung mit selbst geringen Mengen schwacher Säuren werden jedoch aus nitrithaltigen wäßrigen Lösungen toxische nitrose Gase freigesetzt und mit den als Inhibitoren ebenfalls viel verwendeten Aminen werden hochtoxische, kanzerogene Nitrosamine gebildet, so daß gegen die Verwendung von Nitriten in zunehmendem Maße Bedenken aus arbeitshygienischen und ökologischen Gründen geltend gemacht werden. Als Salze der hoch reaktiven salpetrigen Säure sind Nitrite darüber hinaus ganz allgemein chemisch wenig stabil, die Tendenz zur Wechselwirkung mit anderen Inhibitoren ist sehr groß und führt häufig zur gegenseitigen Blockierung der Wirksamkeit.

Es wurde bereits vorgeschlagen, einem wasserhaltigen Gefrierschutzmittel zum Korrosionsschutz ein Inhibitorgemisch zuzusetzen, das Nitrophenole bzw. deren Alkalisalze enthält. Der Schutz durch ein solches System erfüllt jedoch nicht die gestellten Anforderungen, so daß zum Schutz von Eisenwerkstoffen doch wieder zusätzlich Nitrit als Inhibitor verwendet werden muß. (DE-PS 1492522, DE-OS 2938868). Auch gegen die Verwendung von Phenolen allgemein bestehen ökologische Bedenken.

Bekannt und weithin im praktischen Einsatz sind die Salze, vorzugsweise die Alkalisalze organischer Carbonsäuren als Inhibitoren für wäßrige Medien. In großen Mengen wird Natriumbenzoat verwendet, jedoch wurden auch die Salze substituierter Benzensäuren vorgeschlagen, darunter auch die der Nitrobenzensäuren (DE-OS 3000687). Aus der DE-AS 2235093 ist die Verwendung von Aminsalzen der Nitrobenzensäuren gemeinsam mit anderen Inhibitoren zum Schutz von Öltankinnenräumen bekannt (Ebenda, Spalte 8, Zeile 40-45). Die Schutzwirkung der Nitrobenzensäuren ist jedoch auch in den dort vorgeschlagenen Rezepturen unzureichend, was nach den Korrosionsschutztests besonders deutlich wird, wenn in den vorgeschlagenen Inhibitormischungen an Stelle der Nitrobenzensäure mit deutlich besserem Ergebnis die p-Toluylsäure eingesetzt wird. (DE-AS 2235093, Spalte 24, Zeile 36-40).

Von W. Funke und K. Hamann wurde in einer vergleichenden Untersuchung festgestellt, daß der Nitrogruppe in organischen Verbindungen selbst offenbar keine spezifische Inhibitorwirkung zukomme, sondern sie eher etwas korrosionsfördernd wirke. (Werkstoffe u. Korrosion 9, [1958], S. 215, letzter Absatz). Nur bei Vorhandensein einer Carboxylat- oder Phenolatgruppe im Molekül und der damit verbundenen Möglichkeit zur Salzbildung oder gebunden an einen Heterocyclus (8-Nitrochinolin, 2-Nitrothiophen), dessen Grundkörper auch ohne Nitrosubstitution bereits z. T. erhebliche Inhibitorwirkungen aufweist (Chinolin!), konnten gewisse Schutzwirkungen ermittelt werden. Ebenda, S. 211, Spalte 1, vorletzter Absatz, bis S. 215, Zeile 2). In Übereinstimmung mit diesen Untersuchungsergebnissen ist festzustellen, daß Nitrite als Inhibitoren oder als Bestandteile von Inhibitorgemischen bisher nicht zufriedenstellend durch Substanzen ersetzt werden konnten, die Nitrogruppen im Molekül enthalten. Darüber hinaus besteht ein allgemeines Bedürfnis, für die Hemmung der Korrosion metallischer Werkstoffe durch Einwirkung wäßriger oder feuchter Medien eine erweiterte Palette kombinationsfähiger Inhibitorsubstanzen für unterschiedlichste Anwendungsfälle zur Verfügung zu haben.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Verbesserung des Korrosionsschutzes von metallischen Werkstoffen bei der Einwirkung korrodierender wäßriger oder feuchter Medien, die Vermeidung von Gesundheits- oder Umweltschädigungen durch Nitrite oder ihre Umsetzungsprodukte, die Reduzierung der Kosten für Korrosionsschutzmaßnahmen und die Erweiterung der Palette verfügbarer Korrosionsinhibitoren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Mittel zum Schutz metallischer Werkstoffe anzugeben, das die durch Einwirkung wäßriger oder feuchter Medien verursachte Korrosion der Werkstoffe hemmt und z. B. rein wäßrigen, wasserhaltigen, feuchten, wasserverdünnbaren, wasserlöslichen oder mit Wasser eine Dispersion bildenden Stoffen oder Stoffgemischen zugesetzt werden kann, das mit anderen, bekannten Inhibitoren der Metallkorrosion ohne Beeinträchtigung der Wirksamkeit infolge Wechselwirkung oder chemischer Instabilität kombinierbar ist, als Bestandteil von Inhibitorsystemen auch Werkstoffkombinationen wirksam schützt und dessen Wirksamkeit die unter Verwendung von Nitriten erzielbare mindestens erreicht.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß den korrodierend wirkenden Medien als Korrosionsinhibitor eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



- worin R_1 Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder die CH_2OR_3 -Gruppe,
 R_2 Wasserstoff, die Hydroxylgruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 5 C-Atomen oder die $\text{N}-\text{R}_5$ -Gruppe,
 X die $-\text{CO}-$, die $-\text{CHOH}-$ oder die $-\text{CHOR}_6$ -Gruppe

bedeuten, allein oder mit anderen, bekannten Inhibitoren im Gemisch in einem Gewichtsanteil von 0,05% bis 10%, bezogen auf das korrodierend wirkende flüssige Medium oder auf dessen wäßrige Phase oder auf das feuchte Gemisch korrodierender Stoffe, zugesetzt wird.

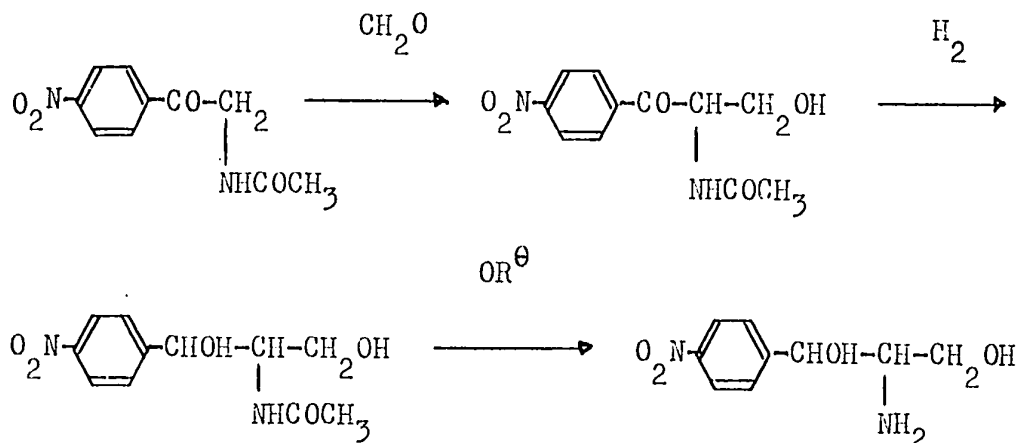
Die Substituenten R_3 , R_4 bzw. R_5 besitzen folgende Bedeutung:

- R_4 Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, Aralkylgruppen, Acylgruppen, gegebenenfalls substituierte Carbamoylgruppen, gegebenenfalls substituierte Thiocarbamoylgruppen, Alkoxy-carbonylgruppen oder Alkoxy-carbonylgruppen;
- R_5 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen;
- R_3 und/oder
- R_6 Alkylgruppen mit 1-5 C-Atomen, Hydroxyalkylgruppen mit 1-5 C-Atomen, Acylgruppen oder anorganische Säurereste, wobei die Kombinationen R_3 und R_4 , R_5 und R_6 oder R_3 und R_6 unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkyliden-Rest darstellen können.

Grundsätzlich können unterschiedliche Substitutionen oder der Einsatz von Salzen der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen dazu dienen, das Löslichkeitsverhalten von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in gewünschter Weise zu beeinflussen.

Die Schutzwirkung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erstreckt sich im pH-Bereich zwischen 5 und 11 nicht nur auf Eisen- und Stahlwerkstoffe, sondern auch auf Leichtmetalle wie Aluminium und auf Buntmetalle, jedoch nimmt die Schutzwirkung bei den alkaliempfindlichen Metallen Aluminium und Aluminiumlegierungen am oberen Ende des pH-Bereiches wieder ab. Zur Erzielung einer ausgeglichenen Schutzwirkung (Abtragsverluste gleicher Größenordnung) für metallische Werkstoffkombinationen können Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit anorganischen Inhibitoren wie z. B. Natriumborat und Natriummetasilikat sowie auch mit organischen Inhibitoren wie z. B. Natriumbenzoat und dem in Gegenwart von Nitriten instabilen Natrium-Merkaptobenzthiazol kombiniert verwendet werden. Sie können den korrodierenden Medien als Einzelsubstanzen oder auch in Form einer Mischung, in fester Form oder als Flüssigkeit, z. B. als Lösung zugesetzt werden. Das erfindungsgemäße Mittel kann nicht nur weitere anorganische oder organische Inhibitoren neben den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, sondern z. B. auch gegebenenfalls zur Einstellung oder Aufrechterhaltung eines geeigneten pH-Wertbereiches notwendige saure oder basische Substanzen. Hierfür können in weiten Grenzen bekannte anorganische oder organische Säuren bzw. Basen verwendet werden, je nach dem ursprünglichen pH-Wert des korrodierenden Mediums. Es sollte allerdings vermieden werden, hierfür ihrerseits korrosionsfördernd wirkende Stoffe einzusetzen, was z. B. bei Chlorwasserstoffsäure der Fall wäre. Besonders günstig ist es, zur pH-Wert-Regulierung saure oder basische Substanzen zu verwenden, die selbst zur Inhibitorwirkung beitragen, wie z. B. Benzensäure oder Diethanolamin.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden nach an sich bekannten Verfahren dargestellt. So ist z. B. das α -Acetamido-p-nitro-acetophenon ($\text{R}_1 = -\text{H}$, $\text{R}_2 = -\text{N}(\text{R}_3\text{R}_4)$, $\text{X} = -\text{CO}-$, $\text{R}_3 = -\text{COCH}_3$, $\text{R}_4 = -\text{H}$) nicht nur selbst als Inhibitor wirksam, sondern auch Ausgangsprodukt für eine ganze Reihe wirksamer Korrosionsinhibitoren. Folgende Formelreihe verdeutlicht beispielsweise die Synthese des 1-[p-Nitrophenyl]-2-amino-propandiol-(1,3), das eine ausgezeichnete Wirksamkeit besitzt:



Die Verbindungen der allgemeinen Formel (1) können je nach Art der jeweiligen Substituenten sowohl neutrale wie auch basisch oder sauer reagierende Stoffe sein. Daher können zur Modifizierung der Inhibitorwirkung oder der Löslichkeit Salze dargestellt werden, z. B. mit anorganischen oder organischen Säuren bzw. Basen, und diese als Inhibitoren eingesetzt werden. Weiterhin kann eine gegebenenfalls vorhandene Aminogruppe (als R_2) mit Kohlensäurederivaten oder mit aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren acyliert werden.

Zu einer Vielzahl wirksamer Verbindungen kann man auch durch Aldolreaktion α -substituierter *p*-Nitroacetophenone mit aliphatischen Carbonylverbindungen und gegebenenfalls Reduktion gelangen, ohne daß damit hinsichtlich der Ausgangsstoffe oder der Synthesereaktionen eine Einschränkung vorgenommen werden soll.

Als besonderer Vorteil bei der Anwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Korrosionsinhibitoren kann gelten, daß die normalerweise bei der Synthese entstehenden Racemate (dl-Formen) ohne aufwendige Trennung in die optischen Isomeren verwendet werden können. Andererseits kann gerade die Verwendung optischer Isomeren außerordentlich vorteilhaft sein, da z. B. das optische Isomere L-1-[*p*-Nitrophenyl]-2-amino-propandiol-(1.3) als bisher kaum verwertbares Zwangsanfallprodukt bei der Herstellung des Antibiotikums Chloramphenicol (Chloromycetin) ebenfalls eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) ist und als Abprodukt sehr preiswert erhältlich ist.

Auf Grund struktureller Ähnlichkeit einiger Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit dem Chloramphenicol sind diese biozid wirksam, wenn auch in wesentlich geringerem Maße als das Chloramphenicol. Die bioziden Eigenschaften solcher Korrosionsinhibitoren können z. B. für die Herstellung biostabiler, nicht korrosiver Kühlschmiermittel für die Metallbearbeitung genutzt werden, da die mangelnde Biostabilität (Befall durch Mikroben und Pilze) von tensidhaltigen Fertigungshilfsstoff-Emulsionen ein ernsthaftes Problem bei ihrer Anwendung ist und zur Instabilität der Emulsionen, pH-Wertverschiebungen und dadurch verursachter Korrosion an Bearbeitungsmaschinen und Werkstücken führt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine gute Korrosionsschutzwirkung in verschiedenen Testsystemen aus, wie an nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden soll:

Beispiel 1

Das Beispiel zeigt die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung *p*-Nitro-acetophenon gemeinsam mit anderen, bekannten Inhibitoren in einem Kühlerfrostschutzmittelkonzentrat für wassergekühlte Verbrennungsmotoren in Gegenüberstellung zu einem Konzentrat, das an Stelle von *p*-Nitro-acetophenon eine größere Menge Natriumnitrit enthält. Kühlerfrostschutzmittel sind überwiegend Monoethylglykol enthaltende wasserverdünnbare Stoffgemische. Geprüft wurde nach ASTM D 1384-70 im mit Wasser verdünnten (gebrauchsfähigen) Zustand, wobei eine gegenüber der ASTM-Norm leicht veränderte und erweiterte Werkstoffkombination (siehe Tabelle 1) eingesetzt wurde. Die im unteren Teil der Tabelle 1 wiedergegebenen Abtragsverluste zeigen die höhere Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindung und ihre ausgezeichnete Kombinationsfähigkeit mit anderen Inhibitoren, was an der ausgeglichenen Schutzwirkung gegenüber der gesamten Werkstoffkombination sichtbar wird. Der z. T. aufgeführte Zusatz an Natriumhydroxid dient zur Einstellung der gebrauchsfähigen Lösungen auf den bei Kühlerfrostschutzmitteln üblichen pH-Wert von ca. 8,0. Die Zahlen im Tabellenteil „Korrosionsverhalten“ geben die Abtragsverluste umgerechnet auf g/m² wieder.

Tabelle 1

Ergebnisse der Prüfung der Korrosionsschutzwirkung von Kühlerfrostschutzmitteln nach ASTM D 1384-70

Gew.-%	Rezeptur-Nr.						
	1	2	3	4	5	6	7
Ethylenglykol	95,4	98	95,7	95	95	95	95
Na-Adipinat	—	—	2,0	2,5	—	—	1,0
Na-Tetraboratdecahydrat	2,0	1,7	—	0,8	2,0	1,75	2,0
Ethylhexansäure	—	—	—	—	1,3	1,1	—
Na-Salz der Benzencarbonsäure	2,0	2,0	2,0	1,3	0,95	1,4	1,6
<i>p</i> -Nitroacetophenon	—	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Natriumnitrit	0,5	—	—	—	—	—	—
Natriumhydroxid	—	—	—	—	0,45	0,45	0,45
Na-Metasilikatpentahydrat	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Na-Merkaptobenzthiazol	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	—	—
Benztriazol	—	—	—	—	—	0,05	0,05
Korrosionsverhalten	Abtragsverluste						
Kupfer SF-CU	0,5	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2
Lot auf Ms, 33% Sn	1,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1
Messing Ms 63	0,7	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1
Stahl St 38	1,4	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2

Korrosionsverhalten	Abtragsverluste						
Grauguß GGI 25	1,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3
AlSi6Cu4	3,8	0,9	0,8	0,7	0,6	0,4	0,6
AlSi12	3,0	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2	0,3
AlMn	2,9	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5
AlZn1	2,6	0,5	0,5	0,3	0,3	0,2	0,4

Beispiel 2

Das Beispiel zeigt die Verwendung erfindungsgemäßer Verbindungen der allgemeinen Formel I als Inhibitoren der Korrosion in einem handelsüblichen Polyvinylacetat-Latex-Anstrichstoff der Bezeichnung „AaDL farblos“, der ohne diese Zusätze für die Beschichtung von Oberflächen aus Baustahl nicht vorgesehen ist. Der Anstrichstoff wurde mit den erfindungsgemäßen Zusätzen modifiziert und mittels Wasag-Lineal auf Prüftafeln aus Baustahl St 38u2, die vorher durch Tauchen in heißes Benzen entfettet worden waren, gleichmäßig aufgetragen. Die magnetinduktiv gemessene Schichtdicke der an der Luft bei Zimmertemperatur getrockneten Lackfilme betrug $d = (20 \pm 3) \mu\text{m}$. Im Vergleich dazu wurden Prüftafeln der gleichen Materialsorte und Vorbehandlung auf gleicher Weise mit dem unmodifizierten Anstrichstoff beschichtet.

Während bei den letzteren Prüftafeln bereits bei dem Trocknungsvorgang an der Luft erste sichtbare Korrosionserscheinungen insbesondere an den Kanten auftraten, waren an den erfindungsgemäß modifizierten Beschichtungen in der Trocknungsphase keinerlei Rostpunkte zu beobachten. Bei der anschließenden Auslagerung der Prüftafeln nach TGL 22862 auf einem Freibewitterungsstand nach TGL 18755 wurde eine turnusmäßige visuelle Inspektion durchgeführt und der Zustand der Prüftafeln nach einer internen Rostskala eingeschätzt. In der Tabelle 2 sind typische Ergebnisse zusammengestellt, wobei bedeutet:

- 0 – keine sichtbaren Rostpunkte;
- 1 – einzelne punktförmige Roststellen (zwei bis drei pro 10cm^2 inspizierter Fläche);
- 2 – vier bis zehn punktförmige Roststellen pro 10cm^2 inspizierter Fläche;
- 3 – elf bis zwanzig...
- 4 – einundzwanzig bis dreißig Roststellen oder erste Anzeichen für die flächenhafte Vergrößerung von mindestens 10 punktförmigen Roststellen;
- ...
- ...
- ...
- 9 – Metalloberfläche vollständig verrostet, Reste der organischen Beschichtung ohne Schutzfunktion.

Aus den dargestellten Ergebnissen wird deutlich, daß die PVAc-Anstrichstoffe in wäßriger Dispersion erst nach der Modifizierung mit einem erfindungsgemäßen Zusatzstoff zur Erzeugung von organischen Beschichtungen mit Korrosionsschutzwirkung auf Metalloberflächen befähigt werden, während sie unmodifiziert für die Belange des Korrosionsschutzes von Metallen ungeeignet sind.

Tabelle 2

Ergebnisse der Prüfung der Korrosionsschutzwirkung modifizierter wäßriger Dispersionsanstrichstoffe nach TGL 22 862 bzw. 18 755

Anstrichstoff	Rostgrad nach einer Auslagerungszeit in Tagen					
	0	1	2	5	10	20
PVAc-Latex ohne Zusatz	2	4	7	9	9	9
PVAc-Latex + 1 Gew.-% p-Nitrophenyl-2-aminopropandiol-1,3	0	0	0	1	2	4
PVAc-Latex + 3 Gew.-% p-Nitrophenyl-2- acetamidopropandiol-1,3	0	0	0	0	0	2
PVAc-Latex + 5 Gew.-% p-Nitrophenyl-2-acet- amidopropandiol-1,3	0	0	0	0	0	0

Die in der Tabelle 2 enthaltenen Ergebnisse sind Mittelwerte von jeweils 5 gleichartig beschichteten Prüftafeln.

Nach herkömmlicher Darstellungsweise ist das bei einer Freibewitterungsprüfung auf die Prüftafeln einwirkende korrosive Medium die mehr oder weniger verunreinigte, feuchte Luft, so daß bei oberflächlicher Betrachtung der Inhibitor im Beispiel 2 nicht dem korrosiven Medium zugesetzt wurde. Eine detaillierte Betrachtung zeigt jedoch, daß die feuchte Luft nicht direkt auf die Metalloberfläche der beschichteten Probetafeln einwirkt, sondern infolge von Diffusionsvorgängen den Feuchtigkeitsvorrat der Beschichtung fortlaufend ergänzt, so daß auch in diesem Falle die Beschichtung das feuchte, korrosive Medium ist.

Beispiel 3

Aus einem handelsüblichen Kühlschmierstoffkonzentrat auf Mineralöl-Tensid-Basis wurde mit synthetischem harten Wasser der Gesamthärte $3,58 \text{ mmol CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ je Liter nach DIN 51360, Teil 2 eine gebrauchsfertige, 3 Gew.-%ige wäßrige Emulsion zur Metallbearbeitung bereitet. Die Emulsion wurde zur Verbesserung ihrer Korrosionsschutzeigenschaften mit einer oder mehreren erfindungsgemäßen Zusatzstoffen modifiziert. Die Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften der verschiedenen Emulsionen erfolgte mittels des Späne-Filterpapier-Verfahrens nach DIN 51360, Teil 2. Die aus den Korrosionsabzeichnungen auf dem Rundfilter durch Sichtprüfung erhaltenen Korrosionsgrade sind für die verschiedenen wassergemischten Systeme in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Die dort angegebenen Ergebnisse wurden stets mehrfach reproduziert.

Tabelle 3

Korrosionsschutz modifizierter wäßriger Kühlschmierstoff-Emulsionen nach DIN 51360/2

Variante Nr.	Zusatzstoff	Gew.-% (bezogen auf Konzentrat)	Korrosions- grad n. DIN
1	ohne	—	4
2	p-Nitrophenyl-2-acetamido-propandiol-1,3	5	0...1
2	p-Nitrophenyl-2-amino-propandiol-1,3	0,2	0
	p-Nitrophenyl-2-acetamido-propandiol-1,3	4,5	
4	p-Nitrophenyl-2-dichlor-acetamidopropandiol-1,3	3	1
5	p-Nitrophenyl-2-acetamido-propandiol-1,3	2	0
	p-Nitrophenyl-1-hydroxy-2-dichloracetamidopropanol-3-schwefelsäurehalbester	2	
6	p-Nitrophenyl-2-acetamido-propandiol-1,3	2	0
	p-Nitrophenyl-2-dichloracetamidopropandiol-1,3	2	
7	p-Nitrophenyl-1-hydroxy-2-dichloracetamidopropanol-3-schwefelsäurehalbester	3	1
8	p-Nitrophenyl-2-acetamido-propandiol-1,3	2	0...1
	p-Nitrophenyl-2-dimethyl-aminopropandiol-1,3	2	

Beispiel 4

Das Beispiel zeigt die Wirksamkeit der bevorzugten Verbindung L-1(p-Nitrophenyl)-2-amino-propandiol-1,3, kurz als L-Base bezeichnet, im Vergleich zu Natriumnitrit und natriumnitrithaltigen Inhibitormischungen im pH-Bereich um den Neutralpunkt als Korrosionsinhibitor für die Werkstoffe St-38 u2, AlZn1 oder Zn99. Das korrosive Medium war entweder destilliertes Wasser (Versuchsreihe „A“ in Tabelle 4) oder synthetisches hartes Wasser, bestehend aus 148 mg Natriumsulfat, 165 mg Natriumchlorid, 135 mg Natriumbikarbonat und 275 mg Calciumchlorid in 1 Liter destilliertem Wasser (Bezeichnung „B“). Geprüft wurde im Dauertauchversuch über 5 Tage bei 30°C und ständiger Sättigung des Prüfmediums mit Luft nach TGL 18754/01, wobei die Probenvorbereitung und -nachbehandlung nach TGL 18752 erfolgten. Zur Verbesserung der Löslichkeit wurde die L-Base als carbonsaures Salz eingesetzt.

Tabelle 4

Inhibitorwirkung von L-1(p-Nitrophenyl)-2-amino-propandiol-(1,3) auf die Werkstoffe St-38 u2, AlZn1 und Zn99

Zusatz			Masseverlust (mg/cm ²)	pH-Wert vor	nach	Korrosionsbild
St-38 u2						
A.	ohne		16,9	5,7	5,2	starke Korrosion Rostbildung
A.	0,5 %	Natriumnitrit	1,2	6,3	6,4	schwarze Korrosions- produkte an den Kanten
A.	0,5 % 0,8 %	Natriumnitrit + Natriumbenzoat	0,2	6,8	6,8	kein Angriff sichtbar
A.	0,8 %	Natriumbenzoat	3,75	6,8	6,5	punktförmige Korrosion, Rostbildung a. d. Kanten
A.	1,1 % 1,2 %	L-Base + Benzensäure	0,1	6,5	6,5	keine Angriff sichtbar
A.	1,0 % 0,8 %	L-Base + Essigsäure	0,2	6,4	6,45	kein Angriff sichtbar
AlZn1						
A.	0,5 % 0,8 %	Natriumnitrit + Natriumbenzoat	0,1	6,8	6,8	kein Angriff sichtbar
A.	1,1 % 1,2 %	L-Base + Benzensäure	0,1	6,45	6,45	kein Angriff sichtbar
B.	ohne		3,5	7,7	8,2	Lochfraß, weiße Aus- scheidung
B.	1,1 % 1,2 %	L-Base + Benzensäure	0,2	6,45	6,45	kein Angriff sichtbar
Zn99						
B.	ohne		4,6	7,85	7,7	Lochfraß, Krusten- bildung a. d. Kanten
B.	1,0 % 0,8 %	L-Base + Essigsäure	0,1	6,45	6,45	kein Angriff sichtbar

Die jeweils letzten Beispiele aus den Prüfungen an St-38 u2 und Zn99 der Tabelle 4 zeigen, daß die preiswerte optisch aktive Verbindung L-1(p-Nitrophenyl)-2-aminopropandiol-(1,3) – als Acetat eingesetzt – auch ohne Kombination mit anderen Inhibitoren ausgezeichnete Schutzeigenschaften hat.

Beispiel 5

Das folgende Beispiel zeigt, daß die Wirksamkeit von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) an eine kritische Mindestkonzentration gebunden ist, die sowohl von der Art des zu schützenden Werkstoffes als auch von der Art der Verbindung abhängig ist. Verwendet wurde die Verbindung 1-(p-Nitrophenyl)-2-acetamido-propandiol-(1,3) in Kombination mit einer konstanten Menge Natriumbenzoat. Das Prüfmedium war destilliertes Wasser, die geprüften Werkstoffe St-38 u2, Zn99 und AlZn1, Prüfung und Probenvorbehandlung und -nachbehandlung wie im Beispiel 4 nach TGL.

Durch Ermittlung der Ruhepotentiale am Werkstoff St-38 u2, die nach einer Expositionszeit von 1 h registriert wurden, kann der Eintritt der Schutzwirkung auch meßtechnisch nachgewiesen werden. Werte von $U_R = -260$ mV oder mehr, gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE) weisen dabei den stabilen Passivzustand der Probenoberfläche aus.

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, liegt die kritische Mindestkonzentration für die geprüfte Verbindung und St-38 u2 bei $c_{krit} = 10^{-2}$ M. Andere Werkstoffe wie Zn99 und AlZn1 werden durch die Verbindung bereits bei niedrigeren Konzentrationen zuverlässig vor Korrosion geschützt.

Tabelle 5

Inhibitorwirkung von 1-(p-Nitrophenyl)-2-acetamido-propandiol-(1,3) auf die Werkstoffe St-38 u2, Zn99, AlZn1 (Kombination mit Natriumbenzoat). (Kurzbezeichnung der Verbindung: Nitro V)

Zusatz	Masseverlust (mg/cm ²)	pH-Wert vor	nach	Korrosionsbild
St-38 u2				
10 ⁻³ M Nitro V + 5 · 10 ⁻³ M Natriumbenzoat	5,25	6,2	6,7	Korrosion, sicht- barer Rost U _R = -480 mV SCE
10 ⁻² M Nitro V + 5 · 10 ⁻³ M Natriumbenzoat	0,25	5,8	5,85	keine Korrosion U _R = -250 mV SCE
5 · 10 ⁻² M Nitro V + 5 · 10 ⁻³ M Natriumbenzoat	0,1	5,3	5,3	keine Korrosion U _R = -170 mV SCE
Zn99, AlZn1				
10 ⁻³ M Nitro V 5 · 10 ⁻³ M Natriumbenzoat	0,1	6,2	6,2	keine Korrosion

Gleichartige Ergebnisse wie in Tabelle 5 wurden erhalten, wenn die Lösungen nicht – wie in TGL 18754/01 vorgeschrieben – mit Luft gespült wurden, sondern durch Verwendung offener Gefäße nur ständig mit Luft in Berührung waren. Für die praktische Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen bedeutet das, daß für ihre Wirksamkeit wie für die meisten bekannten Korrosionsinhibitoren im annähernd neutralen pH-Bereich zwar die Anwesenheit von Luftsauerstoff erforderlich ist, eine Sättigung des Mediums jedoch nicht vorliegen muß.

Beispiel 6

Im folgenden Beispiel werden weitere Prüfergebnisse von Inhibitormischungen unter Verwendung verschiedener erfindungsgemäßer Verbindungen der allgemeinen Formel (I) dargestellt, die an Werkstoffkombinationen erhalten wurden. Die Inhibitormischungen wurden in Ethylenglykol gelöst und solche Inhibitorlösungen sind, wie die im Beispiel 1 aufgeführten, wegen ihres Ethylenglykolgehaltes als Kühlerfrostschutzmittel für Kraftfahrzeuge und ganz allgemein als frostsichere antikorrosive Zusätze für Wärmeübertragungsmedien geeignet. Bei der Anwendung als Kühlerfrostschutzmittel werden sie in der Regel so mit Wasser verdünnt, daß ihr Anteil im gebrauchsfertigen Zustand 10 bis 50 Vol.-% beträgt. Bei einer 50 Vol.-%igen Lösung reicht der Gefrierschutz eines solchen Mittels (Beginn der Kristallisation) bis mindestens -33°C.

Wenn ein Gefrierschutz nicht erforderlich ist, können die gleichen Inhibitormischungen auch in anderen Lösungsmitteln, als Ethylenglykol gelöst werden oder als Feststoffmischung den korrosiven Medien zugesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Wasser, Wasser-Ethanol-Mischungen oder Propandiol-(1,2). Die Inhibitorlösungen oder Feststoffmischungen haben den Charakter von Konzentraten. Die für den gewünschten Korrosionsschutz erforderlichen Einsatzkonzentrationen können durch Umrechnung leicht ermittelt werden, wenn beachtet wird, daß sich die in Tabelle 6 angeführten Abtragsverluste ergeben, wenn die dort beschriebenen Lösungen auf Basis Ethylenglykol entsprechend der ASTM-Vorschrift im Volumenverhältnis 1 Teil Konzentrat zu 2 Teilen Wasser verdünnt geprüft werden.

Wenn die Herstellung eines Konzentrates nicht erforderlich oder wünschenswert ist, können die Inhibitoren der beschriebenen Gemische den korrosiven wäßrigen Medien auch einzeln zugefügt werden. Die in den angegebenen Rezepturen des Beispiels 6 aufgeführten Mengenverhältnisse der erfindungsgemäßen und bekannten Inhibitoren wurden zweckmäßig ausgewählt und sind vorteilhaft für die Erzielung eines ausgewogenen Schutzes der geprüften Kombination metallischer Werkstoffe, ohne daß damit eine Einschränkung hinsichtlich davon abweichender Mengenverhältnisse vorgenommen werden soll.

Mit oder ohne Gehalt an Ethylenglykol sind die im Beispiel 6 vorgeschlagenen erfindungsgemäßen Inhibitormischungen z. B. als antikorrosiver Zusatz zu Druckübertragungs- oder Prüfflüssigkeiten auf wäßriger Basis oder zu neutralen oder schwach alkalischen wäßrigen Reinigungsmitteln geeignet.

Die Prüfung wurde wiederum nach ASTM D 1384-70 durchgeführt, da andere Normen zur Prüfung metallischer Werkstoffkombinationen kaum bekannt sind. Abtragsverluste sind in g/m² angegeben. Für die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in Tabelle 6 folgende Abkürzungen verwendet:

1-(p-Nitrophenyl)-2-aminopropandiol-(1,3)	= Nitro I
α-Acetamido-β-hydroxy-p-nitropropiofenon	= Nitro II
p-Nitro-α-acetamido-acetophenon	= Nitro IV
1-(p-Nitrophenyl)-2-acetamidopropandiol-(1,3)	= Nitro V

Tabelle 6
Prüfung der Inhibitorwirkung von Inhibitormischungen auf Werkstoffkombinationen

Gew.-%	Rezeptur-Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ethylenglykol	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,4	95,4
Na-Tetraboratdecahydrat	1,5	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Na-Salz der Benzen-carbonsäure	2,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Ethylhexansäure	–	1,3	1,3	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Na-Hydroxid	–	0,5	0,45	0,4	0,35	0,35	0,45	0,35
Na-Nitrit	0,5	–	–	–	–	–	–	–
Na-Metasilikatpentahydrat	0,05	–	0,1	0,05	0,1	0,05	0,05	0,1
Zinkhexafluorosilikat-hexahydrat	–	0,05	–	0,05	–	0,05	–	–
Na-Merkaptobenzthiazol	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Nitrol	–	0,2	–	0,1	–	0,1	–	–
Nitro II	–	–	0,2	–	–	–	–	–
Nitro IV	–	–	–	–	0,2	0,1	–	–
Nitro V	–	–	–	–	–	–	0,2	0,2
Korrosionsverhalten	Abtragsverluste							
Kupfer SF-Cu	0,5	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,1	0,05
Lot auf Ms, 33 % Sn	1,2	0,05	0,05	0,1	0,02	0,05	0,05	0,02
Messing Ms 63	0,7	0,1	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	0,02
Stahl St-38	1,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Grauguß GGI 25	1,5	0,1	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
AlSi ₆ Cu ₄	3,8	0,6	1,4	0,6	0,5	0,3	0,3	0,2
AlSi ₁₂	3,0	0,4	1,2	0,6	0,4	0,2	0,3	0,2
AlMn	2,9	0,4	0,9	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1
AlZn ₁	2,6	0,3	0,7	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1