(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 015 442**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **24.03.82**

(51) Int. Cl.³: **C 23 F 11/10**

(21) Anmeldenummer: **80100845.9**

(22) Anmeldetag: **21.02.80**

(54) **Schaumarme Korrosionsinhibitoren mit antimikrobiellen Eigenschaften, die als wirksames Prinzip Borsäure-Alkanolamin-Umsetzungsprodukte enthalten.**

(30) Priorität: **03.03.79 DE 2908301**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.09.80 Patentblatt 80/19**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **24.03.82 Patentblatt 82/12**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A-0 002 780
DE-A-1 521 710
DE-A-2 007 229
FR-A-2 304 605
FR-A-2 403 396

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

(72) Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr., Otto-Dill-Strasse 23, D 6700 Ludwigshafen (DE)**
Erfinder: **Getto, Elmar, Tullastrasse 10, D-6800 Mannheim (DE)**
Erfinder: **Kindscher, Wolfgang, Dr., Raiffeisenstrasse 39, D-6701 Fussgoenheim (DE)**
Erfinder: **Hettche, Albert, Dr., Kleiststrasse 12, D-6711 Hessheim (DE)**

EP 0 015 442 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Schaumarme Korrosionsinhibitoren mit antimikrobiellen Eigenschaften, die als wirksames Prinzip Borsäure-Alkanolamin-Umsetzprodukte enthalten

Die Erfindung betrifft wasserlösliche, schaumarme Korrosionsinhibitoren für den schwach sauren bis alkalischen Bereich, die aus einer synergistisch wirkenden Mischung von an sich bekannten Korrosionsinhibitoren bestehen, von denen die eine Komponente durch mindestens ein Umsetzungsprodukt aus Orthoborsäure und Alkanolaminen dargestellt wird.

In technischen Reinigungs-, Druckübertragungs- und Kühlprozessen, die sich in Gegenwart von Wasser abspielen, besteht immer das Problem des Korrosionsschutzes, wenn korrosionsgefährdete Metalle, wie Eisen, Eisenlegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch diese Prozesse berührt werden.

Hierfür hat man bereits zahlreiche Korrosionsinhibitoren vorgeschlagen, von denen heute vielfach organische Verbindungen, wie Acylsarkoside, Amine oder Amide langkettiger Fettsäuren Verwendung finden (siehe auch «Seifen, Öle, Fette, Wachse» 103, Heft 6, Seiten 167–168 [1977]).

Bei diesen Zusätzen tritt aber als ein grosses Problem die starke Schaumbildung auf, und es müssen dann häufig Schaumdämpfer eingesetzt werden, die aber oft störend wirken, weil sie z.B. die Funktion der Prozesswässer verändern oder gar abschwächen können. Ausserdem bedingen sie, da es sich oft um kostspielige organische Substanzen handelt, eine Verteuerung der verschiedenen Prozesse, bei denen die Schaumdämpfer zum Einsatz kommen.

Ein zusätzliches Problem ist die Konservierung solcher wässriger Zubereitungen. Da die Inhaltsstoffe (Tenside u.a.) heutzutage i.a. biologisch abbaubar sind, sind sie häufig ein Nährboden für Bakterien oder Pilze, welche die Inhaltsstoffe schon vor deren Nutzung abbauen und dadurch die Zubereitungen unbrauchbar machen.

Es ist bekannt, dass Salze der Borsäure die Korrosion hemmen (Held, «Kühlwasser», 2. Aufl., 1977, Vulkanverlag Essen, Seiten 223 ff).

Des weiteren ist aus den DE-A 1 620 447 und DE-A 2 007 229 bekannt, dass Salze oder Kondensationsprodukte der Orthoborsäure mit Alkanolaminen als Rostschutzmittel Verwendung finden können und auch Schaumarmut, Wasserhärteunempfindlichkeit sowie fungistatische und bakteriostatische Wirkungen zeigen.

Der Nachteil dieser Stoffe besteht aber in der noch zu geringen Korrosionsschutzwirkung vor allem bei sehr hohen Härtegraden (Grubenwässer!) und höheren Chlorid- und Sulfatgehalten.

Störend wirkt auch die Klebrigkeit ihrer Antrocknungsrückstände.

Gegenstand eines älteren Vorschlags gemäss der EP-A 0 002 780 ist die Verwendung von bestimmten Alkanolaminsalzen von Maleinamidsäuren als schaumarme Korrosionsschutzmittel. Diese Verbindungen sind zwar relativ schaumarme Inhibitoren, wirken aber nicht genügend mikrobiostatisch oder mikrobiocid und nicht genügend antikorrosiv in harten Wässern.

Aus der DE-A 2 514 000 sind schliesslich Salze von bestimmten Amidosulfocarbonsäuren bekannt, die ebenfalls als Korrosionsschutzmittel Verwendung finden. Sie zeichnen sich durch gute Schaumarmut aus; ihre antimikrobielle Wirkung ist aber ebenfalls noch zu gering.

Das Ziel der Erfindung war die Auffindung solcher Korrosionsschutzmittel, die zumindest kolloidal wasserlöslich sind, guten Korrosionsschutz vom schwach sauren bis alkalischen Bereich bieten, schaumarm und möglichst unempfindlich gegen Wasserhärte, Chlorid- und Sulfationen sind und in den Anwendungskonzentrationen mikrobiocid oder mikrobiostatisch wirken.

Schliesslich sollten die Antrocknungsrückstände nicht klebrig sein.

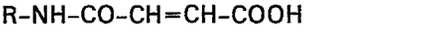
Dieses Ziel wurde nun überraschenderweise mit einer Kombination aus Borsäure-Alkanolamin-Umsetzungsprodukten mit maleinamidsauren Salzen und/oder amidosulfocarbonsauren Salzen, erreicht.

Es handelt sich um schaumarme mikrobiostatisch oder mikrobiocid wirkende Korrosionsinhibitoren für Eisen, Eisen enthaltende Metalle, Aluminium oder Aluminium enthaltende Metalle, bestehend aus

a) mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Orthoborsäure und mindestens einem Alkanolamin mit 2 oder 3 C-Atomen pro Alkanolgruppe im Molverhältnis 1:1 bis 1:4 und

b) mindestens einer weiteren Komponente, die aus

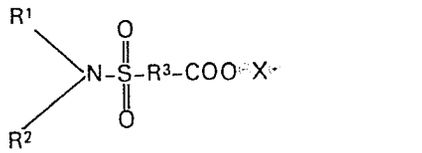
b_1) Mono-, Di- oder Trialkanolaminsalzen von Maleinamidsäuren der Formel I



R–NH–CO–CH=CH–COOH I,

in der R einen Isoalkylrest mit einer längsten Kette von 6 bis 8 C-Atomen und einer Gesamtkohlenstoffzahl von 8 bis 12 C-Atomen bedeutet,

b_2) einer Verbindung der Formel II,



II,

in der bedeuten:

R^1 = geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder olefinisch oder acetylenisch ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, oder im Falle, dass R^1 einen ungesättigten Rest bedeutet, 3 bis 18 C-Atomen, der ggf. Methoxy- oder Äthoxygruppen gebunden enthält, Cycloalkylrest mit 5 bis 12 Gliedern, Phenylrest, der durch Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen, Methoxy-, Äthoxy-

gruppen oder Halogenatome substituiert sein kann, oder Phenylalkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen pro Alkylgruppe,

R^2= Wasserstoff oder R^1

R^1+R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom ein Piperidin-, Piperazin-, Pyrrolidin-, Morpholinring

R^3 = Alkylengruppe mit 2 bis 5 C-Atomen

X^+ = Alkalimetall-, Ammoniumkation, Kation, das sich von Mono-, Di- und Trimethylamin, Mono-, Di- und Triäthylamin, Mono-, Di- und Triisopropylamin, Mono-, Di- und Triisobutylamin, 2-Methoxyäthylamin, 3-Methoxypropylamin, 2-Äthylhexylamin, Mono-, Di- und Triäthanolamin, 3-Aminopropanol, Cyclohexylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Morpholin, Pyridin, Chinolin, Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Pentaäthylenhexamin oder äthoxylierten oder propoxylierten primären Aminen ableitet, oder Proton,

oder aus einer Mischung aus b_1) und b_2) besteht, wobei a) und b) in einem Gewichtsverhältnis von 85:15 bis 15:85 stehen.

Es wurde festgestellt, dass die erfindungsgemässen Mischungen dieselbe Wirkung gegen Mikroorganismen zeigen, wie die Borsäurekondensationsprodukte allein, und dass die Korrosionsschutzwirkung der Mischungen vor allem in sehr harten und stark salzhaltigen Wässern bedeutend grösser ist als die Summe der Wirkungen der Einzelkomponenten.

So hat es sich, wie in den Beispielen dargestellt wird, gezeigt, dass z.B. 75prozentige wässrige Einstellungen der Mischungen eine meist bessere oder zumindest gleiche Korrossionsschutzwirkung erbringen als die jeweiligen 100prozentigen Einstellungen der Einzelkomponenten. Weiter haben wir festgestellt, dass die Mischungen in sehr harten und salzreichen Wässern einen besonders guten Korrosionsschutz bieten.

Die Komponente a) wird durch Umsetzungsprodukte der Orthoborsäure mit Alkanolaminen dargestellt. Unter Alkanolaminen im Sine der Erfindung werden Mono-, Di- oder Trialkanolamine mit 2 oder 3 C-Atomen pro Alkanolgruppe oder deren Mischungen verstanden.

Unter den einzelnen Alkanolaminen wählt man bevorzugt die Dialkanolamine aus.Technisch besonders wertvoll sind Mischungen, wie sie bei der Herstellung von Alkanolaminen durch Alkoxylierung von Ammoniak entstehen. Eine solche Mischung enthält als Hauptkomponente Dialkanolamin neben geringeren Anteilen an Mono- und Trialkanolamin.

Bevorzugte Einzelverbindungen sind Diäthanolamin und Diisopropanolamin und Gemische, die durch Äthoxylierung bzw. Propoxylierung von Ammoniak entstehen, und die grossenteils Diäthanolamin bzw. Diisopropanolamin enthalten.

Als Alkanolamine kommen ferner solche in Betracht, die am Stickstoffatom einfach durch Methyl-, Äthyl- oder n- oder Isopropylgruppen substituiert sind, z.B. Methyl-, Äthyl- oder Isopropyldiäthanol-(diisopropanol)-amin oder deren Gemische, die durch Alkoxylierung der entsprechenden primären Amine gewonnen werden können.

Die Umsetzung der Borsäure mit den (weiterhin der Einfachheit halber so genannten) Alkanolaminen wird definitionsgemäss je nach Anteil an Mono-, Di- oder Trialkanolamin im Molverhältnis H_3BO_3 : Alkanolamin = 1:1 bis 1:4 durchgeführt. Werden Mischungen verwendet, die als Hauptanteil Dialkanolamin enthalten, so wählt man bevorzugt Verhältnisse von ca. 2:3 (1:1,5).

Die Umsetzung wird beispielsweise in der Weise durchgeführt, dass man Borsäure und Alkanolamin in einem Reaktionsgefäss unter vermindertem Druck von 0,01 bis 0,1 bar und bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise von 60 bis 100°C, unter starker mechanischer Bewegung des Reaktionsgemisches aufeinander einwirken lässt, und das bei der Reaktion gebildete Wasser laufend destillativ entfernt. Je nach Molverhältnis werden dabei verschiedene Molmengen Wasser freigesetzt. Wird z.B. Dialkanolamin als Hauptanteil umgesetzt, werden bei einer Umsetzung im Molverhältnis H_3BO_3 : Alkanolamin = 2:3 ca. 5 bis 6 Molteile Wasser frei. Die Dauer der Umsetzung, die eine Kondensation darstellt, beträgt dann ca. 1,5 bis 3 Stunden.

Selbstverständlich kann man auch bei höheren Drücken, z.B. unter Normaldruck, arbeiten, jedoch gestaltet sich dann die Entfernung des Reaktionswassers schwieriger, und die Gefahr, dass die Reaktion infolge Hydrolyse durch das nicht schnell genug entfernte Wasser bei den erforderlichen wesentlich höheren Temperaturen rückwärts verläuft, wird grösser.

Die erhaltenen Kondensationsprodukte haben keine einheitliche Struktur; es wurden nieder- und höhermolekulare Anteile mit Esterstrukturen (B–O–C-Bindungen) und Amidstrukturen (B–N–C-Bindungen) festgestellt.

Schliesslich kan man auch einfache Salze der Orthoborsäure mit den Alkanolaminen einsetzen, die durch einfaches Zusammengeben der Einzelkomponenten in den obengenannten Verhältnissen entstehen.

Die Komponente b) der erfindungsgemässen Kombination wird einmal durch die definitionsgemässen Salze von Maleinamidsäuren mit Alkanolaminen dargestellt (b_1), die Gegenstand der Patentanmeldung EP-A 0 002 780 und dort detailliert beschrieben sind.

Es handelt sich um Salze von Mono-, Di- oder Tri-C_2- bis -C_3-alkanolaminen, vornehmlich des Triäthanolamins, Triisopropanolamins, Diäthanolamins und/oder Diisopropanolamins mit Maleinamidsäuren der im Patentanspruch genannten Formel I, in der R einen Isoalkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen bedeutet, und dessen längste Kette 6 bis 8 C-Atome besitzt. Bei den günstigsten Verbindungen bedeutet R einen Isooctyl- oder Isononylrest.

Bevorzugte Verbindungen sind Maleinamidsäuren, die sich von 2-Äthylhexylamin und Isononylamin (3,5,5-Trimethylhexylamin) herleiten.

Als Komponente b_1 kommen auch Gemische in Betracht, wie sie gemäss Patentanspruch 2 definiert sind, und die bis zu 90 Gew.-% an solchen

Maleinamidsäuren der Formel I enthalten, in der R einen n-Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen bedeutet. Mischungskomponenten sind z.B. n-Octyl-, n-Decyl- oder n-Dodecylmaleinamidsäure in Form ihrer Di- oder Trialkanolaminsalze gemäss obiger Definition.

Die ebenfalls mögliche Komponente b_2, wird durch Verbindungen oder Verbindungsgemische dargestellt, die der im Patentanspruch definierten Formel II gehorchen, und die in der DE-A 2 511 400 detailliert beschrieben sind.

Für den erfindungsgemässen Zweck als am besten geeignet haben sich z.B. Triäthanolaminsalze oder Natriumsalze von N-(2-Äthyl-n-hexyl)-3-amidosulfopropionsäure, N-(3-Phenyl-n-butyl)-3-amidosulfopropionsäure, N-(Phenyl-hexyl)-3-amidosulfopropionsäure, (Isomerengemisch), N-Benzyl-3-amidosulfopropionsäure, N-(2-Phenyl-äthyl)-3-amidosulfopropionsäure, N-(2-Methyl-n-butyl)-3-amidosulfopropionsäure, N-(2-Methyl-n-but-3-inyl)-3-amidosulfopropionsäure, N-Phenyl-3-amidosulfopropionsäure, N,N-(Di-2-äthyl-n-hexyl)-3-amidosulfopropionsäure, N,N-(Di-n-butyl)-3-amidosulfopropionsäure, oder deren Gemische.

Man erhält diese Verbindungen gemäss DE-A 2 511 400 in der Weise, dass man entsprechende primäre oder sekundäre Amine mit den entsprechenden Chlorsulfonylcarbonsäureestern zu den Amidoestern umsetzt und letztere in die Salze durch Verseifung überführt.

Erfindungsgemäss sind Mischungen aus den Komponenten a) und b), welch letztere die Salze der Maleinamidsäuren (b_1) oder die Salze der Amidosulfocarbonsäuren (b_2) oder Mischungen der beiden Verbindungstypen sein können.

Mischungen aus b_1 und b_2, wenn solche gewählt werden, können in beliebigen Verhältnissen gewählt werden, je nachdem Vertreter der einen oder anderen Substanzklasse gerade zur Verfügung stehen. Bevorzugt werden als Komponente b Vertreter der Gruppe b_1 gewählt oder Mischungen aus b_1 und b_2, in denen b_2 zu bis zu 25 Gew.-% anwesend ist.

Das Gewichtsverhältnis der Mischungskomponenten a) und b) kann in weiten Grenzen, erfindungsgemäss zwischen 15:85 und 85:15 schwanken.

Es hat sich gezeigt, dass bereits in diesen Grenzbereichen eine starke synergistische Wirkung auftritt. Ein Gehalt von 20 Gew.-% an Borsäure-Alkanolamin-Umsetzungsprodukt in der Mischung bewirkt z.B. bereits eine ausgezeichnete biozide oder biostatische Wirkung und ein Zusatz von nur 20% an einem Vertreter der Komponente b), wie 2-Äthylhexylmaleinamidsäure in Form des Triäthanolaminsalzes bewirkt einen Korrosionsschutz vor allem bei sehr harten und salzreichen Wässern, der weit höher liegt als der der Einzelkomponenten a).

Optimale Ergebnisse erhält man, wenn das Mischungsverhältnis a):b) wie 70:30 bis 30:70 beträgt. Die erfindungsgemässen Korrosionsinhibitoren können in allen wässrigen Systemen angewendet werden, die mit Eisen oder dessen Legierungen (Stähle), Aluminium oder dessen Legierungen 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 die besonders stark korrosiv wirken.

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemässen Inhibitoren schwanken je nach Anwendungsbereich und Art des wässrigen Mediums sowie der zu schützenden Metalle. Im allgemeinen setzt man – bezogen auf die wässrige Zubereitung – 0,01 bis 5 Gew.-% ein. Eine Unterschreitung dieser Grenze setzt die Schutzwirkung herab, eine Überschreitung bewirkt keine zusätzlichen Vorteile. Vorzugsweise soll die Konzentration 0,1 bis 3 Gew.-% betragen.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A) Herstellungsvorschriften

Komponente a)

Technisches Diäthanolamin, das geringere Anteile an Mono- und Triäthanolamin enthält, und Orthoborsäure wurden im Molverhältnis 3:2 gemischt und die Mischung unter einem Druck von 0,02 bar bei 85°C 3 bis 3,5 Stunden unter Rühren zur Reaktion gebracht. Innerhalb dieser Zeit wurden ca. 5 bis 6 Molteile Reaktionswasser aus dem System destillativ entfernt.

Das entstandene glasartig erstarrte Kondensationsprodukt war wasserlöslich und wurde ohne weitere Behandlung für die Untersuchungen verwendet.

Komponente b_1

Maleinsäureanhydrid wurde unter N_2-Atmosphäre bei 60 bis 70°C geschmolzen, 2-Äthylhexylamin im Molverhältnis 1:1 bei 60 bis 100°C zugesetzt und 0,5 bis 1 Stunde gerührt. Zur Neutralisation wurde die erhaltene Maleinamidsäure mit Diäthanolamin gemischt und solange gerührt, bis die Flüssigkeit klar war. Sie wurde direkt verwendet.

Komponente b_2

129 Teile 2-Äthyl-n-hexylamin, 101 Teile Triäthylamin und 500 Teile Methylenchlorid wurden bei 0°C unter Rühren 187 Teile 3-Chlorsulfonylpropionsäuremethylester tropfenweise zugesetzt. Nach weiterem 2stündigem Rühren bei 0°C wurde das Reaktionsgemisch mit 80 Teilen Wasser, 50 Teilen 2nHCl und 50 Teilen Wasser neutral gewaschen. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt destilliert. Ausbeute 212 Teile (76% d.Th.) N-(2-Alkylhexyl)-3-amidosulfopropionsäuremethylester.

204 Teile dieses Esters wurden mit 350 Teilen Wasser und 29,2 Teilen NaOH gemischt und 1 Stunde bei 80°C gerührt. Nach Eindampfen wurden 210 Teile (= 100% d.Th.) an Natrium-N(-2-Äthylhexyl)-3-amidosulfopropionat erhalten.

Mischungen aus a und b_1, a und b_2 und a und

b_1+b_2 hinterliessen auch im Grenzbereich keine klebrigen Rückstände.

B) Anwendungstechnische Prüfung

Geprüft wurden Mischungen verschiedener Zusammensetzung des vorstehend beschriebenen Borsäureumsetzungsprodukts bzw. -salzes, und des nach obiger Vorschrift erhaltenen Maleinamidsäuresalzes sowie Mischungen aus Borsäureumsetzungsprodukt und des vorstehend beschriebenen Amidosulfopropionats und jeweils 25 Gew.-% Wasser. Die Proben weisen demnach einen Wirkstoffgehalt von 75 Gew.-% auf.

Geprüft wurden ferner (jeweils 100prozentig)

Vergleich 1: Borsäure-Diäthanolaminsalz

Vergleich 2: Kondensationsprodukt aus Borsäure und Diäthanolamin 1:1

Vergleich 3: Kondensationsprodukt aus Borsäure und Diäthanolamin 2:3

Vergleich 4: Maleinamidsäuresalz gemäss obiger Vorschrift.

Vergleich 5: Amidosulfopropionat gemäss obiger Vorschrift.

Die pH-Werte der verdünnten Lösungen lagen bei 8,5 bis 9,2.

Die korrosionsschützende Wirkung wurde durch den sogenannten «Herbert»-Korrosionstest und den «Grauguss»-Filtertest bestimmt. Die Schaudämpfung wurde durch die «IG-Schlagmethode» in Anlehnung an DIN 53902 ermittelt.

Die Korrosionstest wurden wie folgt durchgeführt:

a) Herbert-Korrosionstest

Die Korrosionsschutzwirkung wird in an Wirksubstanz 1%iger wässriger Lösung und bei einer Wasserhärte von 10° d.H. an dem auf dem Metallverarbeitungssektor eingeführten Herberts-Test-System veranschaulicht. Dieses besteht aus einer standardisierten Grauguss-Platte und ebenfalls standardisierten Stahlspänen von 5 mm Länge, die von der Firma Alfred Herbert, Coventry/England geliefert werden. Die quadratische Platte mit den Abmessungen 100×100×5 mm wird vor der Prüfung mittels einer Bandschleifmaschine mit Korund-Schmirgelband der Körnung 120 sorgfältig abgeschliffen, mit Testbenzin und Äthanol gewaschen sowie mit einem reinen Tuch getrocknet. Dann werden die mit dem Prüfsystem gelieferten Stahlspäne, die unter standardisierten Bedingungen aus 0,40%igem Kohlenstoffstahl gewonnen werden, mittels eines geeigneten Metall- oder Plastiklöffels mit dem Fassungsvermögen eines normalen Teelöffels in vier Häufchen so auf die vorbereitete Gussstahlplatte gesetzt, dass sie voneinander und von den Rändern der Platte gleichen Abstand haben. Die Späne sollen in einfacher Schicht bei engstmöglicher Lage liegen.

Die auf ihr Korrosionsverhalten zu prüfenden Lösungen bzw. Emulsionen werden mittels einer Messpipette in solcher Menge auf die Späne-Häufchen gegeben, dass die die Gussstahlplatte erreichende Flüssigkeit gerade von den Spänen zusammengehalten wird. Nach einer Standzeit von 24 Stunden in einer Atmosphäre von 70% relativer Luftfeuchtigkeit werden die Späne von der Platte durch Kippen heruntergeschüttelt. Es hinterbleibt der deutlich sichtbare Umriss des angetrockneten wässrigen Mediums. An den Kontaktstellen der Späne mit der Platte haben sich je nach Korrosivität der Flüssigkeit Rostmarken kleinerer oder grösserer Ausdehnung ausgebildet, die auch zu einer geschlossenen Rostschicht zusammengewachsen sein können. Die Beurteilung kann durch visuelles Abschätzen in Flächenprozent Rostanteil geschehen.

b) Grauguss-Filtertest

Eine weitere Korrosionsprüfung besteht in der Grauguss-Filterprobe. Verwendet wird eine Petrischale von ca. 10 cm Innendurchmesser mit passender Deckelschale. In die Petrischale legt man ein Schwarzband-Rundfilter. Auf das Filter werden mit einem passenden Löffel 5 bis 10 g grobe Grauguss GG-20-Späne so verteilt, dass ein gleichmässiger Haufen in der Mitte entsteht, der ringsum ca. 1,5 cm vom Rand Abstand hat. Die Späne haben ca. 5 bis 8 mm Länge und müssen aus sauberem Grauguss-GG-20-Material ohne Verwendung von Bohröl oder sonstigen Kühlschmiermitteln gewonnen sein. Alle feinen Bestandteile müssen abgesiebt werden.

Von der auf Korrosivität zu prüfenden Lösung oder Emulsion werden jeweils 5 ml gleichmässig mit einer Messpipette auf die Späne gegeben. Der pH-Wert der Prüfflüssigkeit wird registriert, da er für die Beurteilung von wesentlicher Bedeutung ist. Er kann auf einen bestimmten Standardwert, z.B. 8,5 gestellt sein. Nach der Befeuchtung wird die Deckelschale aufgesetzt und 2 Stunden unter normalen Laborbedingungen bei 23 bis 25°C und ca. 70% relativer Luftfeuchtigkeit stehen gelassen. Danach wird der Deckel abgenommen und das Filter kurz umgekehrt und auf die Oberfläche von Leitungswasser gelegt, wodurch es von den Spänen befreit wird. Gleich darauf wird das so befreite Filterpapier mit einer Indikatorlösung folgender Zusammensetzung besprüht und dadurch durchtränkt:

1 g Kaliumhexacyanoferat (III)
30 g Kochsalz
1 l Wasser

Dann lässt man den Indikator 17 Sekunden lang an der Luft einwirken. Schliesslich wird sorgfältig in fliesendem Trinkwasser gespült und an mässig warmem Ort an der Luft getrocknet. Auf dem Filterpapier ergeben sich nach dieser Prozedur, je nach Korrosivität des Mediums, braungelbe, gelbe und/oder blaugrüne Flecken verschiedener Intensität, wobei die braungelbe oder gelbe Farbe ungünstiger zu bewerten ist. Ein einwandfreies Verhalten zeigt sich durch Fehlen jeglicher Braun- oder Gelbfärbung und allenfalls spurenweisem Vorhandensein von blaugrünen, blassen Flecken an. Die Filter sind völlig farbstabil und können deshalb zur Dokumentation dienen. Eine Bewertungsskala kann folgendermassen lauten:

sehr schlecht: (--)
intensive grosse überwiegend gelbbraune Flecken;

schlecht: (-)
intensive grosse Flecken mit etwa gleichem gelbbraunen und blaugrünen Anteil;

mittelmässig: (+-)
abgeblasste mittelgrobe Flecken mit etwa gleichem gelben und blaugrünen Anteil;

gut: (+)
stark abgeblasste, kleine (Stecknadelkopfgrosse) Flecken mit überwiegendem Anteil an blaugrün;

sehr gut: (++)
keinerlei Flecken oder höchstens sehr wenige, sehr kleine blassblaugrüne Flecken.

c) Schaumverhalten

Es wurde in Anlehnung an die DIN 53902 die Schlagmethode verwendet. Zur Prüfung genügte das einfache Prüfungsverfahren, bei dem der Stempel mit der Lochplatte per Hand 30 mal in 30 s gleichmässig auf- und abgeführt und dann vorsichtig herausgezogen wird (IG-Schlagmethode). Das Schaumvolumen wird an dem graduierten Schaumzylinder nach 1, 5 und 10 min in ml abgelesen. Von Wichtigkeit sind daneben Angaben über Temperatur, Konzentration und Wasserhärte.

Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle

Konzentration Gew.-% (Inhibitor-zubereitung)	Dest. Wasser Schaumverhalten DIN-Schlagmethode			Trinkwasser 10° d.H.				Trinkwasser 23° d.H.		Wasser künstliche Härte 20° d.H.	
	1,25%	1 min	5 min	10 min	0,5%	0,75%	1,0%	1,25%	2%	3%	2%	3%
Vergleich 1	10 ++	15	10	5	40 –	20 –	15 +–	15 +	15 +	10 +	50 –	50 –
Vergleich 2	5 +	5	5	0	20 –	15 +–	10 +–	10 +	15 +	10 +	30 +–	20 +–
Vergleich 3	0 +	0	0	0	20 +–	10 +	2 +	1 +bis++	10 +	2 +	20 –	10 +–
Vergleich 4	0 +	40	20	20	80 –	10 +–	1 +	0 +	10 +	5 +	5 +	5 +
Vergleich 5	5 +							5 +	10 +	5 +	10 +	5 +
Erfindungsgemässe Mischung												
Beispiel 1	0 ++	20	10	0	50 +–	25 +	0 ++	0 ++	0 ++	0 ++	0 ++	0 ++
Beispiel 2					40 –	25 +	0 ++	0 ++	0 ++	0 ++	0 ++	0 ++
Beispiel 3					40 +–	25 +	0 ++	0 ++	0 ++	0 ++	10 ++ bis+	
Beispiel 4	15 ++	20	10	0	60 –	25 +	20 +	10 ++	10 ++	5 ++		
Beispiel 5	15 ++	20	20	10	70 –	5 +	5 ++	0 ++	5 ++	0 ++	0 ++	
Beispiel 6					70 –	5 +–	5 ++	2 ++	5 ++	0 ++	5 ++	
Beispiel 7					50 –	1 –	1 +	1 ++	0 ++	0 ++	0 +	
Beispiel 8					0 –	1 –	2 +	2 +	0 ++	0 ++	5 ++ bis+	

Zeichenerklärung zur Tabelle:

Beispiel 1:	Beispiel 3:	Beispiel 5:	Beispiel 7:
32 Gew.-% Vergleich 3	60 Gew.-% Vergleich 3	15 Gew.-% Vergleich 3	60 Gew.-% Vergleich 4
43 Gew.-% Vergleich 4	15 Gew.-% Vergleich 4	60 Gew.-% Vergleich 5	15 Gew.-% Vergleich 1
25 Gew.-% Wasser	25 Gew.-% Wasser	25 Gew.-% Wasser	25 Gew.-% Wasser
Beispiel 2:	Beispiel 4:	Beispiel 6:	Beispiel 8:
15 Gew.-% Vergleich 3	32 Gew.-% Vergleich 3	60 Gew.-% Vergleich 3	15 Gew.-% Vergleich 4
60 Gew.-% Vergleich 4	43 Gew.-% Vergleich 5	15 Gew.-% Vergleich 5	60 Gew.-% Vergleich 1
25 Gew.-% Wasser	25 Gew.-% Wasser	25 Gew.-% Wasser	25 Gew.-% Wasser

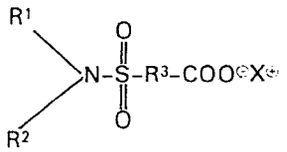
obere Zahl: Herbert-Test (Flächen-% Rost)
unteres Symbol: Graugusstest

Patentansprüche

1. Schaumarme mikrobiostatisch oder mikrobiocid wirkende Korrosionsinhibitoren für Eisen, Eisen enthaltende Metalle, Aluminium oder Aluminium enthaltende Metalle, bestehend aus
a) mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Orthoborsäure und mindestens einem Alkanolamin mit 2 oder 3 C-Atomen pro Alkanolgruppe im Molverhältnis 1:1 bis 1:4 und
b) mindestens einer weiteren Komponente, die aus
b_1) Mono-, Di- oder Trialkanolaminsalzen von Maleinamidsäuren der Formel I

R-NH-CO-CH=CH-COOH I,

in der R einen Isoalkylrest mit einer längsten Kette von 6 bis 8 C-Atomen und einer Gesamtkohlenstoffzahl von 8 bis 12 C-Atomen bedeutet,
b_2) einer Verbindung der Formel II,



II,

in der bedeuten:
R^1 = geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder olefinisch oder acetylenisch ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, oder im Falle, dass R^1 einen ungesättigten Rest bedeutet, 3 bis 18 C-Atomen, der ggf. Methoxy- oder Äthoxygruppen gebunden enthält, Cycloalkylrest mit 5 bis 12 Gliedern, Phenylrest, der durch Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen, Methoxy-, Äthoxygruppen oder Halogenatome substituiert sein kann, oder Phenylalkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen pro Alkylgruppe,
R^2 = Wasserstoff oder R^1
R^1+R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom ein Piperidin-, Piperazin-, Pyrrolidin-, Morpholinring
R^3 = Alkylengrupe mit 2 bis 5 C-Atomen
X^+ = Alkalimetall-, Ammoniumkation, Kation, das sich von Mono-, Di- und Trimethylamin, Mono-, Di- und Triäthylamin, Mono-, Di- und Triisopropylamin, Mono-, Di- und Triisobutylamin, 2-Methoxyäthylamin,3-Methoxypropylamin,2-Äthylhexylamin, Mono-, Di- und Triäthanolamin, 3-Aminopropanol, Cyclohexylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Morpholin, Pyridin, Chinolin, Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Pentaäthylenhexamin oder äthoxylierten oder propoxylierten primären Aminen ableitet, oder Proton,
oder aus einer Mischung aus b_1) und b_2) besteht, wobei a) und b) in einem Gewichtsverhältnis von 85:15 bis 15:85 stehen.

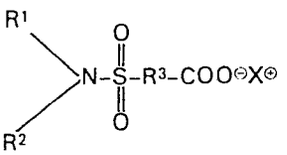
2. Korrosionsinhibitoren nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente b_1 Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 und zusätzlich weitere Verbindungen dieser Formel, in der R für einen n-Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen steht, wobei die weiteren Verbindungen in der Mischung zu bis zu 90 Gew.-% enthalten sind.

Claims

1. Low-foam microbiostatic or microbicidal corrosion inhibitors for iron, iron-containing metals, aluminium or aluminium-containing metals, consisting of
(a) at least one reaction product of orthoboric acid and at least one alkanolamine, containing 2 or 3 carbon atoms per alkanol group, in a molar ratio of 1:1 to 1:4, and
(b) at least one other component which consists of
(b_1) a mono-, di- or trialkanolamine salt of a maleamic acid of the formula I

R-NH-CO-CH=CH-COOH I,

where R is isoalkyl whose longest chain has 6 to 8 carbon atoms and which contains a total of 8 to 12 carbon atoms, or
(b_2) a compound of the formula II



II,

where R^1 is a linear or branched, saturated or olefinically or acetylenically unsaturated alkyl of 1 to 18 carbon atoms, or if R^1 is an unsaturated radical, it contains 3 to 18 carbon atoms, the alkyl optionally containing methoxy or ethoxy groups, or R^1 is cycloalkyl having 5 to 12 members, phenyl optionally substituted by alkyl of 1 to 3 carbon atoms, a methoxy or ethoxy group or halogen, or is phenylalkyl containing 1 to 5 carbon atoms per alkyl; R^2 is hydrogen or R^1; R^1 and R^2 together with the nitrogen atom form a piperidine, piperazine, pyrrolidine or morpholine ring; R^3 is alkylene of 2

to 5 carbon atoms; and X^+ is an alkali metal or ammonium cation, or a cation derived from mono-, di- and trimethylamine, mono-, di- and triethylamine, mono-, di- and triisopropylamine, mono-, di- and triisobutylamine, 2-methoxyethylamine, 3-methoxypropylamine, 2-ethylhexylamine, mono-, di- and triethanolamine, 3-aminopropanol, cyclohexylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, morpholine, pyridine, quinoline, ethylenediamine, diethylenetriamine, pentaethylenehexamine or an ethoxylated or propoxylated primary amine, or is a proton,
or consists of a mixture of (b_1) and (b_2), the weight ratio of (a) to (b) being 85:15 to 15:85.

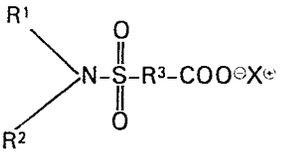
2. Corrosion inhibitors as claimed in claim 1, containing, as component (b_1), a compound of the formula I according to claim 1 and, in addition, a further compound of this formula where R is n-alkyl of 8 to 12 carbon atoms, the mixture containing up to 90% by weight of the further compound.

Revendications

1. Inhibiteurs de corrosion peu moussants à effet microbiostatique ou microbiocide pour fer, métaux ferreux, aluminium ou métaux contenant de l'aluminium, composés
a) d'au moins un produit de la réaction d'acide orthoborique avec au moins une alcanolamine à 2 ou 3 atomes de carbone par groupe alcanol, dans un rapport molaire de 1:1 à 1:4, et
b) d'au moins un autre composant formé
b_1) de sels de mono-, di- ou trialcanolamines et d'acides amides maléiques de formule I

R-NH-CO-CH=CH-COOH I,

dans laquelle R représente un reste isoalkyle dont la chaîne la plus longue comporte 6 à 8 atomes de carbone, le nombre total d'atomes de carbone s'élevant à 8–12,
b_2) d'un composé de formule II



II,

dans laquelle représentent:
R^1 un reste alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou à insaturation oléfinique ou acétylénique, en C_1 à C_{18} ou, dans le cas où R^1 représente un reste insaturé, en C_3 à C_{18}, contenant éventuellement des groupes méthoxy ou éthoxy en liaison chimique, un reste cycloalkyle à 5 à 12 chaînons, un reste phényle pouvant être substitué par des groupes alkyle en C_1 à C_3, groupes méthoxy, éthoxy ou atomes d'halogène, ou un reste phénylalkyle à 1–5 atomes de carbone par groupe alkyle,
R^2 hydrogène ou R^1,
R^1+R^2 ensemble avec l'atome d'azote un cycle pipéridine, pipérazine, pyrrolidine, morpholine,
R^3 un groupe alkylène en C_2 à C_5,
X^+ un cation de métal alcalin, un cation ammonium, un cation dérivant de mono-, di- et triméthylamine, mono-, di- et triéthylamine, mono-, di- et triisopropylamine, mono-, di- et triisobutylamine, 2-méthoxyéthylamine, 3-méthoxypropylamine, 2-éthylhexylamine, mono-, di- et triéthanolamine, 3-aminopropanol, cyclohexylamine, N-N-diméthylcyclohexylamine, morpholine, pyridine, quinoléine, éthylènediamine, diéthylènetriamine, pentaéthylènehexamine ou amines primaires éthoxylées ou propoxylées, ou un proton,
ou d'un mélange de b_1) et b_2), a) et b) se trouvant dans un rapport en poids de 85:15 à 15:85.

2. Inhibiteurs de corrosion selon la revendication 1, contenant, comme composant b_1, des composés de formule I selon la revendication 1 et, additionnellement, d'autres composés répondant à cette formule, dans laquelle R représente un reste n-alkyle en C_8 à C_{12}, les autres composés étant contenus dans le mélange en proportions allant jusqu'à 90% en poids.