

⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
30.04.86

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 F 11/04**

②① Anmeldenummer: **79103545.4**

②② Anmeldetag: **20.09.79**

⑤④ **Korrosionsinhibitoren für saure Lösungen.**

③① Priorität: **25.09.78 DE 2841641**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.04.80 Patentblatt 80/7

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.12.81 Patentblatt 81/52

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung
über den Einspruch:
30.04.86 Patentblatt 86/18

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 344 197
FR - A - 1 510 869
FR - A - 2 192 192
US - A - 2 913 420
US - A - 3 351 558
US - A - 3 630 790

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Seite 216, Nr. 50018n
Columbus, Ohio, USA Y. MATSUDA et al.: "Inhibiting
effect of alkylphosphonates with polyoxyethylene
groups on corrosion of iron acidic solution"

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑦③ Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf**
Aktien, Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

⑦② Erfinder: **Bragulla, Siegfried, Sandstrasse 67,**
D-4019 Monheim 2 (DE)
Erfinder: **Grosse Böwing, Walther, Dr., Melander**
Strasse 23, D-4047 Dormagen (DE)

EP 0 009 247 B2

Beschreibung

Korrosionsinhibitoren für saure Lösungen

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von bestimmten Alkylmonophosphonsäuren im Gemisch mit Tensiden als Korrosionsinhibitoren in sauren Lösungen für Metalle.

Als Korrosionsinhibitoren für Aluminium sind schon verschiedene Stoffe vorgeschlagen worden (siehe Aluminium-Handbuch, VEB Verlag Technik Berling, 1971, Seiten 157 und 158), die wie beispielsweise Wasserglas oder Oxidationsmittel wie Permanganate oder Chromate entweder nicht oder nicht genügend in sauren Lösungen wirksam sind. Auch sind bereits kolloidale Eiweissverbindungen und Fettsäuren vorgeschlagen worden, deren Hemmwerte unzureichend sind. Auch hat man als Korrosionsinhibitor schon Hexamethylentetramin verwendet, das aber dem Angriff von Schwefelsäuren und Phosphorsäuren nur geringfügig hemmt.

Aus dem DE-C-1621 465 ist es bereits bekannt, lösliche Polyphosphonsäuren mit 3 oder mehr Phosphonsäuregruppen im Molekül als Korrosionsinhibitor für Aluminium und Aluminiumlegierungen gegenüber sauren Lösungen, die Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthalten, zu verwenden. Diese bekannte Arbeitsweise, die zu guten Ergebnissen führt, ist jedoch nur für Aluminium und bestimmte Säuren anwendbar.

In der US-A-2 913 420 ist weiterhin die korrosionshemmende Wirkung von Chromat gegenüber Stahl in sauren, salzhaltigen, insbesondere Calciumchlorid enthaltenden Lösungen beschrieben. Dabei wird durch Zugabe von Tensiden die Wirkung erheblich verbessert.

Schliesslich ist es aus der US-A-3 630 790 bekannt, dass Alkylphosphonsäure, wie Octyl- und Nonylphosphonsäure als Korrosionsinhibitoren verwendet werden können. Ein Hinweis auf einen möglichen synergistischen Effekt von Alkylphosphonsäure mit Tensiden ist jedoch nirgends erwähnt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Korrosionsinhibitoren für saure Lösungen mit einer grösseren Anwendungsbreite zu ermitteln. Es wurde gefunden, dass man gute Ergebnisse erhält, wenn man Alkylmonophosphonsäuren mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen im Gemisch mit Tensiden als Korrosionsinhibitoren in sauren Lösungen verwendet. Das Mischungsverhältnis in Gew.% von Alkylmonophosphonsäure: Tensid kann dabei in erheblichem Umfang wie 2:1 bis 1:10 schwanken. Vorzugsweise wird jedoch ein Mischungsverhältnis von etwa 1:1 angewendet.

Die Konzentration der Alkylmonophosphonsäure, bezogen auf die Konzentration der zur Anwendung gelangenden Lösung, kann in dem Bereich von 0,001 bis 0,5 vorzugsweise 0,02 bis 0,2 g/l liegen. Diese Konzentration entspricht 1 bis 500 ppm, vorzugsweise 20 bis 100 ppm.

Die verwendeten Tenside können anionischen, kationischen oder nichtionogenen Charakter haben. Es können auch Gemische verschiedener Tenside Anwendung finden. Zweckmässigerweise werden jedoch insbesondere im Hinblick auf eine nicht erwünschte Schaumentwicklung nichtionogene Tenside wie insbesondere Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Fettamine oder Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen oder an Alkylphenole mit 6 bis 15 C-Atomen in der Alkylette eingesetzt.

Bei einer Verwendung der Alkylmonophosphonsäuren im Gemisch mit den genannten Tensiden wird eine gute Inhibierung von Aluminium und Aluminiumlegierungen, Chromnickelstahl, Normalstahl und Messing gegenüber Mineralsäuren erzielt. Auch Kupfer wird vor dem Angriff durch Salpetersäure geschützt. Die Säurekonzentration in den sauren Lösungen kann in dem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.% liegen. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren für saure Lösungen verwendet, deren Konzentration zwischen 0,5 und 10 Gew.% liegt.

Aus der US-A-3 351 558 sind schon Reinigungsmittelkompositionen bekannt, die zur Verhinderung der Korrosion durch Buildersubstanzen andere Alkylphosphonate, nämlich mit 12 bis 24 C-Atomen, neben Tensiden als Zusätze enthalten. Es handelt sich dabei um keine sauren Lösungen, so daß der Anmeldungsgegenstand hierdurch nicht berührt wird.

Beispiel 1

Es wurde der Angriff von verschiedenen im einzelnen gegenüber Aluminium in der nachstehenden Tabelle 1 angegebenen anorganischen Säuren überprüft. Die Konzentration der Säure betrug dabei jeweils 1 Gew.%. Die Lösung enthielt weiterhin 0,02% eines Anlagerungsproduktes von 10 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol. Die Arbeitstemperatur betrug 80°C. Die Konzentration der entsprechenden Phosphonsäure betrug 0,2 g/l. Es wurde jeweils der Hemmwert nach einer Einwirkungsdauer von 1 Stunde bestimmt.

Der Hemmwert errechnet sich wie folgt:

$$\frac{\text{Abtrag (Anfang)} - \text{Abtrag (Ende)}}{\text{Abtrag (Anfang)}} \times 100$$

Tabelle 1

Material: Aluminium 99,5

	Hemmwerth in %	
	Octylphosphonsäure	Decylphosphonsäure
Schwefelsäure	96	97
Phosphorsäure	98	95
Salpetersäure	97	97
Salzsäure	99	99
Amidosulfonsäure	100	100

Bei Verwendung von Hexylphosphonsäure sinkt der Hemmwert auf 32% ab. Die Verwendung von Tetradecylphosphonsäure führt ebenfalls zu schlechteren Ergebnissen.

Beispiel 2

Unter den Bedingungen — wie im Beispiel 1 angegeben — wurde der Angriff von Mineralsäuren auf Stahl überprüft, wobei wiederum Gemische von Octyl- bzw. Decylphosphonsäure mit nichtionogenem Tensid verwandt wurden. Das Mischungsverhältnis in Gewichtsprozent betrug etwa 1:1, die Konzentration an Alkylmonophosphonsäure und Tensid jeweils 0,02 Gew.-%.

Die gefundenen Hemmwerte sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Material: Stahl (ST 37)

	Hemmwert in %	
	Octylphosphonsäure	Decylphosphonsäure
Schwefelsäure	90	90
Phosphorsäure	97	97
Salpetersäure	75	75
Salzsäure	88	89
Amidosulfonsäure	91	89

Beispiel 3

Der Angriff von 1% Schwefelsäure auf Edelstahl (DIN 4301) wird durch ein Gemisch von 0,02% Octyl- bzw. Decylphosphonsäure mit 0,02% eines Tensides Trialkylbenzolsulfonat gehemmt. Der Hemmwert lag bei 80°C und einer Behandlungsdauer von 1 Std. bei 95 bzw. 98%. Verwendet man hingegen Hexylphosphonsäure in Kombination mit dem genannten Tensid als Inhibitor, so sinkt der Hemmwert auf etwa 70% herab.

Beispiel 4

In der nachstehenden Tabelle 3 sind die Hemmwerte angegeben, die bei den einzelnen Mineralsäuren gegenüber Messing unter den Bedingungen des Beispiels 1 erhalten wurden.

Tabelle 3

Material: Messing

	Hemmwert in %	
	Octylphosphonsäure	Decylphosphonsäure
Schwefelsäure	8	89
Phosphorsäure	92	92
Salpetersäure	99	99
Amidosulfonsäure	89	82

Beispiel 5

Die gute inhibierende Wirkung auch bei Säurekonzentrationen, wie sie bei der Beizung von Metallen üblicherweise angewandt werden, durch die Verwendung von Gemischen aus Octyl- bzw. Decylphosphonsäure und Tensiden geht aus der nachstehenden Tabelle 4 hervor. Im einzelnen wurden dabei 15 Gew.-%ige Salzsäure bzw. 10 Gew.-%ige Schwefelsäure verwendet. Die Temperatur betrug 20°C, die Behandlungsdauer betrug 1 Stunde.

Der Zusatz an Phosphonsäure betrug 0,1 g/l. Als Tensid wurde die gleiche Menge eines anlagerungsproduktes von 12 Mol Äthylenoxid an Dodecylphenol verwendet.

Tabelle 4

Material: Stahl (ST 37)

	Hemmwert in %	
	Octylphosphonsäure	Decylphosphonsäure
Schwefelsäure	92	95
Salzsäure	90	91

Beispiel 6

Aus der nachstehenden Tabelle 5 ist ersichtlich, dass auch bereits in äusserst geringen Konzentrationen eine deutlich inhibierende Wirkung erfolgt. Die nachstehend angegebenen Hemmwerte wurden erhalten mit einer sauren Lösung, die 1 Gew.-% Salpetersäure enthält. Die Behandlungsdauer betrug 1 Stunde bei 65°C. Die Tensidkonzentration in Gew.-% entsprach dem Zusatz an Phosphonsäure. Als Tensid wurde ein anlagerungsprodukt von 10 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol verwendet.

Tabelle 5

Material: Messing

ppm Octylphosphonsäure	Hemmwert in %
1	95,1
5	98,3
10	98,6
20	98,6
50	98,7
100	98,9
200	98,9

Beispiel 7

In der nachstehenden Tabelle 6 sind die Hemmwerte angegeben, die in 1%iger Phosphorsäure bei unterschiedlichen Tensidmengen (Anlagerungsprodukt von 10 Mol Äthylenoxid an Nonylphenol) gegenüber Aluminium erhalten wurden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 6
Material: Aluminium

Octylphosphon- säure in ppm	200	200	200	200
Tensid in ppm	100	500	1000	2000
Hemmwert in %	96	98	97	98

Patentansprüche

1. Verwendung von Alkylmonophosphonsäuren mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen im Gemisch mit Tensiden als Korrosionsinhibitoren gegenüber Metallen in sauren Lösungen.

2. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis Alkylmonophosphonsäure : Tensid 2:1 bis 1:10, vorzugsweise etwa 1:1 beträgt.

3. Verwendung gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Alkylmonophosphonsäure 0,001 bis 0,5, vorzugsweise 0,02 bis 0,2 g/l beträgt.

4. Verwendung gemäss Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet durch den Einsatz nichtionogener Tenside.

Claims

1. The use of alkyl monophosphonic acids containing from 8 to 10 carbon atoms in admixture

with surfactants as corrosion inhibitors against metals in acid solutions.

2. The use claimed in Claim 1, characterised in that the mixing ratio of alkyl monophosphonic acid to surfactant amounts to between 2:1 and 1:10 and preferably to about 1:1.

3. The use claimed in Claims 1 and 2, characterised in that the concentration of the alkyl monophosphonic acid amounts to between 0.001 and 0.5 g/l and preferably to between 0.02 and 0.2 g/l.

4. The use claimed in Claims 1 to 3, characterised by the use of nonionic surfactants.

Revendications

1. Utilisation d'acides alcoylmonophosphoniques ayant 8 à 10 atomes de carbone en mélange avec des tensioactifs en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans des solutions acides pour métaux.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport de mélange acide alcoylmonophosphonique : tensioactif s'élève à 2:1 à 1:10, de préférence à environ 1:1.

3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la concentration de l'acide alcoylmonophosphonique s'élève à 0,001—0,5, de préférence à 0,02—0,3 g/litre.

4. Utilisation selon les revendications 1 à 3, caractérisée par l'addition de tensioactifs non ionogènes.