

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 294 687 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.09.93**

51 Int. Cl.⁵: **C23F 11/16**

21 Anmeldenummer: **88108665.6**

22 Anmeldetag: **31.05.88**

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

54 **Verwendung von Salzen von Sulfonamidocarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen.**

30 Priorität: **06.06.87 DE 3719046**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.88 Patentblatt 88/50

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.09.93 Patentblatt 93/38

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 142 627 DE-C- 895 122
FR-A- 1 576 681 FR-A- 2 249 181
FR-A- 2 479 844 GB-A- 810 560

73 Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Fikentscher, Rolf, Dr.**
Von Stephan-Strasse 27
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Braun, Gerold, Dr.**
Limesstrasse 3

D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Tschang, Chung-Ji, Dr.**
Hinterbergstrasse 31

D-6702 Bad Duerkheim(DE)

Erfinder: **Vamvakaris, Christos, Dr.**
Riedweg 6

D-6701 Kallstadt(DE)

Erfinder: **Kohlhaupt, Reinhold, Dr.**
Bensheimer Ring 15 c

D-6710 Frankenthal(DE)

EP 0 294 687 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Sulfonamidocarbonsäuren in Form der Alkali- oder Alkanolaminsalze als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen.

5 In technischen Prozessen, beispielsweise Reinigungs-, Druckübertragungs- und Kühlprozessen, die sich in Gegenwart von Wasser abspielen, stellt sich immer das Problem des Korrosionsschutzes, wenn korrosionsgefährdete Metalle, wie Kupfer, Eisen, Aluminium oder deren Legierungen oder z.B. Weichlot, durch diese Prozesse betroffen werden. Für die Zwecke des Korrosionsschutzes wurden in letzter Zeit zahlreiche Inhibitoren vorgeschlagen, vor allem organische Verbindungen, wie Acylsarkoside, Amine, 10 Alkanolamine, Amide langkettiger Fettsäuren und auch bestimmte Sulfonamidocarbonsäuren [vgl. z.B. Seifen, Öle, Fette, Wachse, 130, Heft 6, 167 bis 168, 1979].

Weiterhin ist beispielsweise aus der DE-PS 12 98 672 bekannt, daß die Umsetzungsprodukte von aliphatischen ω -Aminosäuren mit mehr als 3 C-Atomen in der Carboxylseitenkette mit aromatischen Sulfonsäurechloriden, insbesondere in Form der Triethanolaminsalze, als Korrosionsschutzmittel verwendet 15 werden können.

Ebenso werden in der DE-A1-33 30 223 die Salze der Umsetzungsprodukte von Alkylbenzolsulfonsäurechloriden mit Glycin oder Methylglycin als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen beschrieben.

Die Eigenschaften der oben beschriebenen Sulfonamidocarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren sind nicht immer optimal. Häufig ist die eigentliche Korrosionsschutzwirkung zu niedrig, so daß relativ große 20 Mengen verwendet werden müssen. Teilweise ist die Schaumbildung zu hoch und die Wasserlöslichkeit und Wasserhärteempfindlichkeit, die von erheblicher Bedeutung sind, können unter Umständen zu wünschen übrig lassen. Auch die Toxizität der verwendeten Substanzen kann eine wesentliche Rolle spielen.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht insbesondere darin, Stoffe aufzuzeigen, die neben geringer Toxizität in wäßrigen Systemen neben einem guten Korrosionsschutz Schaumarmut und niedrige Wasser- 25 härteempfindlichkeit optimal gewährleisten.

Es wurde nun gefunden, daß man überraschenderweise zu ausgezeichneten Ergebnissen gelangt, wenn man als Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen eine Verbindung der Formel I



35 in der R^1 und R^2 einen Phenylrest, der ggfs. ein- oder zweifach durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen substituiert ist, bedeuten und für n 0, 1 oder 2 und für m 1 oder 2 stehen, in Form eines Alkali- oder eines Alkanolaminsalzes in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das wäßrige System, verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Verhinderung von Korrosion in wäßrigen Systemen, indem man dem wäßrigen System als Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I in Form eines 40 Alkali- oder Alkanolaminsalzes in der oben genannten Menge zusetzt.

Dabei können die Salze der Formel I auch in Form ihrer Mischungen verwendet werden.

Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, durch die die Phenylreste ein- oder zweifach substituiert sein können, sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl. Die höheren Alkylreste mit 3 bis 6 C-Atomen kommen insbesondere bei einer einfachen Substitution in Betracht.

45 Von den Verbindungen der Formel I sind solche hervorzuheben, bei denen für R^1 und R^2 Phenyl oder Tolyrest steht und n 0 und m 1 oder 2 bedeuten. Als Tolyreste kommen dabei bevorzugt der o- und p-Tolyrest in Betracht.

Für die erfindungsgemäß in wäßrigen Systemen zu verwendenden Verbindungen kommen als Alkalisalze die Natrium- und Kaliumsalze und als Alkanolammoniumsalze die Salze von Mono-, Di- oder Trihydroxyalkylaminen mit 2 bis 4 C-Atomen im Hydroxyalkylrest sowie Mono-(C₂-C₄)-hydroxyalkyl-mono- oder -dialkylamine mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und Di-(C₂-C₄)-hydroxyalkyl-mono-(C₁-C₄)-alkylamine in Betracht. 50

Bevorzugte Alkanolamine sind Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Trihydroxyisopropylamin sowie N-Methyldiethanolamin und Dimethyl-mono-ethanolamin. In der Praxis handelt es sich neben den 55 reinen Alkanolaminen auch um ihre Gemische, wie sie bei der technischen Herstellung anfallen.

Die Säuren der Formel I sind grundsätzlich aus der Literatur bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine Verwendung ihrer Alkanolaminsalze als Korrosionsschutzmittel geht keinesfalls aus der Literatur hervor.

Die Säuren der Formel I werden zweckmäßigerweise mit den o.g. Alkanolaminen im Molverhältnis 1:1 bis 1:4 in das entsprechende Salz überführt. Aus praktischen Gründen, um bei der Anwendung zweckmäßige pH-Bereiche von 8,0 bis 8,8 zu erhalten, werden meist überschüssige Mengen Alkanolamin verwendet.

Bei den im Stand der Technik beschriebenen Verbindungen weist das Sulfonamidstickstoffatom ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest, bevorzugt Methyl, als Substituenten auf. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I tragen entsprechend den Bedeutungen von R¹ und n einen aromatischen Rest oder aromatischen substituierten Alkylrest am Stickstoffatom. Durch die vorliegende Erfindung werden die durch aromatische Reste substituierte Sulfonamidocarbonsäuren erstmals technisch nutzbar gemacht. Da Korrosionsinhibierung und Schaumverhalten sehr sensible und nicht voraussagbare Eigenschaften sind, haben trotz relativ geringer struktureller Unterschiede die überlegenen Wirkungen nicht nahegelegen.

Die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren können in allen wäßrigen Systemen eingesetzt werden, die mit Eisen, dessen Legierungen (Stählen), Aluminium, dessen Legierungen, Zink oder Kupfer und deren Legierungen in Berührung kommen. Zu nennen sind z.B. Hydraulikflüssigkeiten, Kühlschmierstoffe, neutrale bis alkalische technische Reiniger, Kühlwasserzusätze, Kühlerschutzmittel oder auch 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 wäßrigen Systeme weisen einen zweckmäßigen pH-Bereich von 8,0 bis 8,8 auf.

Die Konzentrationen bei der praktischen Anwendung schwanken je nach Anwendungsbereich und Art des wäßrigen Mediums sowie der zu schützenden Metalle. Im allgemeinen setzt man - bezogen auf das wäßrige System - 0,1 bis 2 Gew.% ein. Eine Unterschreitung dieser Grenze setzt in der Regel die Schutzwirkung herab, eine Überschreitung bewirkt keine zusätzlichen Vorteile.

Im übrigen können bei der Herstellung der üblichen Formulierungen die üblichen Zusätze verwendet werden.

Die nun folgenden Beispiele (Tab 1) erläutern die Erfindung, ohne daß der Anmeldungsgegenstand hierauf beschränkt wäre.

Tabelle 1

Formel I mit					
Verbindung	n	m	R ¹	R ²	Base
A	0	1	Phenyl	Phenyl	TEA
B	2	1	Phenyl	Phenyl	TEA
C	0	1	o-Tolyl	Phenyl	TEA
D	0	1	Phenyl	Tolyl	TEA
E	0	2	Phenyl	Phenyl	TEA
F	1	2	Phenyl	Phenyl	TEA
G	N-Methyl-benzolsulfonamido-capronsäure (DP 12 98 672, Beispiel 5)				TEA

Die Bestimmung der Korrosionsschutzwirkung wird nach dem DIN Test 51360, Teil 2, vorgenommen. Die zu untersuchende Sulfonamidocarbonsäure wird mit einer solchen Menge Triethanolamin (TEA) gemischt, daß eine 1 gew.%ige wäßrige Lösung einen pH-Wert von 8,2 ± 0,1 aufweist.

Von dieser Mischung werden 2 und zum Vergleich 3 gew.%ige Lösungen mit einer bestimmten Wasserhärte gemäß der DIN-Vorschrift verwendet.

In Tabelle 2 werden die erhaltenen Ergebnisse, die einen Vergleich mit N-Methyl-benzolsulfonamidocapronsäure (handelsüblich) enthalten, angegeben.

Die Bewertungsskala lautet folgendermaßen:

- 4 = sehr starke Korrosion
- 3 = starke Korrosion
- 2 = mäßige Korrosion
- 1 = geringe Korrosion
- 0 = keine Korrosion

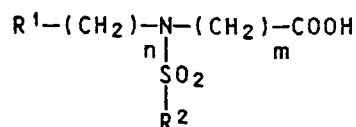
Tabelle 2

Verbindung	Korrosion 2 gew.%ige Lösung	Korrosion 3 gew.%ige Lösung	pH-Wert
A	0	0	8,2
B	0-1	0	8,3
C	0	0	8,3
D	0	0	8,2
E	0-1	0	8,2
F	0-1	0	8,4
G	2	0-1	8,3

Die Ergebnisse zeigen, daß bereits mit 2 gew.%igen Lösungen eine überlegene Korrosionsinhibierung gegenüber der im Handel befindlichen Verbindung erreicht wird.

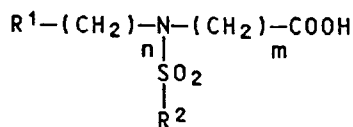
Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung der Formel I



in der R^1 und R^2 einen Phenylrest, der ggfs. ein- oder zweifach durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen substituiert ist, bedeuten und für n 0, 1 oder 2 und für m 1 oder 2 stehen, in Form eines Alkali- oder Alkanolaminsalzes als Korrosionsinhibitor in wäßrigen Systemen in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das wäßrige System.

2. Verwendung einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, in der für R^1 und R^2 Phenyl oder TolyI steht und n 0 und m 1 oder 2 bedeuten.
3. Verwendung einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder 2 als Korrosionsinhibitoren für Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer oder deren Legierungen in wäßrigen System mit pH-Werten Von 8,0 bis 8,8.
4. Verfahren zur Verhinderung von Korrosion in wäßrigen Systemen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem wäßrigen System als Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I



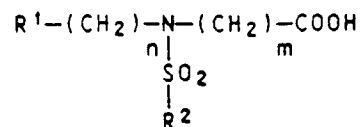
in der R^1 und R^2 einen Phenylrest, der ggfs. ein- oder zweifach durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen substituiert ist, bedeuten und für n 0, 1 oder 2 und für m 1 oder 2 stehen, in Form eines Alkali- oder Alkanolaminsalzes in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf das wäßrige System, zusetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man dem wäßrigen System eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, in der für R^1 und R^2 Phenyl oder TolyI steht und n 0 und m 1 oder 2 bedeuten, zusetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I als Korrosionsinhibitoren für Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer oder deren Legierungen dem wäßrigen System mit einem PH-Wert von 8,0 bis 8,8 zugesetzt wird.

Claims

1. The use of a compound of the formula I

5



10

where R¹ and R² are each phenyl which is unsubstituted or monosubstituted or disubstituted by alkyl of 1 to 6 carbon atoms, n is 0, 1 or 2 and m is 1 or 2, in the form of an alkali metal salt or an alkanolamine salt as a corrosion inhibitor in aqueous systems in an amount of from 0.1 to 2% by weight, based on the aqueous system.

15

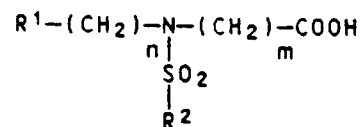
2. The use as claimed in claim 1 of a compound of the formula I in which R¹ and R² are each phenyl or tolyl, n is 0 and m is 1 or 2.

20

3. The use of a compound of the formula I as claimed in claim 1 or 2 as a corrosion inhibitor for iron, aluminum, zinc, copper or their alloys in aqueous systems having a pH of from 8.0 to 8.8.

4. A method for preventing corrosion in aqueous systems, which comprises adding a compound of the formula I

25



30

where R¹ and R² are each phenyl which is unsubstituted or monosubstituted or disubstituted by alkyl of 1 to 6 carbon atoms, n is 0, 1 or 2 and m is 1 or 2, in the form of an alkali metal salt or an alkanolamine salt to the aqueous system as a corrosion inhibitor in an amount of from 0.1 to 2% by weight, based on the aqueous system.

35

5. A method as claimed in claim 4, wherein there is added to the aqueous a compound of the formula I as defined in claim 1 in which R¹ and R² are each phenyl or tolyl, n is 0 and m is 1 or 2.

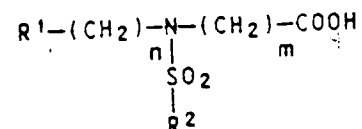
40

6. A method as claimed in claim 4 or 5, wherein the compound of the formula I is added to the aqueous system as a corrosion inhibitor for iron, aluminum, zinc, copper or their alloys at a pH of from 8.0 to 8.8.

45 Revendications

1. Utilisation d'un composé de la formule I

50



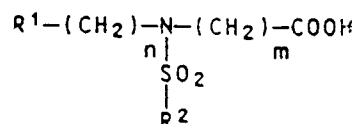
55

dans laquelle R¹ et R² représentent un radical phényle, qui est éventuellement substitué une ou deux fois par un radical alkyle qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone et n est égal à 0, 1 ou 2 et m est égal à 1 ou à 2, sous forme d'un sel de métal alcalin ou d'alcanolamine, à titre d'inhibiteur de corrosion dans des systèmes aqueux, en une proportion de 0,1 à 2% en poids, par rapport au système aqueux.

2. Utilisation d'un composé de la formule I selon la revendication 1, caractérisée en ce que R¹ et R² représentent des radicaux phényle ou tolyle et n est égal à 0 et m est égal à 1 ou à 2.

5 3. Utilisation d'un composé de la formule I suivant la revendication 1 ou 2, à titre d'inhibiteur de corrosion pour le fer, l'aluminium, le zinc, le cuivre ou leurs alliages, dans des systèmes aqueux avec des valeurs de pH de 8,0 à 8,8.

10 4. Procédé pour empêcher la corrosion dans des systèmes aqueux, caractérisé en ce que l'on ajoute au système aqueux, à titre d'inhibiteur de corrosion, un composé de la formule I



15

20 dans laquelle R¹ et R² représentent un radical phényle, qui est éventuellement substitué une ou deux fois par un radical alkyle qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone et n est égal à 0, 1 ou 2 et m est égal à 1 ou à 2, sous forme d'un sel de métal alcalin ou d'alcanolamine, à titre d'inhibiteur de corrosion dans des systèmes aqueux, en une proportion de 0,1 à 2% en poids, par. rapport au système aqueux.

25 5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'on ajoute au système aqueux un composé de la formule I selon la revendication 1, dans laquelle R¹ et R² représentent des radicaux phényle ou tolyle et n est égal à 0 et m est égal à 1 ou à 2.

30 6. Procédé suivant la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que l'on ajoute le composé de la formule I, à titre d'inhibiteur de corrosion pour le fer, l'aluminium, le zinc, le cuivre ou leurs alliages, au système aqueux avec une valeur de pH de 8,0 à 8,8.

35

40

45

50

55