



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

Veröffentlichungsnummer:

0 046 139
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

46 Veröffentlichungstag der Patentschrift:
18.07.84

51 Int. Cl.³: **C 23 F 11/14**

21 Anmeldenummer: 81810317.8

22 Anmeldetag: 07.08.81

54 Verwendung von Triazincarbonensäuren als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme.

39 Priorität: 13.08.80 GB 8026311

73 Patentinhaber: CIBA-GEIGY AG, Postfach,
CH-4002 Basel (CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.02.82 Patentblatt 82/7

72 Erfinder: Clark, David Ronald, Dr., 16 Ennerdale Drive,
Sale Cheshire (GB)

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.07.84 Patentblatt 84/29

24 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

56 Entgegenhaltungen:
FR - A - 2 390 440
US - A - 2 485 309
US - A - 3 165 515
US - A - 3 236 848

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).

BUNDESDRUCKEREI BERLIN

EP 0 046 139 B1

Beschreibung

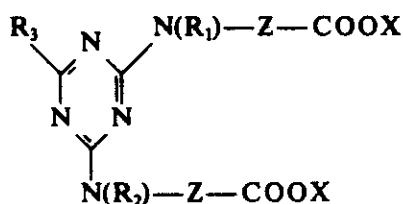
Die vorliegende Erfindung betrifft eine Methode zur Inhibierung der Korrosion von Eisen oder eisenhaltigen Metallen in Kontakt mit wäßrigen Systemen durch Zusatz von bestimmten Triazincarbonensäuren oder deren wasserlöslichen Salzen als Korrosionsinhibitor sowie die so erhaltenen antikorrosiven wäßrigen Systeme.

In neuerer Zeit ist viel technischer Aufwand geleistet worden, um die Probleme zu lösen, die mit der Korrosion von Metallen in Kontakt mit Wasserkreisläufen entstehen. Verschiedene korrosionsinhibierende Gemische wurden vorgeschlagen, beispielsweise die in der GB-A-1 374 270 beschriebenen Gemische von Polymaleinsäuren mit Zinksalzen oder die in der US-A- 3 133 028 beschriebenen Gemische von Thiocyanaten oder Thioharnstoffen mit Chromaten. Diese bekannten Gemische haben gewisse Nachteile. So belasten z. B. Schwermetalle wie Chrom oder Zink die Abwässer auf Grund ihrer Toxizität, und auf Grund der verschärften Umweltschutzbestimmungen hat man nach Alternativen gesucht. Andere, schwermetallfreie Korrosionsinhibitoren sind z. B. die in der GB-A-1 092 044 beschriebenen synergistischen Gemische von Aminophosphonsäuren mit Nitriten. Diese haben den Nachteil, daß im Laufe des Gebrauches das Nitrit zu Nitrat oxydiert wird, wodurch die Wirkung nachläßt und Algenwachstum gefördert wird. Außerdem kann Nitrit mit Aminen unter Bildung toxischer N-Nitrosoverbindungen reagieren.

Auch die Methylolmelamin-Kondensationsprodukte der US-A-2 485 309 und die ungesättigten Triazinderivate der US-A-3 165 515 genügen nicht vollends den hohen Anforderungen, welche heute an ein Korrosionsschutzmittel gestellt werden.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Triazincarbonensäuren und ihre wasserlöslichen Salze ausgezeichnete Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen sind, wie z. B. in Wasserkreisläufen, in wäßrigen Maschinenflüssigkeiten, Gefrierschutzflüssigkeiten, hydraulischen Flüssigkeiten oder wäßrigen Anstrichmitteln.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formel I



worin Z eine C₁—C₁₁-Alkylengruppe ist, X Wasserstoff, ein Alkalimetall, Mono-, Di- oder Triethanolammonium ist, R₁ und R₂ Wasserstoff oder Methyl sind und R₃ eine Gruppe —NR₄R₅ ist, worin R₄ —Z—COOX oder C₁—C₁₂-Alkyl und R₅ Wasserstoff oder C₁—C₁₂-Alkyl sind, als Korrosionsinhibitoren für wäßrige Systeme, die in Kontakt mit Eisen oder eisenhaltigen Metallen stehen.

Ist Z Alkyl mit 1—11 C-Atomen, so handelt es sich z. B. um Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,1-Dimethyl-1,2-ethylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen, 1,10-Decylen oder 1,11-Undecylen. Bevorzugt ist Z Alkyl mit 1—5 C-Atomen.

Wenn X ein Alkalimetall ist, so kann das Na, K oder Li sein.

Bevorzugt ist R₃ eine Gruppe —NR₄R₅, worin R₄ —Z—COOX oder C₁—C₈-Alkyl und R₅ H, CH₃ oder C₂H₅ sind.

Beispiele für spezifische Verbindungen der Formel I sind die folgenden:

- 2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin
- 2,4,6-Tris(carboxymethylamino)-1,3,5-triazin
- 2,4,6-Tris(3'-carboxypropylamino)-1,3,5-triazin
- 2,4,6-Tris(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin
- 2,4,6-Tris(4'-carboxybutylamino)-1,3,5-triazin
- 2,4,6-Tris(11'-carboxyundecylamino)-1,3,5-triazin
- 2,4,6-Tris(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin
- 2,4,6-Tris(carboxymethyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin
- 2,4,6-Tris(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-butylamino-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin

- 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-propylamino-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-dodecylamino-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(carboxymethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(2'-carboxyethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(2''-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(carboxymethylamino)-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(2''-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-(5''-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(5''-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin

5

10

Die Verbindungen der Formel I sind nicht neu. Solche Verbindungen und ihre Herstellung sind beispielsweise beschrieben in Zhurnal Analiticheskoi Khimii 15, 419—423 (1960), in der DE-OS 1 935 010, in der DE-OS 2 819 796, in der US-PS 3 697 520 und in J. Prakt. Chemie 23, 173—85 (1963). In keiner dieser Literaturstellen wird jedoch die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Korrosionsinhibitoren für Eisen in wässrigen Systemen beschrieben oder nahegelegt.

15

Die Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das wässrige System, verwendet.

20

Wie bereits vorhin erwähnt, kann es sich bei den wässrigen Systemen um Wasserkreisläufe handeln, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, es kann sich um wässrige Maschinenflüssigkeiten handeln, wie sie beispielsweise als Kühlfüssigkeiten beim Bohren, Mahlen, Fräsen, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen, Gewindeschneiden oder beim Walzen oder Ziehen von Metallen verwendet werden, es kann sich um Gefrierschutzmittel oder hydraulische Flüssigkeiten auf Glykol-Wasser-Basis handeln, und es kann sich um wässrige Anstrichstoffe handeln, wie z. B. Dispersionsfarben oder wässrige Pulverlacke.

25

Die Verbindungen der Formel I können in den wässrigen Systemen als alleiniger Zusatz verwendet werden oder in Kombination mit anderen Zusätzen. Beispiele für solche Co-Additive in Wasserkreisläufen sind bekannte Korrosionsinhibitoren wie Phosphonate, Phosphonocarbonsäuren oder Phosphinocarbonsäuren, N-Acylsarkosine, Imidazoline, Triethanolamin, Fettamine oder Polycarbonsäuren. Diese können Kupfer-Passivatoren sein, wie z. B. wasserlösliche Benzotriazole, Methylen-bis-benzotriazole oder 2-Mercaptobenzthiazole. Diese können Dispersionsmittel und Trägerstoffe sein, wie z. B. Poly(meth)acrylsäure und seine Salze, hydrolysiertes Polyacrylnitril, Polyacrylamid und dessen Copolymere, Ligninsulfonsäure und deren Salze, Stärke und Stärkederivate, Cellulose, Alkylphosphonsäuren, 1-Aminoalkyl-1,1-diphosphonsäuren und ihre Salze, Polymaleinsäuren und andere Polycarbonsäuren oder Alkaliphosphate.

30

35

Weitere Co-Additive können Fällungsmittel sein, wie z. B. Alkaliphosphate oder Alkalicarbonat, Sauerstoffabfänger, wie z. B. Alkalisulfate oder Hydrazin, Komplexierungsmittel, wie z. B. Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamin-tetraessigsäure und deren Salze, oder schaumverhütende Mittel, wie z. B. Distearylsebacinsäurediamid, Distearyladipinsäurediamid oder Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Kondensationsprodukte solcher Amide, sowie Fettalkohole und deren Ethylenoxid-Kondensationsprodukte.

40

Wässrige Systeme, die als Maschinenflüssigkeiten verwendet werden, können ein wasserverdünnbares Schneid- oder Schleiföl sein, wie beispielsweise

45

- wässrige Konzentrate eines oder mehrerer Korrosionsinhibitoren mit oder ohne einen Antiverschleißzusatz, die dann in einer Verdünnung von 1 : 50 bis 1 : 100 als Schleifflüssigkeit verwendet werden können,
- Polyglykole, die Biocide, Korrosionsinhibitoren und Antiverschleißmittel enthalten und die als Schneidflüssigkeit in einer Verdünnung von 1 : 20 bis 1 : 40 und als Schleifflüssigkeit in einer Verdünnung von 1 : 60 bis 1 : 80 verwendet werden können,
- halbsynthetische Schneidöle auf ähnlicher Basis wie b), jedoch zusätzlich 10—25% eines Öls enthaltend sowie genügend Emulgator, um die Flüssigkeit beim Verdünnen transparent zu halten,
- emulgierbare Mineralöl-Konzentrate, die außer dem Emulgator auch Korrosionsinhibitoren, Antiverschleißmittel, Biocide, Antischaummittel enthalten können und die üblicherweise im Verhältnis 1 : 20 bis 1 : 50 mit Wasser verdünnt werden zu einer opaken Emulsion,
- Produkte ähnlich d), jedoch weniger Öl und mehr Emulgator enthaltend, die bei einer Verdünnung von 1 : 50 bis 1 : 100 durchscheinende Emulsionen ergeben.

50

55

60

Auch für diese Maschinenflüssigkeiten sowie Gefrierschutzmittel oder Hydraulikflüssigkeiten können die Verbindungen der Formel I entweder allein oder in Kombination mit anderen Zusätzen verwendet werden. Darin können z. B. andere Korrosionsinhibitoren sein, wie

- organische Säuren, deren Salze und Ester, z. B. Benzoesäure, p-tert. Butylbenzoesäure, Dinatrium-

65

sebacat, Triethanolamin-laurat, Isononansäure, das Triethanolaminsalz von p-Toluolsulfonamido-capronsäure, Natrium-N-lauroylsarcosinat oder Nonylphenoxyessigsäure;

b) stickstoffhaltige Substanzen, wie z. B. Fettsäurealkanamide, Imidazoline, Oxazoline, Triazole oder anorganische Nitrite oder Nitrate;

5 c) phosphorhaltige Substanzen, beispielsweise Aminphosphate, Phosphonsäuren oder anorganische Phosphate, wie z. B. NaH_2PO_4 ;

d) schwefelhaltige Substanzen, beispielsweise Salze von Petroleumsulfonaten, oder heterocyclische Verbindungen wie Natrium-mercaptobenzthiazol.

10 Beispiele von Extremdruck-Antiverschleißzusätzen, die in funktionellen Flüssigkeiten enthalten sein können, sind Schwefel, Phosphor oder Halogen enthaltende Substanzen, z. B. sulfoniertes Sperröl, sulfurierte Fette, Tritolylphosphat, Chlorparaffine oder ethoxylierte Phosphatester.

Die folgenden Beispiele 1—15 illustrieren die Herstellung von Verbindungen der Formel I, während die Beispiele 16—38 ihre Verwendung in verschiedenen wäßrigen Systemen zeigen. Darin beziehen sich Teile und Prozentangaben auf Gewichtsteile. Die Temperaturen beziehen sich auf ° Celsius.

Beispiel 1

20 Herstellung von 2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin

In eine Suspension von 18,5 Teilen Cyanursäurechlorid in 150 Teilen Wasser von 0° wird ein Drittel einer Lösung von 49 Teilen 6-Aminohexansäure-Natrium in 70 Teilen Wasser innerhalb 1½ Std. zuge-
 25 tropft, wobei die Temperatur unter 5° gehalten wird. Dann wird der Rest der Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch erst 2 Std. bei Raumtemperatur, dann 3 Std. unter Rückfluß gerührt. Während dieser Zeit wird der pH-Wert durch Zugabe von 25%iger NaOH laufend auf 10 bis 11 gehalten.

Das Reaktionsgemisch wird auf 50° abgekühlt, filtriert, das Filtrat mit 1000 Teilen Wasser verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH von 4—4,5 angesäuert, wobei sich ein kristalliner Niederschlag bildet. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird der
 30 Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 35 Teile 2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin, entsprechend einer Ausbeute von 75%. Nach Umkristallisation aus wäßriger Essigsäure schmilzt die Substanz bei 177°C.

Analyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_6$)

35 ber.: C 53,85 H 7,69 N 17,95%;
 gef.: C 54,07 H 7,68 N 17,26%.

Analog dazu wurden die in Tabelle I angeführten Verbindungen der Beispiele 2—7 hergestellt.

40

Beispiel 8

Herstellung von 2-n-Octylamino-4,6-bis(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin

45 18,5 Teile Cyanursäurechlorid werden mit 200 Teilen Aceton behandelt und die opake Lösung in 300 Teile Eiswasser eingerührt. Zu dieser Suspension von frisch gefälltem Cyanurchlorid tropft man bei 0 bis 5° 28 Teile n-Octylamin innerhalb einer Stunde zu und hält dabei durch Zugabe von 25%iger NaOH den pH-Wert auf 5—6.

Dann gibt man eine Lösung von 42,4 Teilen Natriumsalz des β -Alanin in 60 Teilen Wasser zu und läßt
 50 die Reaktionsmischung durch 2stündiges Rühren auf Raumtemperatur kommen.

Dann erwärmt man langsam auf 95° unter ständigem Abdestillieren des Aceton und hält dabei den pH-Wert durch Zugabe von weiterer Natronlauge auf 10—11. Die Reaktion wird schließlich nach 6 Std. Erwärmen auf 95—100° bei pH 10—11 vervollständigt.

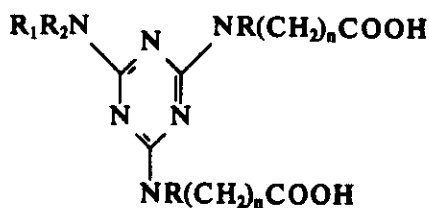
55 Nach Auskühlen auf 30° wird die Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH von 4—4,5 angesäuert, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 26,4 Teile 2-n-Octylamino-4,6-bis(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin, entsprechend einer Ausbeute von 69%. Nach Umkristallisation aus Wasser schmilzt die Substanz bei 138—140°.

60 Analyse ($\text{C}_{11}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_4$)

ber.: C 53,40 H 7,85 N 21,99%;
 gef.: C 52,91 H 7,97 N 21,65%.

65 In analoger Weise wurden die in Tabelle I aufgeführten Verbindungen der Beispiele 9—15 hergestellt.

Tabelle I
Hergestellte Verbindungen der Formel



Bei- spiel	R	R ₁	R ₂	n	Aus- beute (%)	Fp. (°C)	Analyse (%)	C	H	N	
2	H	(CH ₂) ₃ COOH	H	3	67	205,7	C ₁₅ H ₂₄ N ₆ O ₆ · H ₂ O ber. gef.	44,77 44,60	6,47 6,33	20,90 20,48	5
3	H	(CH ₂) ₂ COOH	H	2	73	> 230	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ O ₆ ber. gef.	42,11 42,24	5,26 5,27	24,56 24,24	10
4	H	CH ₂ COOH	H	1	92	> 230	C ₉ H ₁₂ N ₆ O ₆ ber. gef.	36,00 35,13	4,00 3,95	28,00 27,44	15
5	CH ₃	(CH ₂) ₅ COOH	CH ₃	5	45	109—11	C ₂₄ H ₄₂ N ₆ O ₆ ber. gef.	56,47 56,23	8,24 7,84	16,47 16,97	20
6	CH ₃	(CH ₂) ₃ COOH	CH ₃	3	61	146—7	C ₁₈ H ₃₀ N ₆ O ₆ ber. gef.	50,70 51,15	7,04 7,10	19,72 19,68	25
7	CH ₃	CH ₂ COOH	CH ₃	1	65	225—6	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ O ₆ ber. gef.	42,11 41,80	5,26 5,11	24,56 24,10	30
9	H	n-C ₈ H ₁₇	H	3	78	174—6	C ₁₉ H ₃₄ N ₆ O ₄ ber. gef.	55,59 55,46	8,35 8,51	20,48 20,54	35
10	H	n-C ₈ H ₁₇	H	5	69	119—21	C ₂₃ H ₄₂ N ₆ O ₄ ber. gef.	59,23 59,06	9,01 8,97	18,03 18,05	40
11	H	C ₂ H ₅	H	2	73	229—31	C ₁₁ H ₁₈ N ₆ O ₄ ber. gef.	44,30 43,63	6,04 6,01	28,18 27,66	45
12	H	C ₂ H ₅	CH ₃	2	73	208—10	C ₁₃ H ₂₂ N ₆ O ₄ ber. gef.	47,85 46,85	6,75 6,84	25,77 24,25	50
13	H	C ₂ H ₅	H	3	63	192—4	C ₁₃ H ₂₂ N ₆ O ₄ ber. gef.	47,85 46,72	6,75 7,09	25,77 25,39	55
14	H	C ₂ H ₅	H	5	79	150—2	C ₁₇ H ₃₀ N ₆ O ₄ ber. gef.	53,40 52,19	7,85 8,08	21,99 21,00	60
15	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	5	66	149—51	C ₁₉ H ₃₄ N ₆ O ₄ ber. gef.	55,61 54,61	8,29 7,70	20,49 19,84	65

Beispiele 16—30

Korrosionsschutzwirkung in belüftetem Wasser

Die korrosionsinhibierende Wirksamkeit der Verbindungen der Beispiele 1—15 wird in einem Test in Flaschen mit belüftetem Wasser gezeigt, wobei folgende Arten von Wasser verwendet werden:

- A) Künstlich korrosiv gemachtes Wasser von pH 7,5 und einer Härte von 30 ppm CaCO_3 ,
 B) angesäuertes Wasser von pH 6,5 und Härte von 200 ppm CaCO_3 ,
 C) mittels basischem Ionenaustauscher behandeltes Wasser von pH 7,5 und Härte 0.

Bleche aus kohlenstoffarmem Stahl von $5 \times 2,5 \times 0,1$ cm werden mit Bimsstein geschleut, für 1 Minute in verdünnte Salzsäure getaucht, mit Wasser gespült, getrocknet und gewogen.

Die einzelnen Korrosionsinhibitoren werden als Natriumsalz in den verschiedenen Wasserproben gelöst, wobei eine Konzentration von 100 ppm eingestellt wird. In jede dieser Lösungen, die in Flaschen gefüllt werden, wird ein Stahlblech gelegt, und die Flaschen werden auf 40°C thermostatisiert. Durch die Testlösungen wird Luft durchgeleitet in einer Menge von 500 ml/Minute. Das mit dem Luftstrom verdunstende Wasser wird ständig durch destilliertes Wasser ersetzt, so daß das Volumen gleich bleibt.

Nach 48 Std. wird das Stahlblech aus der Lösung genommen, mit Bimsstein geschleut, für 1 Minute in verdünnte Salzsäure, die 1% Hexamethylentetramin enthält, getaucht, dann mit Wasser gespült, getrocknet und durch Rückwägung der Gewichtsverlust der Bleche bestimmt. In jeder Testserie läuft eine Blindprobe ohne Korrosionsinhibitor mit. Der »Korrosionsgrad« ist der Gewichtsverlust in mg pro dm^2 der Probenoberfläche pro Tag.

Anschaulicher ist die Angabe des »prozentuellen Korrosionsschutzes« (% KS), der sich wie folgt berechnet:

$$\% \text{KS} = \frac{\text{Korrosionsgrad der Blindprobe} - \text{Korrosionsgrad der Probe}}{\text{Korrosionsgrad der Blindprobe}} \times 100.$$

Tabelle II

Beispiel	Korrosions- inhibitor aus Beispiel*)	% KS im Wasser		
		A	B	C
16	1	95	95	93
17	2	100	96	98
18	3	99	96	97
19	4	(40)	(23)	92
20	5	55	86	96
21	6	86	(28)	97
22	7	76	(30)	74
23	8	63	89	100
24	9	60	(15)	98
25	10	96	100	100
26	11	90	86	96
27	12	—	—	100
28	13	86	96	97
29	14	70	100	100
30	15	97	95	100

*) Die Verbindungen wurden mit NaOH neutralisiert.

Die Resultate zeigen, daß alle Verbindungen in den verschiedenen Wasserproben eine ausgezeichnete Korrosionsschutzwirkung haben.

Beispiele 31—33

5

Korrosionsschutzwirkung in einer laboratoriumsmäßigen Wärmeaustauscher-Modellvorrichtung

Die Vorrichtung stellt einen geschlossenen Wasserkreislauf dar, bestehend aus einem 20-l-Behälter, einem 1-l-Behälter, einer Pumpe, einem Durchflußmesser, einer Probenkammer, einem Wärmetauscher und einem Kühler.

10

Korrosives Gebrauchswasser wird im 20-l-Behälter mit 5 l/min Druckluft durch eine Sinterplatte begast und von dort in den 1-l-Behälter gepumpt. Von dort fließt das Wasser durch den Durchflußmesser in die gläserne Probenkammer, in der sich Metalbleche von 2,5 × 2,5 cm auf einer Halterung aus Acrylglas befinden.

15

Das Wasser fließt dann durch den Wärmeaustauscher, der aus einem Stahlrohr von 1,58 cm lichter Weite besteht. Das Rohr hat Enden aus Kupfer und ist umwickelt von einer 960-Watt-Heizspule. Nach dem Wärmeaustauscher fließt das Wasser durch den Kühler zurück in den 20-l-Behälter.

Im stationären Zustand kreist das Wasser mit 4,55 l/min durch die Vorrichtung. Dabei hat es im Wärmeaustauscher eine Geschwindigkeit von 0,46 m/sec und eine Reynoldszahl von 8500. Die Heizspule gibt dem Wärmeaustauscher eine Außentemperatur von 60°. Das Wasser verläßt den Wärmeaustauscher mit 45°. Der Kühler wird so betrieben, daß es das Wasser auf 40° herabkühlt, bevor es einen neuen Kreislauf beginnt.

20

Die Proben bestehen aus Blechen aus kohlenstoffarmem Stahl, Gußeisen, Kupfer, Messing und Aluminium. Sie werden vor dem Test mit Scheuerpulver gereinigt und dann in ein Säurebad getaucht, und zwar das Stahl-, Eisen-, Kupfer- und Messingblech für 1 Minute in 1 : 1 verdünnte konzentrierte Salzsäure von Raumtemperatur, die Aluminiumbleche für 5 Minuten in 5%ige Phosphorsäure mit 2% Chromsäure bei 75°. Anschließend werden die Bleche mit Wasser gespült, getrocknet und gewogen. Dann werden sie auf die Acrylglas-Halterung montiert, wobei darauf geachtet wird, daß sie sich weder gegenseitig noch mit Metallschrauben der Halterung berühren. Das Rohr des Wärmeaustauschers wird so wie die Stahlblech-Probe vorbehandelt und gewogen.

25

Dann wird die Vorrichtung zusammengebaut und durch Zirkulation von Salzsäure (1 : 1 verdünnt) gründlich gereinigt. Dann spült man mit frischem Leitungswasser etwa eine halbe Stunde und entleert die Vorrichtung. In einen der Behälter füllt man nun den Korrosionsinhibitor und füllt die Apparatur mit 22 l eines standardisierten Korrosionstest-Wassers.

35

Durch Einschalten der Pumpe und der Heizung wird der Kreislauf in Gang gebracht. Die Inhibitor-Konzentration und die Wassermenge in der Vorrichtung wird täglich kontrolliert. Nach 3 Tagen und nach weiteren 10 Tagen wird das Wärmeaustauschrohr ausgebaut und werden die Probenbleche entnommen, wie bei der Vorbehandlung gereinigt und zurückgewogen. In den ersten 3 Tagen des Testes werden 100 ppm Korrosionsinhibitor verwendet, im anschließenden 10-Tage-Test nur 25 ppm.

40

Tabelle III gibt die nach 13 Tagen erhaltenen Korrosionsgrade an, die sich aus dem gewogenen Gewichtsverlust ableiten.

Tabelle III

45

Beispiel	Verwendeter Korrosionsinhibitor	Verwendetes Wasser	Korrosionsgrad in mg/dm/Tag				Austauscherrohr
			Stahl	Al	Cu	Messing	
31	— KI-1*)	Manchester Wasser, pH 7,0	140,1	5,8	3,7	4,8	420,6
		Manchester Wasser, pH 7,0	2,5	2,7	0,9	2,0	39,8
32	— KI-1*)	über basischen Ionenaustauscher gereinigtes Wasser, pH 8,0	139,9	0,0	1,0	1,8	485,3
		über basischen Ionenaustauscher gereinigtes Wasser, pH 8,0	6,4	4,0	0,9	0,5	11,2
33	— KI-1*)	Macclesfield Wasser, pH 6,5	67,8	8,2	0,6	0,5	215,4
		Macclesfield Wasser, pH 6,5	19,9	0,0	1,1	0,9	38,5

55

60

KI-1 = Natriumsalz der Verbindung des Beispiels 1.

65

Korrosionsschutz in wäßrigen Schneidölen

Die Korrosionsinhibierung von wäßrigen Schneidölen gemäß vorliegender Erfindung wird nach der im folgenden geschilderten Methode getestet, die eine Modifikation der Testmethode 287 des Institute of Petroleum darstellt.

Eine 1%ige Lösung des Korrosionsinhibitors wird mit Triethanolamin auf einen pH von 9 neutralisiert. Diese Lösung wird weiter auf das 2-, 4-, 8- und 16fache Volumen verdünnt. Die Konzentration dieser Teillösungen an Inhibitor, berechnet auf die freie Triazincarbonsäure, beträgt also 0,5%, 0,25%, 0,12% und 0,06%.

Gußeisenspäne auf Filterpapier werden mit diesen Testlösungen übergossen und gemäß IP-Testmethode 287 die Anrostung des Papiers nach 2 Stunden visuell beurteilt. Dabei bedeuten:

- 0 — keine Rostflecken
- T — ≤ 5 keine Flecken
- M — $\leq 10\%$ der Fläche rostig
- S — $> 10\%$ der Fläche rostig.

Die Tests wurden A) mit normalem (hartem) Wasser und B) mit entionisiertem Wasser gemacht. Außerdem wurde die Empfindlichkeit gegen hartes Wasser getestet. Hierbei bedeutet 0 keine Trübung. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV aufgeführt.

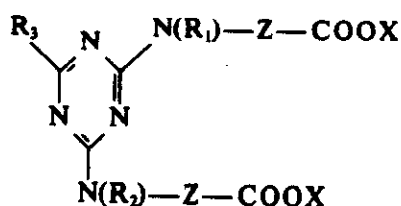
Tabelle IV

Beispiel	Verwendeter Inhibitor (Verbindung des Beispiels Nr. und Konzentration*)	Anrostung in A	B	Härteempfindlichkeit
34	1 — 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 T—M	0 0 T—M —	0
35	5 — 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 T	0 0 0 —	0
36	11 — 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 S	0 S — —	0
37	14 — 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 0	0 0—T S —	0
38	15 — 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 T T	0 0 M —	0

*) Berechnet auf freie Triazincarbonsäure

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel I



(I)

5

10

worin Z eine C₁—C₁₁-Alkylengruppe ist, X Wasserstoff, ein Alkalimetall, Mono-, Di- oder Triethanolammonium ist, R₁ und R₂ Wasserstoff oder Methyl sind und R₃ eine Gruppe —NR₄R₅ ist, worin R₄ —Z—COOX oder C₁—C₁₂-Alkyl und R₅ Wasserstoff oder C₁—C₁₂-Alkyl sind als Korrosionsinhibitoren für wäßrige Systeme, die in Kontakt mit Eisen oder eisenhaltigen Metallen stehen.

15

2. Verwendung gemäß Anspruch 2, worin Z eine C₁—C₅-Alkylengruppe, R₄ —Z—COOX oder C₁—C₈-Alkyl und R₅ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

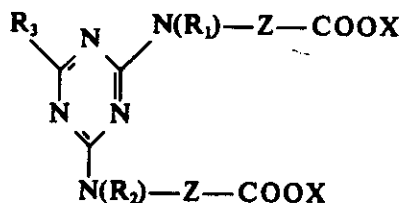
3. Wäßriges System, das außer dem Korrosionsinhibitor der im Anspruch 1 angegebenen Formel I noch einen anderen Korrosionsinhibitor enthält.

20

Claims

1. Use of compounds of the formula I

25



(I)

30

wherein Z is a C₁—C₁₁-alkylene group, X is hydrogen, an alkali metal, mono-, di- or triethanolammonium, R₁ and R₂ are hydrogen or methyl, and R₃ is a group —NR₄R₅, in which R₄ is —Z—CCOOX or C₁—C₁₂-alkyl, and R₅ is hydrogen or C₁—C₁₂-alkyl, as corrosion inhibitors for aqueous systems which are in contact with iron or ferrous metals.

35

2. Use according to claim 2, wherein Z is a C₁—C₅-alkylene group, R₄ is —Z—COOX or C₁—C₈-alkyl, and R₅ is hydrogen, methyl or ethyl.

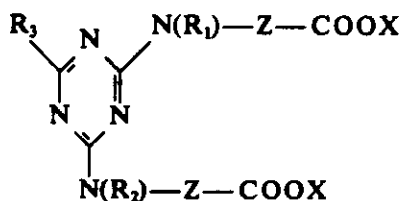
40

3. Aqueous system which contains, besides the corrosion inhibitor of the formula I given in claim 1, a further corrosion inhibitor.

Revendications

45

1. Application de composés répondant à la formule I:



(I)

50

dans laquelle Z représente un radical alkylène en C₁—C₁₁, X représente l'hydrogène, un métal alcalin ou un radical mono-, di- ou triethanolammonium, R₁ et R₂ représentent chacun l'hydrogène ou un radical méthyle et R₃ représente un radical —NR₄R₅ dans lequel R₄ désigne un radical —Z—COOX ou un alkyle en C₁—C₁₂ et R₅ désigne l'hydrogène ou un alkyle en C₁—C₁₂, comme inhibiteurs de corrosion pour des systèmes aqueux qui entrent en contact avec du fer ou des métaux contenant du fer.

55

2. Application selon la revendication 2 caractérisée en ce que Z représente un radical alkylène en C₁—C₅, R₄ représente un radical —Z—COOX ou un alkyle en C₁—C₈, et R₅ représente l'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle.

60

3. Système aqueux qui, en plus d'un inhibiteur de corrosion de formule I selon la revendication 1, contient un autre inhibiteur de corrosion.

65

(11) 0046139 (21) 81810317.8 (86) (87)
(45) 18.07.84 (43) 17.02.82 (22/86) 07.08.81 (87) 00.00.00
(86) DE (87) DE (84) DE FR GB IT

(51) C23F11/14

(30) 13.08.80/ GB 8026311

(54)
Verwendung von Triazincarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme
Use of triazine-carboxylic acids as corrosion inhibitors for aqueous systems
Utilisation d'acides triazinecarboxyliques comme inhibiteurs de corrosion pour systèmes aqueux

(72) Clark, David Ronald, Dr.

(73) CIBA-GEIGY AG
Postfach
CH-4002 Basel/CH

(74)

Hauptanmeldung/parent application/demande d'origine :

frühere Anmeldung/earlier application/demande initiale :

Zeichen/ref/ref : 3-13009/+

Address for service given overleaf/above.

PATENT DEPARTMENT

Central Research

Ciba-Geigy Plastics and Additives Company
Tenax Road
Trafford Park
Manchester M17 1WT

CIBA-GEIGY

Telephone: 061-872 2323

Telex: 666177

Our ref TS/SMC

Your ref

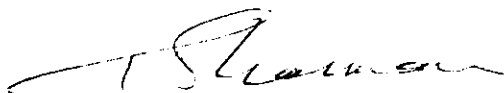
The Comptroller General,
The Patent Office,
25, Southampton Buildings,
LONDON, WC2A 1AY.

10th January 1984

Dear Sir,

I enclose a form of Request for Entry of Address
for Service, in respect of an accepted European application.

Yours faithfully,
CIBA-GEIGY PLC



T. SHARMAN
Patent Department Manager

46139

PATENTS ACT 1977

Request for entry of address for service

(a) I/We CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basle / Switzerland

hereby request that the following address for service
in the United Kingdom be entered on the register of
patents in respect of my/our European Patent

(UK) No. 0 046 139

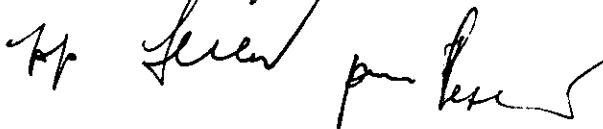
c/o CIBA-GEIGY Plastics and Additives Company
Patents Department
Tenax Road
Trafford Park
Manchester M17 1WT

Dated this 5th day of January

1984

(b) Signed:

CIBA-GEIGY AG



Notes:

- (a) state name and address of proprietor of patent.
- (b) to be signed by or on behalf of proprietor.

GREAT BRITAIN) IN THE MATTER OF an Application
ENGLAND) for a Hong Kong Registration
LONDON) Patent

I, WOLFGANG GERSON BARB, B.Sc., Ph.D., F.P.R.I., F.I.L.,
do hereby certify:

THAT I am a Technical Translator, known as such to the
undersigned Notary Public, and reside at "Spring Wood",
Hedgerley Lane, Gerrards Cross, Buckinghamshire,
England;

THAT I have a competent knowledge of the German and
English languages;

AND THAT the attached document is a true and correct
translation of the European Patent in the name of
CIBA-GEIGY AG

granted under No. 0,046,139

Signed by WOLFGANG GERSON BARB)

this 2nd day of April)

1987)

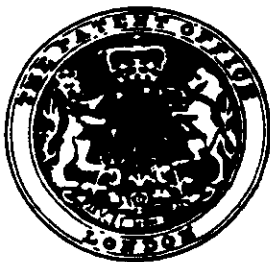
WOLFGANG GERSON BARB

I hereby certify the authenticity of the above signa-
ture of WOLFGANG GERSON BARB whose identity I attest.

London, the 2nd day of April 1987

Michael Smith

NOTARY PUBLIC OF LONDON ENGLAND



THE PATENT OFFICE
STATE HOUSE
66-71 HIGH HOLBORN
LONDON WC1R 4TP

I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 62(3) of the Patents and Designs Act 1907, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the specification of the granted European Patent identified therein together with a true copy of the entries made to date in the Register of Patents in respect of the Patent which is in force in the United Kingdom.

I also certify that subject to the payment of the prescribed renewal fees, the patent will remain in force for a period of twenty years from the date of the filing of the application shown therein.

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or the inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered.

Please turn over

COC(EP)

In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p.l.c., plc, P.L.C. or PLC.

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules.

Witness my hand this

8th day of DECEMBER

1986

A.W. Russell

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

①⑨ European Patent Office
European Patent Office
European Patent Office

①① Publication No.: 0,046,139
B1

⑫

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

④⑤ Date of publication of the
patent specification:
18.07.84

⑤① Int. Cl.³: C 23 F 11/14

②① Application No.: 81810317.8

②② Date of application: 07.08.81

⑤④ Use of triazinecarboxylic acids as corrosion inhibitors for aqueous systems.

③⑩ Priority: 13.08.80 GB 8026311

⑦③ Patent proprietor: CIBA-GEIGY AG,
P.O.Box, CH-4002 Basel (CH)

④③ Date of publication of the
application:
17.02.82 Patent Journal 82/7

④⑤ Publication of the note that
the patent has been granted:
18.07.84 Patent Journal 84/29

⑦② Inventor: Dr. Ronald David Clark,
16 Ennerdale Drive, Sale, Cheshire (GB)

⑧④ Designated convention countries:
DE FR GB IT

⑤⑥ Citations:
FR-A-2 390 440
US-A-2 485 309
US-A-3 165 515
US-A-3 236 846

Note: Anyone is entitled to lodge an opposition to the granted European patent at the European Patent Office, within nine months of publication of the note, in the European Patent Journal, that the European patent has been granted. The opposition must be filed in writing and must give grounds. It will only be regarded as lodged when the opposition fee has been paid (Article 99 (1) of the European Patent Convention).

Description

The present invention relates to a method for inhibiting the corrosion of iron or iron-containing metals in contact with aqueous systems by adding certain triazinecarboxylic acids or their water-soluble salts as corrosion inhibitors and also the anticorrosive aqueous systems so obtained.

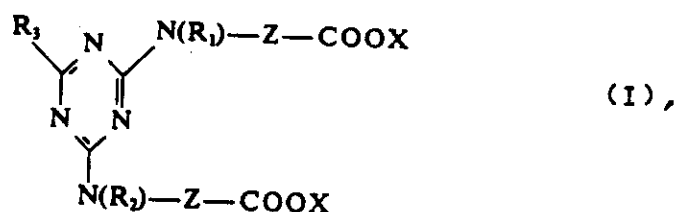
Recently much technical effort has been expended on solving problems which arise in connection with the corrosion of metals in contact with water circulation systems. Various corrosion-inhibiting mixtures have been proposed, for example the mixture of polymaleic acids with zinc salts described in GB-A-1,374,270 or the mixtures of thiocyanates or thioureas with chromates described in US-A-3,133,028. The said known mixtures have certain disadvantages. For example, heavy metals such as chromium or zinc pollute the waste waters because of their toxicity, and because of the more stringent environmental regulations, a search has been made for alternatives. Other corrosion inhibitors, which are free of heavy metals, are, for example, the synergistic mixtures of aminophosphonic acids with nitrites described in GB-A-1,092,044. These have the disadvantage that in the course of use the nitrite is oxidized to nitrate, as a result of which the effect diminishes and algae growth is promoted. In addition, nitrite can react with amines to form toxic N-nitroso compounds.

The methylolmelamine condensation products of US-A-2,485,309 and the unsaturated triazine derivatives of US-A-3,165,515 also do not completely meet the high requirements which are currently imposed on a corrosion preventative.

It has now been found that certain triazine-carboxylic acids and their water-soluble salts are excellent corrosion inhibitors in aqueous systems such as, for example, in water circulation systems, in aqueous

machining fluids, antifreezes, hydraulic liquids or aqueous coating compounds.

The present invention relates to the use of compounds of the formula I



in which Z is a C₁-C₁₁-alkylene group, X is hydrogen, an alkali metal, mono-, di- or triethanolammonium, R₁ and R₂ are hydrogen or methyl and R₃ is an -NR₄R₅ group in which R₄ is -Z-COOX or C₁-C₁₂-alkyl and R₅ is hydrogen or C₁-C₁₂-alkyl, as corrosion inhibitors for aqueous systems which are in contact with iron or iron-containing metals.

If Z is alkylene containing 1-11 C atoms, then it is e.g. methylene, 1,2-ethylene, 1,2-propylene, 1,3-propylene, 1,4-butylene, 1,1-dimethyl-1,2-ethylene, 1,5-pentylene, 1,6-hexylene, 1,8-octylene, 1,10-decylene or 1,11-undecylene. Preferably Z is alkylene containing 1-5 C atoms.

If X is an alkali metal, it may be Na, K or Li.

Preferably R₃ is an -NR₄R₅ group wherein R₄ is -Z-COOX or C₁-C₈-alkyl and R₅ is H, CH₃ or C₂H₅.

Examples of specific compounds of formula I are the following:

2,4,6-tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine
 2,4,6-tris(carboxymethylamino)-1,3,5-triazine
 2,4,6-tris(3'-carboxypropylamino)-1,3,5-triazine
 2,4,6-tris(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazine
 2,4,6-tris(4'-carboxybutylamino)-1,3,5-triazine
 2,4,6-tris(11'-carboxyundecylamino)-1,3,5-triazine
 2,4,6-tris(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-1,3,5-triazine
 2,4,6-tris(carboxymethyl-N-methylamino)-1,3,5-triazine
 2,4,6-tris(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-1,3,5-triazine
 2,4-bis(5'-carboxypentylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(5'-carboxypentylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(5'-carboxypentylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(2'-carboxyethylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(2'-carboxyethylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(2'-carboxyethylamino)-6-butylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(2'-carboxyethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(3'-carboxypropylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-propylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(carboxymethylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(carboxymethylamino)-6-dodecylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(carboxymethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(2'-carboxyethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazine

2,4-bis(5'-carboxypentylamino)-6-(2"-carboxyethylamino)-1,3,5-triazine

2,4-bis(5'-carboxypentylamino)-6-(carboxymethylamino)-1,3,5-triazine

2,4-bis(3'-carboxypropylamino)-6-(2"-carboxyethylamino)-1,3,5-triazine

2,4-bis(2'-carboxyethylamino)-6-(5"-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine

2,4-bis(3'-carboxypropylamino)-6-(5"-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine

The compounds of formula I are not new. Such compounds and their preparation are described, for example, in Zhurnal Analiticheskoi Khimii 15, 419-423

(1960), in German Offenlegungsschrift 1,935,010, in German Offenlegungsschrift 2,819,796, in U.S. Patent Specification 3,697,520 and in J. Prakt. Chemie 23, 173-85 (1963). In none of these literature references, however, is the use of the compounds of formula I as corrosion inhibitors for iron in aqueous systems described or suggested.

The compounds of formula I are preferably used in a quantity of 0.001 to 5% by weight, referred to the aqueous system.

As already mentioned, the aqueous systems may be water circulation systems, for example cooling water circulation systems, they may be aqueous machining fluids as are used, for example, as cooling liquids in drilling, pulverizing, milling, turning, cutting, sawing, grinding, threading, or in rolling or drawing metals, they may be antifreezes or hydraulic liquids on a glycol-water base, and they may be aqueous coating substances such as e.g. emulsion paints or aqueous powder coatings.

The compounds of formula I can be used in the aqueous systems as the only additive or in combination with other additives. Examples of such co-additives in water circulation systems are known corrosion inhibitors such as phosphonates, phosphonocarboxylic acids or phosphinocarboxylic acids, N-acylsarcosines, imidazolines, triethanolamine, fatty amines or polycarboxylic acids. These may be copper passivators such as e.g. water-soluble benzotriazoles, methylene-bis(benzotriazoles) or 2-mercaptobenzothiazoles. These may be dispersing agents and carrier substances such as e.g. poly(meth)acrylic acid and its salts, hydrolysed polyacrylonitrile, polyacrylamide and its copolymers, lignosulfonic acid and its salts, starch and starch derivatives, cellulose, alkylphosphonic acids, 1-aminoalkyl-1,1-diphosphonic acids and their salts, polymaleic acids and other polycarboxylic acids or alkali phosphates.

Further co-additives may be precipitation agents such as e.g. alkali phosphates or alkali carbonates, oxygen scavengers such as e.g. alkali sulfates or hydra-

zine, complexing agents such as e.g. nitrilotriacetic acid or ethylenediaminetetraacetic acid and its salts or antifoaming agents such as e.g. distearylsebacic acid diamide, distearyl adipic (sic) acid diamide or ethylene oxide or propylene oxide condensation products of such amides, and also fatty alcohols and their ethylene oxide condensation products.

Aqueous systems which are used as machining fluids may be a cutting or grinding oil which can be diluted with water such as, for example,

- a) aqueous concentrates of one or more corrosion inhibitors with or without an antiwear additive which may then be used in a dilution of 1:50 to 1:100 as a grinding fluid,
- b) polyglycols which contain biocides, corrosion inhibitors and antiwear agents and which may be used as a cutting fluid in a dilution of 1:20 to 1:40 and as a grinding fluid in a dilution of 1:60 to 1:80,
- c) semisynthetic cutting oils with a base similar to b), but additionally containing 10-25% of an oil as well as sufficient emulsifier to keep the liquid transparent on diluting,
- d) emulsifiable mineral-oil concentrates which, in addition to the emulsifier, may also contain corrosion inhibitors, antiwear agents, biocides, and antifoaming agents, and which are usually diluted in the ratio of 1:20 to 1:50 with water to form an opaque emulsion,
- e) products similar to d), but containing less oil and more emulsifier, which yield translucent emulsions at a dilution of 1:50 to 1:100.

The compounds of formula I can be used either alone or in combination with other additives also for said machining fluids as well as antifreezes or hydraulic fluids. These may contain e.g. other corrosion inhibitors such as

- a) organic acids or salts and esters thereof, e.g. benzoic acid, p-tert-butylbenzoic acid, disodium sebacate, triethanolamine laurate, isononanoic acid,

the triethanolamine salt of p-toluenesulfonamido-caproic acid, sodium N-lauroylsarcosinate or nonyl-phenoxyacetic acid;

- b) nitrogen-containing substances such as e.g. fatty-acid alkanolamides, imidazolines, oxazolines, triazoles or inorganic nitrites or nitrates;
- c) phosphorus-containing substances, for example amine phosphates, phosphonic acids or inorganic phosphates such as e.g. NaH_2PO_4 ;
- d) sulfur-containing substances such as salts of petroleum sulfonates, or heterocyclic compounds such as sodium mercaptobenzothiazole.

Examples of extreme pressure antiwear additives, which may be contained in functional fluids, are substances containing sulfur, phosphorus or halogen, e.g. sulfonated sperm oil, sulfurated fats, tritolyl phosphate, chlorinated paraffins or ethoxylated phosphate esters.

The following Examples 1 - 15 illustrate the preparation of compounds of formula I, while the Examples 16 - 38 show their use in various aqueous systems. In these parts and percentages refer to parts by weight. The temperatures refer to ° Celsius.

Example 1

Preparation of 2,4,6-tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine

One third of a solution of 49 parts of sodium 6-aminohexanoate in 70 parts of water is added dropwise within 1 1/2 h to a suspension of 18.5 parts of cyanuric chloride in 150 parts of water at 0°, the temperature being kept below 5°. The remainder of the solution is then added and the reaction mixture is stirred first for 2 h at room temperature, then for 3 h under reflux. During this time, the pH value is kept continuously at 10 to 11 by adding 25% NaOH.

The reaction mixture is cooled to 50° and filtered, the filtrate is diluted with 1,000 parts of water and acidified to a pH of 4-4.5 with concentrated hydrochloric acid, a crystalline precipitate forming. After the reaction mixture has cooled to room temperature, the

precipitate is filtered off, washed with cold water and dried in vacuo. 35 parts of 2,4,6-tris(5'-carboxypentyl-amino)-1,3,5-triazine, corresponding to a yield of 75%, are obtained. After recrystallization from aqueous acetic acid, the substance melts at 177°C.

Analysis ($C_{21}H_{36}N_6O_6$)

calc.: C 53.85 H 7.69 N 17.95%;

found: C 54.07 H 7.68 N 17.26%.

The compounds of Examples 2-7 listed in Table I were prepared in an analogous manner to this.

Example 8

Preparation of 2-n-octylamino-4,6-bis(2'-carboxyethyl-amino)-1,3,5-triazine

18.5 parts of cyanuric chloride are treated with 200 parts of acetone and the opaque solution stirred into 300 parts of ice-water. 28 parts of n-octylamine are added dropwise at 0 to 5° within one hour to this suspension of freshly precipitated cyanuric chloride and in this process the pH value is held at 5-6 by adding 25% NaOH.

A solution of 42.4 parts of the sodium salt of β -alanine in 60 parts of water is then added and the reaction mixture is brought to room temperature by stirring for 2 hours.

Slow heating to 95°C is then carried out with the acetone being continuously distilled off and in this process the pH value is kept at 10-11 by adding further sodium hydroxide solution. The reaction is finally completed after heating for 6 h at 95 - 100° at pH 10 - 11.

After cooling to 30°, the solution is acidified with concentrated hydrochloric acid to a pH of 4-4.5, a white precipitate depositing. The latter is filtered off, washed with water and dried in vacuo. 26.4 parts of 2-n-octylamino-4,6-bis(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazine, corresponding to a yield of 69%, are obtained. After recrystallization from water, the substance melts at 138-140°.

Analysis ($C_{11}H_{50}N_6O_4$)

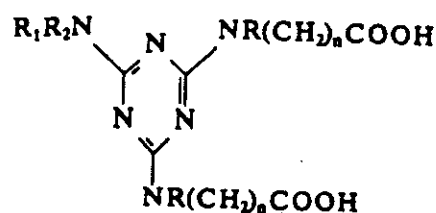
calc.: C 53.40 H 7.85 N 21.99%;

found: C 52.91 H 7.97 N 21.65%.

The compounds of Examples 9-15 listed in Table I were prepared in an analogous manner.

Table I

Prepared compounds of the formula



Ex-ample	R	R ₁	R ₂	n	Yield (%)	m.p. (°C)	Analysis (%)	C	H	N
2	H	(CH ₂) ₃ COOH	H	3	67	205,7	C ₁₅ H ₂₄ N ₆ O ₆ · H ₂ O calc. found	44,77 44,60	6,47 6,33	20,90 20,48
3	H	(CH ₂) ₂ COOH	H	2	73	> 230	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ O ₆ calc. found	42,11 42,24	5,26 5,27	24,56 24,24
4	H	CH ₂ COOH	H	1	92	> 230	C ₉ H ₁₂ N ₆ O ₆ calc. found	36,00 35,13	4,00 3,95	28,00 27,44
5	CH ₃	(CH ₂) ₅ COOH	CH ₃	5	45	109-11	C ₂₄ H ₄₂ N ₆ O ₆ calc. found	56,47 56,23	8,24 7,84	16,47 16,97
6	CH ₃	(CH ₂) ₃ COOH	CH ₃	3	61	146-7	C ₁₈ H ₃₀ N ₆ O ₆ calc. found	50,70 51,15	7,04 7,10	19,72 19,68
7	CH ₃	CH ₂ COOH	CH ₃	1	65	225-6	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ O ₆ calc. found	42,11 41,80	5,26 5,11	24,56 24,10
9	H	n-C ₈ H ₁₇	H	3	78	174-6	C ₁₉ H ₃₄ N ₆ O ₄ calc. found	55,59 55,46	8,35 8,51	20,48 20,54
10	H	n-C ₈ H ₁₇	H	5	69	119-21	C ₂₃ H ₄₂ N ₆ O ₄ calc. found	59,23 59,06	9,01 8,97	18,03 18,05
11	H	C ₂ H ₅	H	2	73	229-31	C ₁₁ H ₁₈ N ₆ O ₄ calc. found	44,30 43,63	6,04 6,01	28,18 27,66
12	H	C ₂ H ₅	CH ₃	2	73	208-10	C ₁₃ H ₂₂ N ₆ O ₄ calc. found	47,85 46,85	6,75 6,84	25,77 24,25
13	H	C ₂ H ₅	H	3	63	192-4	C ₁₃ H ₂₂ N ₆ O ₄ calc. found	47,85 46,72	6,75 7,09	25,77 25,39
14	H	C ₂ H ₅	H	5	79	150-2	C ₁₇ H ₃₀ N ₆ O ₄ calc. found	53,40 52,19	7,85 8,08	21,99 21,00
15	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	5	66	149-51	C ₁₉ H ₃₄ N ₆ O ₄ calc. found	55,61 54,61	8,29 7,70	20,49 19,84

Examples 16 - 30

Corrosion-prevention action in aerated water

The corrosion-inhibiting activity of the compounds of the Examples 1 - 15 is demonstrated in a test in flasks containing aerated water, the following types of water being used:

- A) water made artificially corrosive of pH 7.5 and a hardness of 30 ppm of CaCO_3 ,
- B) acidified water of pH 6.5 and hardness of 200 ppm of CaCO_3 ,
- C) water, treated by means of basic ion exchanger, of pH 7.5 and hardness 0.

5 x 2.5 x 0.1 cm sheets of low-carbon steel are scoured with pumice stone, immersed for 1 minute in dilute hydrochloric acid, rinsed with water, dried and weighed.

The individual corrosion inhibitors are dissolved in the different samples of water as sodium salt, a concentration of 100 ppm being established. A steel sheet is placed in each of these solutions, which are filled into flasks, and the flasks are thermostated at 40°C. Air is passed through the test solutions in a quantity of 500 ml/minute. The water evaporating with the current of air is continuously replaced by distilled water so that the volume remains the same.

After 48 h, the steel sheet is removed from the solution, scoured with pumice stone, immersed for 1 minute in dilute hydrochloric acid which contains 1% hexamethylenetetramine, then rinsed with water, dried and the loss in weight of the sheets determined by reweighing. Each test series is accompanied by a blank without corrosion inhibitor. The "degree of corrosion" is the loss in weight in mg per dm^2 of the sample surface per day.

More descriptive is the quotation of the "percentage protection from corrosion" (% KS) which is calculated as follows:

$$\%KS = \frac{\text{Degree of corrosion of blank} - \text{degree of corrosion of sample}}{\text{Degree of corrosion of blank}} \times 100$$

Table II

Example	Corrosion inhibitor from Example*)	%KS in the water		
		A	B	C
16	1	95	95	93
17	2	100	96	98
18	3	99	96	97
19	4	(40)	(23)	92
20	5	55	86	96
21	6	86	(28)	97
22	7	76	(30)	74
23	8	63	89	100
24	9	60	(15)	98
25	10	96	100	100
26	11	90	86	96
27	12	—	—	100
28	13	86	96	97
29	14	70	100	100
30	15	97	95	100

*) The compounds were neutralized with NaOH.

The results show that all the compounds have excellent corrosion-prevention action in the various water samples.

Examples 31 - 33

Corrosion-prevention action in a laboratory
heat-exchanger model device

The device is a closed water circulation system consisting of a 20 l container, a 1 l container, a pump, a flow meter, a sample chamber, a heat exchanger and a cooler.

Corrosive service water is gasified in the 20 l container with 5 l/min of compressed air through a sintered plate and pumped from there into the 1 l container. From there, the water flows through the flow meter into the glass sample chamber in which 2.5 x 2.5 cm metal sheets are located on a mounting device of acrylic glass.

The water then flows through the heat exchanger which consists of a steel tube of 1.58 cm inside width. The tube has copper ends and is wound round with a 960 Watt heating coil. After the heat exchanger, the water flows through the cooler back into the 20 l container.

In the steady state, the water circulates through the device at 4.55 l/min. In the circumstances, it has a velocity of 0.46 m/sec in the heat exchanger and a Reynolds number of 8,500. The heating coil gives the heat exchanger an outside temperature of 60°. The water leaves the heat exchanger at 45°. The cooler is operated so that it cools the water to 40° before it starts a new circuit.

The samples consist of sheets of low-carbon steel, cast iron, copper, brass and aluminium. They are cleaned before the test with scouring powder and then immersed in an acid bath and in particular, the steel, iron, copper and brass sheet for 1 minute in concentrated hydrochloric acid diluted 1 : 1 at room temperature, the aluminium sheets for 5 minutes in 5% phosphoric acid containing 2% chromic acid at 75°. The sheets are then washed with water, dried and weighed. They are then mounted on the acrylic glass mounting device, care being taken that they do not touch either each other or metal screws of the mounting device. The tube of the heat

exchanger is pretreated and weighed in the same way as the steel sheet sample.

The device is then assembled and thoroughly cleaned by circulating hydrochloric acid (diluted 1:1). Rinsing is then carried out for about half an hour with fresh tap-water and the device is emptied. The corrosion inhibitor is now filled into one of the containers and the apparatus is filled with 22 l of a standardized corrosion-test water.

The circulation system is brought into operation by switching on the pump and the heating. The inhibitor concentration and the quantity of water in the device is checked daily. After 3 days and after a further 10 days, the heat exchanger tube is dismantled and the sample sheets are removed, cleaned as in the pretreatment and reweighed. In the first 3 days of the test, 100 ppm of corrosion inhibitor are used, in the subsequent 10 day test only 25 ppm.

Table III indicates the degrees of corrosion obtained after 13 days which are derived from the weighed loss in weight.

Table III

Ex-ample	Corrosion inhibitor used	Water used	Degree of corrosion in mg/dm/day				Exchanger tube
			Steel	Al	Cu	Brass	
31	-	Manchester water, pH 7.0	140.1	5.8	3.7	4.8	420.6
	KI-1*)	Manchester water, pH 7.0	2.5	2.7	0.9	2.0	39.8
32	-	water purified via basic ion exchanger pH 8.0	139.9	0.0	1.0	1.8	485.3
	KI-1*)	water purified via basic ion exchanger pH 8.0	6.4	4.0	0.9	0.5	11.2
33	-	Macclesfield water, pH 6.5	67.8	8.2	0.6	0.5	215.4
	KI-1*)	Macclesfield water, pH 6.5	19.9	0.0	1.1	0.9	38.5

KI-1 = sodium salt of the compound of Example 1.

Examples 34 - 38

Protection from corrosion in aqueous cutting oils

The corrosion inhibition of aqueous cutting oils according to the present invention is tested by the method described below which is a modification of test method 287 of the Institute of Petroleum.

A 1% solution of the corrosion inhibitor is neutralized with triethanolamine to a pH of 9. This solution is diluted further to the 2-, 4-, 8- and 16-fold volume. The concentration of inhibitor in these part solutions calculated on the basis of the free triazinecarboxylic acid is therefore 0.5%, 0.25%, 0.12% and 0.06%.

These test solutions are poured over cast iron turnings on filter paper and the initial rusting of the paper is assessed visually after 2 hours in accordance with IP test method 287. Here:

O signifies no rust stains

T signifies ≤ 5 no stains (sic)

M signifies $\leq 10\%$ of the area rusty

S signifies $> 10\%$ of the area rusty.

The tests were made A) with normal (hard) water and B) with deionized water. In addition, the sensitivity to hard water was tested. Here O denotes no turbidity. The results are listed in Table IV.

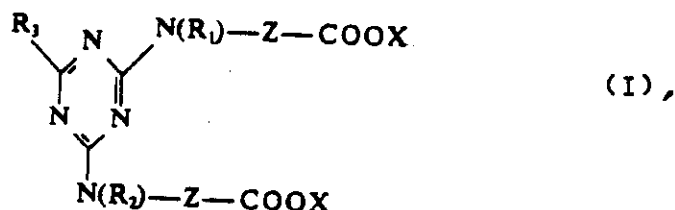
Table IV

Ex-ample	Inhibitor used (compound of Example No. and concentration*)	Initial rusting in		Hardness sensitivity
		A	B	
34	1 - 0,5%	0	0	0
	0,25%	0	0	
	0,12%	0	T-M	
	0,06%	T-M	-	
35	5 - 0,5%	0	0	0
	0,25%	0	0	
	0,12	0	0	
	0,06%	T	-	
36	11 - 0,5%	0	0	0
	0,25%	0	S	
	0,12%	0	-	
	0,06%	S	-	
37	14 - 0,5%	0	0	0
	0,25%	0	0-T	
	0,12%	0	S	
	0,06%	0	-	
38	15 - 0,5%	0	0	0
	0,25%	0	0	
	0,12%	T	M	
	0,06%	T	-	

*) Calculated on the basis of free triazinecarboxylic acid

Patent Claims

1. Use of compounds of the formula I



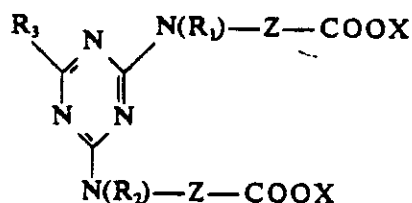
in which Z is a C₁-C₁₁-alkylene group, X is hydrogen, an alkali metal, mono-, di- or triethanolammonium, R₁ and R₂ are hydrogen or methyl and R₃ is an -NR₄R₅ group in which R₄ is -Z-COOX or C₁-C₁₂-alkyl and R₅ is hydrogen or C₁-C₁₂-alkyl, as corrosion inhibitors for aqueous systems which are in contact with iron or iron-containing metals.

2. Use according to claim 2, wherein Z is a C₁-C₅-alkylene group, R₄ is -Z-COOX or C₁-C₈-alkyl and R₅ is hydrogen, methyl or ethyl.

3. Aqueous system which, in addition to the corrosion inhibitor of the formula I specified in claim 1, also contains another corrosion inhibitor.

Claims (as printed)

1. Use of compounds of the formula I



(I)

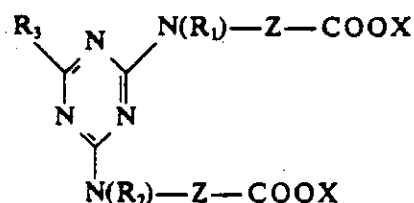
wherein Z is a C₁—C₁₁-alkylene group, X is hydrogen, an alkali metal, mono-, di- or triethanolammonium, R₁ and R₂ are hydrogen or methyl, and R₃ is a group —NR₄R₅, in which R₄ is —Z—CCOOX (sic) or C₁—C₁₂-alkyl, and R₅ is hydrogen or C₁—C₁₂-alkyl, as corrosion inhibitors for aqueous systems which are in contact with iron or ferrous metals.

2. Use according to claim 2, wherein Z is a C₁—C₅-alkylene group, R₄ is —Z—COOX or C₁—C₈-alkyl, and R₅ is hydrogen, methyl or ethyl.

3. Aqueous system which contains, besides the corrosion inhibitor of the formula I given in claim 1, a further corrosion inhibitor.

Revendications (as printed)

1. Application de composés répondant à la formule I:



(I)

dans laquelle Z représente un radical alkylène en C₁—C₁₁, X représente l'hydrogène, un métal alcalin ou un radical mono-, di- ou triéthanolammonium, R₁ et R₂ représentent chacun l'hydrogène ou un radical méthyle et R₃ représente un radical —NR₄R₅ dans lequel R₄ désigne un radical —Z—COOX ou un alkyle en C₁—C₁₂ et R₅ désigne l'hydrogène ou un alkyle en C₁—C₁₂, comme inhibiteurs de corrosion pour des systèmes aqueux qui entrent en contact avec du fer ou des métaux contenant du fer.

2. Application selon la revendication 2 caractérisée en ce que Z représente un radical alkylène en C₁—C₅, R₄ représente un radical —Z—COOX ou un alkyle en C₁—C₈, et R₅ représente l'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle.

3. Système aqueux qui, en plus d'un inhibiteur de corrosion de formule I selon la revendication 1, contient un autre inhibiteur de corrosion.

(11) 0046139 (21) 81810317.8 (86) (87)
 (45) 18.07.84 (43) 17.02.82 (22/86) 07.08.81 (87) 00.00.00
 (86) DE (87) DE (84) DE FR GB IT

(51) C23F11/14

(30) 13.08.80/ GB 8026311

(54) Verwendung von Triazincarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme
 Use of triazine-carboxylic acids as corrosion inhibitors for aqueous systems
 Utilisation d'acides triazinecarboxyliques comme inhibiteurs de corrosion pour systèmes aqueux

(72) Clark, David Ronald, Dr.

(73) CIBA-GEIGY AG
 Postfach
 CH-4002 Basel/CH

(74)

Hauptanmeldung/parent application/demande d'origine :
 frühere Anmeldung/earlier application/demande initiale :
 Zeichen/ref/ref : 3-13009/+

Address for service given overleaf/above

PATENTS ACT 1977

Request for entry of address for service

(a) I/We CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basle / Switzerland

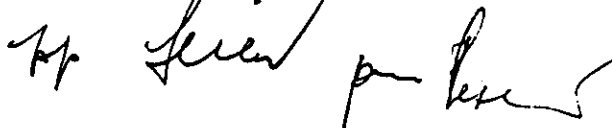
herely request that the following address for service
in the United Kingdom be entered on the register of
patents in respect of my/our European Patent
(UK) No. 0 046 139

c/o CIBA-GEIGY Plastics and Additives Company
Patents Department
Tenax Road
Trafford Park
Manchester M17 1WT

Dated this 5th day of January 1984

(b) Signed:

CIBA-GEIGY AG



Notes:

- (a) state name and address of proprietor of patent.
- (b) to be signed by or on behalf of proprietor.