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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 511 163 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **26.07.95**

(51) Int. Cl.[6]: **C23F 11/10**

(21) Anmeldenummer: **92810280.5**

(22) Anmeldetag: **15.04.92**

(54) **Fliessfähige wässrige Dispersionen von Polycarbonsäure-Korrosionsinhibitoren.**

(30) Priorität: **24.04.91 CH 1228/91**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.10.92 Patentblatt 92/44

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.07.95 Patentblatt 95/30

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 046 139
EP-A- 0 129 506
EP-A- 0 201 958
DE-A- 3 142 059
GB-A- 1 485 235
GB-A- 2 149 782

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 6, 9. Februar 1981, Columbus, Ohio, US; abstract no. 35219W, JAPAN ORGANO CO LTD.: 'Corrosion inhibition of metals in water' Seite 297 ;

(73) Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder: **Goliro, Martine**
4, rue du Maréchal Lyantey
F-68300 St-Louis-La Chaussée (FR)
Erfinder: **Holer, Martin**
Schulstrasse 11
CH-4312 Magden (CH)
Erfinder: **Gati, Sandor, Dr.**
Ochsengasse 48
CH-4123 Allschwil (CH)

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).

EP 0 511 163 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft fließfähige hochprozentige wäßrige Dispersionen von Polycarbonsäure-Korrosionsinhibitoren, sowie ein spezielles Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es ist bekannt, daß sich bestimmte Polycarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wäßrige Systeme, die mit Metallen in Kontakt sind, gut eignen, beispielsweise die im US-A-4 402 907 oder EP-A-129 506 beschriebenen heterocyclischen Polycarbonsäuren. Wäßrige Systeme, die im Kontakt mit Metallen stehen, sind z.B. Kühlwassersysteme, Dampferzeugungsanlagen, Metallbearbeitungsmittel oder wäßrige Hydraulikflüssigkeiten. Da die meisten Polycarbonsäuren in Wasser nur eine beschränkte Löslichkeit haben, verwendet man die Polycarbonsäuren in Form ihrer wasserlöslichen Salze, das heißt man neutralisiert sie vor dem Gebrauch (vgl. JP-OS 55,89478, Chem. Abstr. 94: 35219w)) oder man setzt sie einem basischen Wassersystem zu. Lager- und Handelsform sind jedoch im allgemeinen die freien Polycarbonsäuren.

Die freien Polycarbonsäuren sind im allgemeinen feste Stoffe. Bei ihrer Herstellung werden sie meist durch Filtration aus einer wäßrigen Phase isoliert. Das filtrierte Produkt wird üblicherweise mit Wasser gewaschen und dann einer Trocknung unterzogen. Um die für die Trocknung benötigte Energie zu sparen, hat man neuerdings für die Verwendung in wäßrigen Systemen den feuchten Filterkuchen, der etwa 50 % Wasser enthält, als Handelsform angeboten.

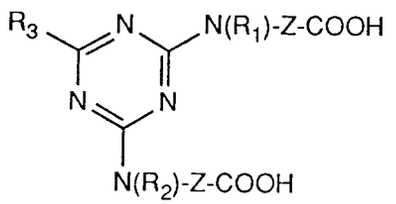
Der feuchte Filterkuchen hat jedoch den Nachteil, daß er nicht fließfähig ist. Er kann nicht geschüttet oder gegossen werden sondern wird z.B. mit der Schaufel manuell dosiert oder umgefüllt.

Es wurde gefunden, daß man hochprozentige Dispersionen bestimmter fester Polycarbonsäure-Korrosionsinhibitoren durch ein spezielles Verfahren aus den feuchten Filterkuchen herstellen kann. Diese Dispersionen sind fließfähig und können daher mit den für Flüssigkeiten üblichen Geräten transportiert und dosiert werden. Diese physikalischen Eigenschaften behalten die so hergestellten Dispersionen über Zeiträume von mehreren Monaten bei, d.h. sie neigen nicht zu einer Entmischung oder Verfestigung.

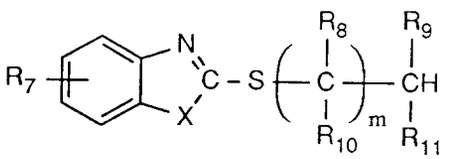
Gegenstand der Erfindung sind daher fließfähige wäßrige Dispersionen der unten näher bezeichneten Polycarbonsäure-Korrosionsinhibitoren, enthaltend 25-57 Gew.-% des Korrosionsinhibitors, 40-72 Gew.-% Wasser, 0.1-2 Gew.-% eines Dispergiermittels und 0.01 bis 0.5 Gew.-% eines Verdickungsmittels.

Bevorzugt sind Dispersionen, die 40-53 Gew.-% einer Verbindung der Formel I oder II, 45-58 Gew.-% Wasser, 0.1 bis 2 Gew.-% eines Dispergiermittels und 0.01 bis 0.5 Gew.-% eines Verdickungsmittels enthalten.

Bei den Polycarbonsäure-Kotrosionsinhibitoren handelt es sich um Di- oder Tricarbonsäuren der Formel I oder II,



I



II

worin Z C_1-C_{11}-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,
R_1 und R_2 unabhängig voneinander H, C_1-C_4-Alkyl oder eine Gruppe -Z-COOH bedeutet,
R_3 C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe $-N(R_4)(R_5)$, $-OR_6$ oder $-SR_6$ bedeutet,
R_4 und R_5 unabhängig voneinander H, C_1-C_{12}-Alkyl, C_2-C_4-Hydroxyalkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder eine Gruppe -Z-COOH bedeuten oder R_4 und R_5 zusammen C_4-C_6-Alkylen oder 3-Oxapentylen bedeuten,
R_6 Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl oder Phenyl bedeutet,
m null oder 1 ist, X Schwefel, Sauerstoff oder NH bedeutet,
R_7 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, C_1-C_4-Alkoxy, Carboxy, Amino oder Nitro bedeutet,
R_8, R_9, R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_4-Hydroxyalkyl, C_2-C_6-Carboxyalkyl, C_2-C_{10}-Alkoxyalkyl, Carboxyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten oder R_8 und R_9 zusammen eine

direkte Bindung bedeuten, wobei mindestens 2 der Gruppen R_8, R_9, R_{10} und R_{11} eine Carboxyl- oder Carboxylalkylgruppe sind, sowie um die Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze dieser Polycarbonsäuren.

Soferne die Dispersion Salze von Polycarbonsäuren enthält, kann es sich um Partialsalze oder Vollsalze handeln. Als Alkalimetallsalze kommen vor allem Natriumsalze in Frage. Aminsalze können Salze von primären, sekundären oder tertiären Aminen sein, z.B. Salze von Butylamin, Octylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Tetradecylamin, Octadecylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Dihexylamin, Dioctylamin, Triethylamin, Tributylamin, Trihexylamin, Cyclohexylamin, Piperidin, Morpholin, Ethanolamin, Propanolamin, Di- oder Triethanolamin.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Korrosionsinhibitoren um Verbindungen der Formel I, oder II, worin

Z C_1-C_8-Alkylen bedeutet, R_1 und R_2 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl bedeuten,

R_3 eine Gruppe -N(R_4)(R_5) ist, R_4 Wasserstoff, Cyclohexyl oder C_1-C_{12}-Alkyl bedeutet,

R_5 C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe -Z-COOH bedeutet oder R_4 und R_5 zusammen 1,5-Pentylen oder 3-Oxa-1,5-pentylen bedeuten,

m null oder 1 ist, X Schwefel ist, R_7 Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeutet, R_8 und R_{10} Wasserstoff sind, R_9 und R_{11} Carboxyl oder C_2-C_4-Carboxyalkyl bedeuten, sowie um die Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze solcher Polycarbonsäuren.

Besonders vorteilhaft werden Korrosionsinhibitoren der Formeln I oder II eingesetzt, worin Z Pentamethylen, R_1 und R_2 Wasserstoff, R_3 eine Gruppe -NH-$(CH_2)_5$-COOH, X Schwefel, R_7 Wasserstoff, m null oder 1, R_8 und R_{10} Wasserstoff, R_9 Carboxyl, R_{11} Carboxymethyl bedeuten, oder ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalz einer solchen Polycarbonsäure ist.

Die Verbindungen der Formel I sind als Korrosionsinhibitoren für wäßrige Systeme bekannt aus dem US-A-4 402 907. Dort sind auch Literaturstellen angegeben, in denen die Herstellung dieser Verbindungen beschrieben ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:
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-cyclohexylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(2''-hydroxyethylamino)-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(5'-carboxypentylamino)-6-anilino-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(carboxymethyl)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(carboxymethyl)-6-cyclohexylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(carboxymethyl)-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-octyl-amino-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-thazin, 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(5''-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-methoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-butylthio-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2'-carboxypentylamino)-6-n-octyloxy-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-dodecylthio-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(5'-carboxyethylamino)-6-phenyoxy-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-methylthio-1,3,5-thazin, 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-ethoxy-1,3,5-triazin sowie Salze dieser Säuren.

Die Verbindungen der Formel II sind als Korrosionsinhibitoren für wäßrige Systeme bekannt aus der EP-A-129 506. Dort ist auch ihre Herstellung beschrieben.

Beispiele für einzelne Verbindungen der Formel II sind Benzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 5-Methylbenthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 6-Ethylbenzthiazol-2-ylthiobemsteinsäure, 4-Isopropylbenzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 7-t-Butylbenzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 6-Methoxybenzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 7-Ethoxybenzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 4-Flurorobenzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 5-Chlorobenzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 7-Bromobenzthiazol-2-ylthiobemsteinsäure, 6-Chlorobenzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 6-Nitrobenzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 5-Carboxybenzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 6-Aminobenzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure, 1-(Benzthiazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarbonsäure, 3-(Benzthiazol-2-ylt-

hio)-propan-1,2-dicarbonsäure, 3-(6-Aminobenzthiazol-2-yl)-propan-1,2-dicarbonsäure, 1-(Benzthiazol-2-ylthio)-propan-1,3-dicarbonsäure, 2-(Benthiazol-2-ylthio)-propan-1,3-dicarbonsäure, 2-(Benzthiazol-2-ylthio)-butan-2,3-dicarbonsäure, 1-(Benzthiazol-2-ylthio)-butan-2,4-dicarbonsäure, 4-(Benzthiazol-2-ylthio)-butan-1,2,3-tricarbonsäure, 1-(Benzthiazol-2-ylthio)-hexan-1,6-dicarbonsäure, 1-(Benzthiazol-2-ylthio)-propan-1,2,3-tricarbonsäure, 1-(Benzthiazol-2-ylthio)-3-hydroxypropan-1,2-dicarbonsäure, 1-(Benzthiazol-2-ylthio)-2-phenylbernsteinsäure, 1-(Benzthiazol-2-ylthio)-2-benzylbernsteinsäure, Benzoxazol-2-ylthiobernsteinsäure, 5-Methylbenzoxazol-2-ylthiobemsteinsäure, 4-Isopropylbenzoxazol-2-ylthiobernsteinsäure, 6-Ethoxybenzoxazol-2-ylthiobernsteinsäure, 5-Chlorobenzoxazol-2-ylthiobernsteinsäure, 5-Carboxybenzoxazol-2-ylthiobernsteinsäure, 6-Aminobenzoxazol-2-ylthiobernsteinsäure, 1-(Benzoxazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarbonsäure, 3-(Benzoxazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarbonsäure, 2-(Benzoxazol-2-ylthio)-propan-1,3-dicarbonsäure, 2-(Benzoxazol-2-ylthio)-butan-2,3-dicarbonsäure, 1-(Benzoxazol-2-ylthio)-propan-1,2,3-tricarbonsäure, Benzimidazol-2-ylthiobernsteinsäure, 1-(Benzimidazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarbonsäure, 3-(Benzimidazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarbonsäure, 1-(Benzimidazol-2-ylthio)-propan-1,3-dicarbonsäure, 1-(Benzimidazol-2-ylthio)-butan-1,2-dicarbonsäure, 4-(Benzimidazol-2-ylthio)-butan-1,2,3-dicarbonsäure, 2-(Benzimidazol-2-ylthio)-butan-2,3-dicarbonsäure, 1-(Benzimidazol-2-ylthio)-propan-1,2,3-tricarbonsäure, 1-(Benzimidazol-2-ylthio)-phenylbernsteinsäure sowie Salze dieser Säuren.

Besonders bevorzugt als Polycarbonsäure-Korrosionsinhibitor ist 2,4,6-Tris(5-carboxy-pentylamino)-1,3,5-triazin oder Benzthiazol-2-yl-thiobernsteinsäure.

In einer bevorzugten Anwendung kann der Korrosionsinibitor 10-50%, insbesondere 20-40% Anthranilsäure enthalten.

Als Dispergiermittel eignen sich alle oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere anionische und nichtionische Tenside.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Dispersionsmittel sind die folgenden Verbindungsklassen.

1. Anionische Tenside

1.1 Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, oder ein Kondensationsprodukt aus Rohkresol, Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure.

1.2 Ligninsulfonate, z.B. solche, die nach dem Sulfit- oder Kraft-Verfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die z.T. hydrolysiert, oxidiert oder desulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z.B. nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Auch Mischungen aus Sulfit- und Kraftligninsulfonaten sind gut wirksam.

1.3 Dialkylsulfosuccinate, deren Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sind, wie z.B. Di-propylsulfosuccinat, Di-isobutylsulfosuccinat, Di-amylsulfosuccinat, Bis-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat oder Di-octylsulfosuccinat.

1.4 Sulfatierte oder sulfonierte Fettsäuren oder Fettsäureester von Fettsäuren, wie z.B. sulfatierte Oelsäure, Elaidinsäure oder Ricinolsäure bzw. deren niedere Alkylester, z.B. Ethyl-, Propyl- oder Butylester. Sehr gut geeignet sind auch die entsprechenden sulfatierten oder sulfonierten Oele, wie z.B. Olivenöl, Rüböl und vor allem Ricinusöl.

1.5 Umsetzungprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren, Fettalkoholen, Fettaminen, alicyclischen Alkoholen oder aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffen die endständig durch eine anorganische sauerstoffhaltige Säure oder eine mehrbasische Carbonsäure verestert sind. Und zwar handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel

$$R\text{-}A\text{-}(CH_2C_2HO)_p\text{-}Q$$

worin R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer oder aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, A -O-, -NH- oder -CO-O-, Q der Säurerest einer anorganischen, mehrbasischen Säure oder der Rest einer mehrbasischen Carbonsäure und p eine Zahl von 1 bis 20, insbesondere 1 bis 5, ist. Der Rest R-A-leitet sich z.B. ab von höheren Alkoholen wie Decyl-, Lauryl-, Tridecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Oleyl-, Arachidyl-, Hydroabietylalkohol oder Behenylalkohol; ferner von Fettaminen wie Stearylamin, Palmitylamin oder Oleylamin; von Fettsäuren, wie Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Behen-, Kokosfett-(C_8-C_{18}), Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Oel-, Linol-, Linolen-, Eikosen-, Dokosen- oder Clupanodonsäure; oder von Alkylphenolen, wie Butyl-, Hexyl, n-Octyl-, n-Nonyl-, p-tert.Octyl, p-tert.Nonyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- oder Hexadecylphenol.

Der Säurerest Q leitet sich in der Regel von niedermolekularen Dicarbonsäuren ab, wie z.B. Maleinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Sulfobernsteinsäure, und ist über eine Esterbrücke mit dem Rest R-A-$(CH_2CH_2O)_p$- verbunden. Insbesondere leitet sich Q jedoch von anorganischen mehrbasischen Säuren, wie Orthophosphorsäure und Schwefelsäure ab. Der Säurerest Q liegt vorzugsweise in Salzform, d.h. z.B. als Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalz, vor. Beispiele für solche Salze sind Natrium-, Kalium, Ammonium-, Trimethylamin-, Aethanolamin-,Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze.

Normalerweise liegen die anionischen Dispergiermittel in Form ihrer Alkalisalze, ihrer Ammonimsalze oder ihrer wasserslöslichen Aminsalze vor. Man verwendet zweckmäßigerweise elekrolytarme Qualitäten.

2. Nichtionische Tenside.

Ethylenoxid-Addukte aus der Klasse der Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an höhere Fettsäuren, gesättigte oder ungesätttige Fettalkohole, Mercaptane, Fettsäureamide, Fettsäurealkylolamide oder Fettamine oder an Alkylphenole oder Alkylthiophenole wobei auf 1 Mol der genannten Verbindungen bevorzugt 5 bis 100 Mol Ethylenoxid kommen, sowie Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere und Ethylendiamin-Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte. Dazu gehören:

2.1 Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 8 bis 20 C-Atomen, mit 20 bis 100 Mol Ethylenoxid je Mol Alkohol, vorzugsweise gesättigte lineare C_{16}-C_{18}-Alkohole mit 25 bis 80 insbesondere 25 Mol Ethylenoxid je Mol Alkohol;

2.2 Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen mit 5 bis 20 Mol Ethylenoxid je Mol Säure;

2.3 Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit 7 bis 12 C-Atomen im Alkylrest mit 5 bis 25 Mol Ethylenoxid je Mol phenolische Hydroxygruppe, vorzugsweise Mono- ode Dialkylphenole mit 10 bis 20 Mol Ethylenoxid je Mol phenolische Hydroxylgruppe;

2.4 Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäureamiden mit 8 bis 20 C-Atomen mit 5 bis 20 Mol Ethylenoxid je Mol Säureamid, vorzugsweise Oelsäureamide mit 8 bis 15 Mol Ethylenoxid je Mol Säureamid.

2.5 Umsetzungprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 8 bis 20 C-Atomen mit 5 bis 20 Mol Ethylenoxid je Mol Amin, vorzugsweise Oleylamine mit 8 bis 15 Mol Ethylenoxid je Mol Amin;

2.6 Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit 10-80 % Ethylenoxid und Molekulargewichten von 1000-80000;

2.7 Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte an Ethylendiamin.

3. Copolymerisate von synthetischen Monomeren, insbesondere von Monomeren mit Carboxylgruppen z.B Copolymerisate von 2-Vinylpyrrolidon mit 3-Vinylpropionsäure oder Maleinsäurecopolymerisate und deren Salze.

Die Verdickungsmittel stabilisieren die Dispersionen, man kann sie daher auch als Stabilisatoren bezeichnen. Beispiele für verwendbare Verdickungsmittel sind vor allem modifizierte Polysaccharide vom Xanthan-, Alginat-, Guar- oder Cellulose-Typ. Dazu gehören, z.B. Celluloseether, wie Methylcellulose oder Carboxylmethylcellulose, oder Heteropolysaccharide, die in den Seitenketten z.B. Mannose- oder Glucuronsäure-Gruppen tragen. Solche Verdickungsmittel sind im Handel erhältlich.

Außer dem Dispergiermittel und dem Verdickungsmittel können die erfindungsgemäßen Dispersionen noch weitere Hilfsmittel enthalten, beispielsweise hydrotrope Mittel, wie z.B. Harnstoff oder Natriumxylolsulfonat; Gefrierschutzmittel, wie z.B. Ethylen- oder Propylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin oder Sorbit; Feuchthaltemittel, wie z.B. Polyethylenglykole oder Glycerin; Biocide, wie z.B. Chloracetamid, Formalin oder 1,2-Benzisothiazolin-3-one; oder Komplexbildner, wie z.B. Trinatrium-nitrilotriacetat.

Von besonderer Bedeutung ist der Zusatz von Biociden, insbesondere von Fungiciden, die ein Pilzwachstum in der wäßrigen Dispersion verhindern sollen. Das Biocid wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 0,5 Gew.-% der Dispersion verwendet.

Zur Herstellung dieser Dispersionen geht man zweckmäßig vom feuchten Filterkuchen aus, setzt diesem das Dispergiermittel und das Verdickungmittel sowie gegebenenfalls die gewünschte Menge Wasser und gegebenenfalls sonstige Zusätze zu und rührt das Gemisch so lange bis eine fließfahige homogene Dispersion entstanden ist.

Hat der Filterkuchen bereits den gewünschten Gehalt an Wasser, so braucht man natürlich kein Wasser zusetzen. Man kann beim Filtrieren die Polycarbonsäure so stark abpressen, daß nur 40 % oder weniger Wasser im Filterkuchen verbleiben. Beim Rühren des Filterkuchens gibt man dann langsam so viel Wasser zu, daß eine fließfähige Dispersion entsteht. Hat man einmal die optimale Menge ermittelt, so kann man den Druck beim Filtrieren so wählen, daß der Filterkuchen bereits den gewünschten Wassergehalt hat.

Das Rühren kann in üblichen Rührgeräten geschehen, vor allem in solchen Rührgeräten, bei denen auf das Rührgut ein stärkerer Druck ausgeübt wird. Brauchbar sind z.B. Rührwerke mit einer Rührspindel,

Zahnmühlen, Kolloidmühlen oder Schneckehrührwerke.

Je nach dem verwendeten Rührwerk benötigt man zur Erzielung einer fließfähigen Dispersion etwa eine halbe bis zu einer Stunde. Das Rühren wird vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt, es kann aber in bestimmten Fällen von Vorteil sein, das Rührgut leicht zu kühlen.

Die so hergestellten Dispersionen sind bei Raumtemperatur sowie bei Temperaturen bis zu 40 °C mehrere Monate stabil. Sie behalten ihre Fließfähigkeit und entmischen sich nicht. Das ist für die Lagerung und den Transport der Dispersionen eine wichtige Eigenschaft.

Für die Verwendung der Dispersionen in wässrigen Medien ist es von Vorteil, daß die Dispersionen als Flüssigkeit gehandhabt werden können und z.B. bei der Dosierung gepumpt werden können. Ein weiterer Vorteil ist, daß sich die Dispersionen sehr schnell in alkalisch-wäßrigen Systemen lösen. Bestehen die Dispersionen aus den Salzen der Polycarbonsäuren, so lösen diese sich auch in neutralen wäßrigen Systemen. Das Lösen kann durch Rühren beschleunigt werden.

Beispiele für wäßrige Systeme, in denen die erfindungsgemäßen Dispersionen eingesetzt werden können, sind Kühlwassersysteme, Klimaanlagen, Dampferzeugungsanlagen, Seewasserentsalzungsanlagen, Heizungs- und Kühlwasserkreisläufe, wäßrige Hydraulikflüssigkeiten, vor allem aber wäßrige Metallbearbeitungsflüssigkeiten.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung näher, ohne sie auf diese Beispiele beschränken zu wollen. Darin bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1: 99,2 Teile eines 50 % Wasser enthaltenden Filterkuchens von 2,4,6-Tris-(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin (Reocor® 190, Ciba-Geigy AG) werden in einem Turbinenrührwerk der Fa-Polytron bei einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min bis zur Fließfähigkeit gerührt. Dies dauert etwa 15 Minuten. Dann werden 0,5 Teile eines Dispergiermittels auf Basis einer 40 %igen wäßrigen Lösung von dinaphthylmethandisulfosaurem Natrium (Dispergator CC, Ciba-Geigy AG) zugegeben und nach weiteren 15 Minuten Rühren werden 0,1 Teile eines Polysaccharides von Xanthan-Typus (Rhodopol® 23, Rhone-Poulenc) als Verdicker und 0,2 Teile einer 35 %igen wäßrigen Dispersion von 1,2-Benzisothiazolin-3-on (Proxel® BD, JCJ Ltd.) als Biocid zugegeben und nochmals 15 Minuten gerührt. Die entstandene Dispersion enthält ca. 50 % Wasser und hat eine Viskosität von 170 mPa.s^{-1} bei 20 °C. (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter mit Meß-System DIN 25). Zur Prüfung der Stabilität wird die Dispersion bei Raumtemperatur und bei 40 °C gelagert. Nach 6 Wochen ist keine Phasentrennung eingetreten.

Beispiel 2: Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet. 90.6 Teilen eines Reocor® 190-Filterkuchens mit 50 % Wassergehalt werden mit 1 Teil eines anionischen Tensides auf Basis eines Formaldehyd-Kondensationsproduktes einer aromatischen Sulfosäure als 10 %ige wässrige Lösung (Dispergator H, Ciba-Geigy AG), 0,2 Teilen Rhodopol® 23 und 0,2 Teilen Proxel® BD verrührt. Die resultierende Dispersion hat eine Viskosität von 250 mPa.s^{-1} und zeigt keine Veränderung bei 4 Monaten Lagerung bei 20 °C.

Beispiel 3: Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet unter Mischen der folgenden Komponenten:
99,1 Teile Reocor® 190-Filterkuchen mit 50 % Wassergehalt
0,5 Teile eines Ethylenoxid-Propylenoxyd-Blockcopolymer (Pluronic® F 108, BASF-Wyandotte Corp.) als Dispergator
0.2 Teile Rhodopol® 23 als Verdicker
0,2 Teile Proxel® BD als Biocid
Die resultierende Dispersion hat eine Viskosität von 250 mPa/s.

Beispiele 4-8: Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet unter Variation des Dispergators und der mengenmäßigen Zusammensetzung.

Beispiel	Dispergator	Verdicker	Biocid	Viskosität mPa/s
4	0,5 % Dispergator CC	0,1 % Rhodopol® 23	0,2 % Proxel BD	170
5	0,5 % Dispergator CC	0,2 % Rhodopol® 23	0,2 % Proxel BD	200
6	1 % Dispergator CC	0,2 % Rhodopol® 23	0,2 % Proxel BD	400
7	1 % Dispergator H	0,2 % Rhodopol® 23	0,2 % Proxel BD	250
8	2 % Dispergator H	0,2 % Rhodopol® 23	0,2 % Proxel BD	500

Alle Dispersionen sind bei 20 °C 4 Monate lagerstabil.

Beispiel 9: 5 kg eines 54 % Wasser enthaltenden Filterkuchens von Benzthiazol-2-ylthiobernsteinsäure (Reocor® 152, Ciba-Geigy AG) werden wie in Versuch 1 beschrieben mit 25 g Dispergator CC und 5 g Rhodopol® 23 dispergiert. Die resultierende Dispersion hat eine Viskosität von 60 mPa.$^{-1}$ bei 25 °C (gemessen mit einem Viscotester VT 500 bei einer Drehzahl von 8). Bei Raumtemperatur zeigt diese Dispersion bei 6 Wochen Lagerung keine Veränderung.

Beispiel 10: In einem 1,5 l Glasgefäß mit Schneckenrührwerk aus Edelstahl werden 3 g eines Ligninsulfonates (Reax® 85-A) in 44g Wasser gelöst. Dazu gibt man bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 50-70 U/pm innerhalb von 15 Minuten 900 g eines ca. 50 % Wasser enthaltenden Filterkuchens von Reocor® 190. Dabei entsteht eine flüssige Dispersion, welche während ca. 30 min bei 50-70 UpM homogenisiert wird. Dazu gibt man die Lösung von 1 g Rhodopol® 23 in50 g Wasser. Anschließend wird die Dispersion 1 h bei 75 U/pm gerührt. Die so bereitete Dispersion hat eine Viskosität von 200 mPa.s^{-1} (bei 25 °C). Die Dispersion hat einen Gehalt von 45 % des Korrosionsinhibitors; 54,5 % Wasser, O,3 % Dispergiermittel, 0,1 % Verdicker.

Beispiel 11: Zu einer Lösung von 10 g Dispergator CC und 2 g Polyethylenoxid (MG 10^6) in 135 g Wasser werden unter Rühren bei 50-60 U/pm innerhalb 15 Minuten 800 g eines ca. 50 % Wasser enthaltenden Filterkuchens von Reocor® 190 zugegeben. Dazu gibt man die Lösung von 1 g Rhodopol® 23 in 50 g Wasser und 2 g Proxel® BD. Anschließend wird die Dispersion 1 h bei 75 U/pm homogenisiert. Es entsteht eine fließfahige Dispersion mit einem Gehalt von 40 % des Korrosionsinhibitors, 59 % Wasser, 0,4 % Dispergiermittel, 0,1 % Verdicker, 0,2 % Biocid und 0,2 % Gleitmittel (Polyethylenoxid).

Beispiel 12: In einem Glasgefäß 600 ml mit Schneckenrührwerk aus Edelstahl werden 1.2 g eines Ligninsulfonates (Reax® 85-A) in 91 g Wasser gelöst. Dazu gibt man bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 50-70 U/pm innerhalb von 15 Minuten 256 g eines ca. 50 % Wasser enthaltenden Filterkuchens von Reocor® 190. Dabei entsteht eine flüssige Dispersion, der innerhalb von 15 Min 32 g Anthranilsäure zugegeben werden. Anschließend wird 30 Minuten bei 50-70 UpM homogenisiert. Dazu gibt man die Lösung von 0.4 g Rhodopol® 23 in 19.6 g Wasser. Anschließend wird die Dispersion 1 h bei 75 U/pm gerührt. Die so bereitete Dispersion hat eine Viskosität von 200 mPa.s^{-1} (bei 25 °C). Die Dispersion hat einen Gehalt von 40 % des Korrosionsinhibitors (Verhältnis 80 Teile Reocor 190 und 20 Teile Anthranilsäure); 59.6 % Wasser, O,3 % Dispergiermittel, 0,1 % Verdicker.

Beispiel 13: In einem Glasgefäß (600 ml) mit Schneckenrührwerk aus Edelstahl werden 1.2 g eines Ligninsulfonates (Reax® 85-A) in 123 g Wasser gelöst. Dazu gibt man bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 50-70 U/pm innerhalb von 15 Minuten 192 g eines ca. 50 % Wasser enthaltenden Filterkuchens von Reocor® 190. Dabei entsteht eine flüssige Dispersion, der innerhalb von 15 Min 64 g Anthranilsäure (Gehalt 99%) zugegeben werden. Anschließend wird 30 Minuten bei 50-70 UpM homogenisiert. Dazu gibt man die Lösung von 0.4 g Rhodopol® 23 in 19.6 g Wasser. Anschließend wird die Dispersion 1 h bei 75 U/pm gerührt. Die so bereitete Dispersion hat eine Viskosität von 200 mPa.s^{-1} (bei 25 °C). Die Dispersion hat einen Gehalt von 40 % des Korrosionsinhibitors (Verhältnis 60 Teile Reocor 190 und 40 Teile Anthranilsäure); 59.6 % Wasser, O,3 % Dispergiermittel, 0,1 % Verdicker.

Beispiel 14: In einem Glasgefäß (600 ml) mit Schneckenrührwerk aus Edelstahl werden 1.2 g eines Ligninsulfonates (Reax® 85-A) in 19 g Wasser gelöst. Dazu gibt man bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 50-70 U/pm innerhalb von 15 Minuten 360 g eines ca. 50 % Wasser enthaltenden Filterkuchens von Reocor® 190 (Mononatriumsalz*). Dabei entsteht eine flüssige Dispersion, die noch 30 Minuten bei 50-70 UpM homogenisiert wird. Dazu gibt man die Lösung von 0.4 g Rhodopol® 23 in 19.6 g Wasser. Anschließend wird die Dispersion 1 h bei 75 U/pm gerührt. Die so bereitete Dispersion hat eine Viskosität von 200 mPa.s^{-1} (bei 25 °C). Die Dispersion hat einen Gehalt von 45 % des Korrosionsinhibitors , 54.6 % Wasser, O,3 % Dispergiermittel, 0,1 % Verdicker.

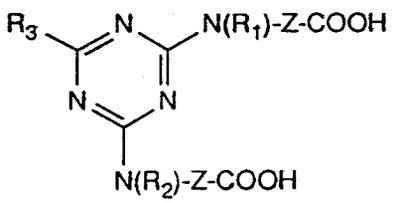
Beispiel 15: In einem Glasgefäß (600 ml) mit Schneckenrührwerk aus Edelstahl werden 1.2 g eines Ligninsulfonates (Reax® 85-A) in 19 g Wasser gelöst. Dazu gibt man bei einer Rührgeschwindigkeit von ca. 50-70 U/pm innerhalb von 15 Minuten 360 g eines ca. 50 % Wasser enthaltenden Filterkuchens von Reocor® 190 (Monodiethanolaminsalz#). Dabei entsteht eine flüssige Dispersion, die noch 30 Minuten bei 50-70 UpM homogenisiert wird. Dazu gibt man die Lösung von 0.4 g Rhodopol® 23 in 19.6 g Wasser. Anschließend wird die Dispersion 1 h bei 75 U/pm gerührt Die Dispersion hat einen Gehalt von 45 % des Korrosionsinhibitors , 54.6 % Wasser, O,3 % Dispergiermittel, 0,1 % Verdicker.

*) Zu Reocor 190 Filterkuchen wird in wäßriger Suspension eine Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat zugesetzt; das gebildete Mononatriumsalz wird isoliert und kann mit Reax als Dispergator verflüssigt werden.

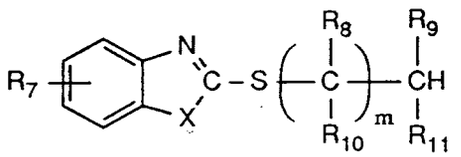
#) Zu Reocor 190 Filterkuchen wird in wäßriger Suspension die stöchiometrische Menge Diethanolamin gegeben; das gebildete Mono-Diethanolaminsalz wird isoliert und kann mit Reax als Dispergator verflüssigt werden.

Patentansprüche

1. Fließfähige wäßrige Dispersion eines festen Polycarbonsäure-Korrosionsinhibitors enthaltend 25-57 Gew.-% des Korrosionsinhibitors der Formel I oder II,



I



II

worin Z C_1-C_{11}-Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,
R_1 und R_2 unabhängig voneinander H, C_1-C_4-Alkyl oder eine Gruppe -Z-COOH bedeutet,
R_3 C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe -N(R_4)(R_5), -OR_6 oder -SR_6 bedeutet,
R_4 und R_5 unabhängig voneinander H, C_1-C_{12}-Alkyl, C_2-C_4-Hydroxyalkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder eine Gruppe -Z-COOH bedeuten oder R_4 und R_5 zusammen C_4-C_6-Alkylen oder 3-Oxapentylen bedeuten,
R_6 Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl oder Phenyl bedeutet,
m null oder 1 ist, X Schwefel, Sauerstoff oder NH bedeutet,
R_7 Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Halogen, C_1-C_4-Alkoxy, Carboxy, Amino oder Nitro bedeutet,
R_8, R_9, R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12}-Alkyl, C_1-C_4-Hydroxyalkyl, C_2-C_6-Carboxyalkyl, C_2-C_{10}-Alkoxyalkyl, Carboxyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten oder R_8 und R_9 zusammen eine direkte Bindung bedeuten, wobei mindestens 2 der Gruppen R_8, R_9, R_{10} und R_{11} eine Carboxyl- oder Carboxylalkylgruppe sind, oder eines Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzes einer solchen Polycarbonsäure,
40-72 Gew.-% Wasser, 0,1 bis 2 Gew.-% eines Dispergiermittels und 0,01 bis 0,5 Gew.-% eines Verdickungsmittels.

2. Dispersion gemäß Anspruch 1, worin
Z C_1-C_8-Alkylen bedeutet, R_1 und R_2 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl bedeuten,
R_3 eine Gruppe -N(R_4)(R_5) ist, R_4 Wasserstoff, Cyclohexyl oder C_1-C_{12}-Alkyl bedeutet,
R_5 C_1-C_{12}-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe -Z-COOH bedeutet oder R_4 und R_5 zusammen 1,5-Pentylen oder 3-Oxa-1,5-pentylen bedeuten,
m null oder 1 ist, X Schwefel ist, R_7 Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeutet, R_8 und R_{10} Wasserstoff sind,
R_9 und R_{11} Carboxyl oder C_2-C_4-Carboxyalkyl bedeuten.

3. Dispersion gemäß Anspruch 1, worin Z Pentamethylen, R_1 und R_2 Wasserstoff, R_3 eine Gruppe -NH-$(CH_2)_5$-COOH, X Schwefel, R_7 Wasserstoff, m null oder 1, R_8 und R_{10} Wasserstoff, R_9 Carboxyl, R_{11} Carboxymethyl bedeuten.

4. Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polycarbonsäure-Korrosionsinhibitor 2,4,6-Tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin oder Benzthiazol-2-yl-thiobernsteinsäure ist.

5. Dispersion gemäß Anspruch 1, enthaltend 40-53 Gew.-% einer Verbindung der Formel I, oder II, 45-58 Gew.-% Wasser, 0.1 bis 2 Gew.-% eines Dispergiermittels und 0.01 bis 0.5 Gew.-% eines Verdickungsmittels.

6. Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein anionisches oder nichtionisches Tensid ist.

7. Dispersion gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel ein modifiziertes Polysaccharid ist.

8. Dispersion gemaß Anspruch 1, enthaltend zusätzlich 0.05 bis 0.5 Gew.-% eines Biocides, insbesondere eines Fungicides.

9. Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzlichen Korrosionsinhibitor 10-50 Gew.-% , bezogen auf das Gesamtgewicht an Korrosionsinhibitoren, Anthranilsäure enthält.

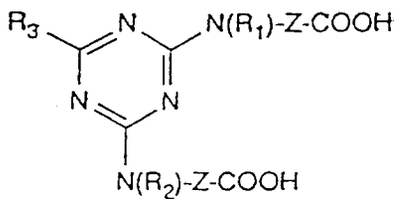
10. Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzlichen Korrosionsinhibitor 20-40 Gew.-% , bezogen auf das Gesamtgewicht an Korrosionsinhibitoren, Anthranilsäure enthält.

11. Verfahren zur Herstellung einer fließfähigen wäßrigen Dispersion eines Polycarbonsäure-Korrosionsinhibitors der Formeln I oder II gemäß Anspruch 1, enthaltend 25-57 Gew.-% des Korrosionsinhibitors, 40-72 Gew.-% Wasser, 0.1-2 Gew.-% eines Dispergiermittels und 0.01 bis 0.5 Gew.-% eines Verdickungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man den durch Filtration gewonnenen feuchten Korrosionsinhibitor mit dem Dispergiermittel und dem Verdickungsmittel und gegebenenfalls der nötigen Menge Wasser vermischt und das Gemisch so lange rührt bis es fließfähig ist

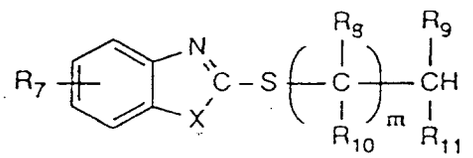
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Rühren bei Raumtemperatur geschieht.

Claims

1. A flowable aqueous dispersion of a solid polycarboxylic acid corrosion inhibitor comprising 25-57 % by weight of corrosion inhibitor of formula I or II



I



II

wherein Z is C_1-C_{11}alkylene, cyclohexylene or phenylene,
R_1 and R_2 are each independently of the other H, C_1-C_4alkyl or a group -Z-COOH,
R_3 is C_1-C_{12}alkyl, phenyl or a group -N(R_4)(R_5), -OR_6 or -SR_6,
R_4 and R_5 are each independently of the other H, C_1-C_{12}alkyl, C_2-C_4hydroxyalkyl, cyclohexyl, phenyl or a group -Z-COOH, or R_4 and R_5 together are C_4-C_6alkylene or 3-oxapentylene, R_6 is hydrogen, C_1-C_{12}alkyl or phenyl,
m is zero or 1, X is sulfur, oxygen or NH,
R_7 is hydrogen, C_1-C_4alkyl, halogen, C_1-C_4alkoxy, carboxyl, amino or nitro, R_8, R_9, R_{10} and R_{11} are each independently of one another hydrogen, C_1-C_{12}alkyl, C_1-C_4hydroxyalkyl, C_2-C_6carboxyalkyl, C_2-C_{10}alkoxyalkyl, carboxyl, phenyl or benzyl, or R_8 and R_9 together are a direct bond, with at least 2 of the groups R_8, R_9, R_{10} and R_{11} being a carboxyl or carboxyalkyl group, or of an alkali metal salt, ammonium salt or amine salt of such a polycarboxylic acid, 40-72 % by weight of water, 0.1 to 2 % by weight of a dispersant and 0.01 to 0.5 % by weight of a thickener.

2. A dispersion according to claim 1, wherein
Z is C_1-C_8alkylene, R_1 and R_2 are hydrogen or C_1-C_4alkyl,
R_3 is a group -N(R_4)(R_5), R_4 is hydrogen, cyclohexyl or C_1-C_{12}alkyl,
R_5 is C_1-C_{12}alkyl, phenyl or a group -Z-COOH, or R_4 and R_5 together are 1,5-pentylene or 3-oxa-1,5-pentylene,
m is zero or 1, X is sulfur, R_7 is hydrogen, methyl or chloro, R_8 and R_{10} are hydrogen, and
R_9 and R_{11} are carboxyl or C_2-C_4carboxyalkyl.

3. A dispersion according to claim 1, wherein Z is pentamethylene, R_1 and R_2 are hydrogen, R_3 is a group -NH-$(CH_2)_5$-COOH, X is sulfur, R_7 is hydrogen, m is zero or 1, R_8 and R_{10} are hydrogen, R_9 is carboxyl and R_{11} is carboxymethyl.

4. A dispersion according to claim 1, wherein the polycarboxylic acid corrosion inhibitor is 2,4,6-tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine or benzothiazol-2-ylthiosuccinic acid.

5. A dispersion according to claim 1 comprising 40-53 % of a compound of formula I or II, 45-58 % of water, 0.1 to 2 % of a dispersant and 0.01 to 0.5 % of a thickener.

6. A dispersion according to claim 1, wherein the dispersant is an anionic or nonionic surfactant.

7. A dispersion according to claim 6, wherein the thickener is a modified polysaccharide.

8. A dispersion according to claim 1, which additionally comprises 0.05 to 0.5 % by weight of a biocide, in particular a fungicide.

9. A dispersion according to claim 1, which comprises as additional corrosion inhibitor 10-50 % by weight, based on the total weight of corrosion inhibitors, of anthranilic acid.

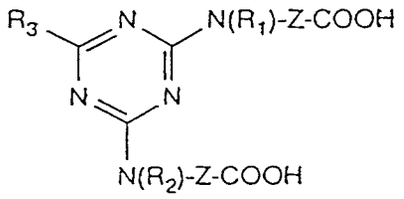
10. A dispersion according to claim 1, which comprises as additional corrosion inhibitor 20-40 % by weight, based on the total weight of corrosion inhibitors, of anthranilic acid.

11. A process for the preparation of a flowable agueous dispersion of a polycarboxylic acid corrosion inhibitor of the formula I or II according to claim 1, comprising 25-57 % by weight of the corrosion inhibitor, 40-72 % by weight of water, 0.1-2 % by weight of a dispersant and 0.01 to 0.5 % by weight of a thickener, which comprises mixing the moist corrosion inhibitor, obtained by filtration, with the dispersant and the thickener and, if desired, with the necessary amount of water, and stirring the mixture until it is flowable.

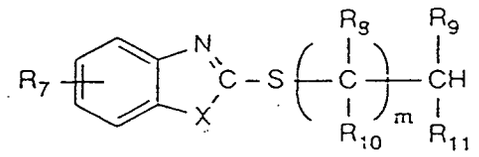
12. A process according to claim 11, wherein stirring is carried out at room temperature.

Revendications

1. Dispersion liquide fluide d'un inhibiteur de corrosion solide à base d'acide polycarboxylique, contenant de 25 à 50 % en poids de l'inhibiteur de corrosion ayant les formules I ou II :



I



II

dans lesquelles Z est un radical alkylène en C_1 à C_{11}, cyclohexylène ou phénylène,

R_1 et R_2, indépendamment l'un de l'autre, sont H ou un radical alkyle en C_1 à C_4 ou un groupe -Z-COOH,

R_3 est un radical alkyle en C_1 à C_{12}, un groupe phényle ou un groupe $-N(R_4)(R_5)$, $-OR_6$ ou $-SR_6$,

R_4 et R_5, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun H ou un radical alkyle en C_1 à C_{12}, hydroxyalkyle en C_2 à C_4, cyclohexyle, phényle, ou encore un groupe -Z-COOH, ou bien R_4 et R_5 représentent ensemble un radical alkylène en C_4 à C_6 ou 3-oxapentylène,

R_6 est un hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_{12} ou le groupe phényle,

m vaut 0 ou 1, X est le soufre, l'oxygène ou NH,

R_7 est un hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4, halogéno ou alcoxy en C_1 à C_4, ou le radical carboxy, amino ou nitro,

R_8, R_9, R_{10} et R_{11}, indépendamment les uns des autres, sont chacun un hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_{12}, hydroxyalkyle en C_1 à C_4, carboxyalkyle en C_2à C_6, alcoxyalkyle en C_2 à C_{10}, carboxyle, phényle ou benzyle, ou bien R_8 et R_9 forment ensemble une liaison directe, où au moins deux des groupes R_8, R_9, R_{10} et R_{11} sont des groupes carboxyle ou carboxyalkyle, ou d'un sel d'un métal alcalin, d'ammonium ou d'amine d'un tel acide polycarboxylique,

40 à 72 % en poids d'eau, 0,1 à 2 % en poids d'un dispersant et 0,01 à 0,5 % en poids d'un épaississant.

2. Dispersion selon la revendication 1, dans laquelle :

Z est un radical alkylène en C_1 à C_8, R_1 et R_2 sont chacun un hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_4,

R_3 est un groupe $-N(R_4)(R_5)$, R_4 est un hydrogène ou un radical cyclohexyle ou alkyle en C_1 à C_{12},

R_5 est un radical alkyle en C_1 à C_{12} ou phényle, ou un groupe -Z-COOH, ou bien R_4 et R_5 forment ensemble un radical 1,5-pentylène ou 3-oxa-1,5-pentylène,

m vaut 0 ou 1, X est le soufre, R_7 est un hydrogène ou le radical ou chloro, R_8 et R_{10} sont des hydrogènes,

R_9 et R_{11} sont chacun un radical carboxyle ou carboxyalkyle en C_2 à C_4.

3. Dispersion selon la revendication 1, dans laquelle Z est le radical pentaméthylène, R_1 et R_2 sont des hydrogènes, R_3 est un groupe $-NH-(CH_2)_5-COOH$, X est le soufre, R_7 est l'hydrogène, m vaut 0 ou 1, R_8 et R_{10} sont des hydrogènes, R_9 est le radical carboxyle, R_{11} est le radical carboxyméthyle.

4. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'inhibiteur de corrosion à base d'acide polycarboxylique est la 2,4,6-tris(5-carboxypentylamino)-1,3,5-triazine ou l'acide benzothiazole-2-yl-thiosuccinique.

5. Dispersion selon la revendication 1, qui contient 40 à 53 % en poids d'un composé de formules I ou II, 45 à 58 % en poids d'eau, 0,1 à 2 % en poids d'un dispersant et 0,01 à 0,5 % en poids d'un épaississant.

6. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dispersant est un tensioactif anionique ou non ionique.

7. Dispersion selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'épaississant est un polysaccharide modifié.

8. Dispersion selon la revendication 1, qui contient en outre 0,05 à 0,5 % en poids d'un biocide, notamment d'un fongicide.

9. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient comme inhibiteur de corrosion additionnel 10 à 50 % en poids, par rapport au poids total d'inhibiteurs de corrosion, d'acide anthranilique.

10. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme inhibiteur de corrosion additionnel, 20 à 40 % en poids, par rapport au poids total des inhibiteurs de corrosion, d'acide anthranilique.

11. Procédé pour préparer une dispersion aqueuse fluide d'un inhibiteur de corrosion à base d'acide polycarboxylique de formules I ou II selon la revendication 1, contenant 25 à 57 % en poids de l'inhibiteur de corrosion, 40 à 72 % en poids d'eau, 0,1 à 2 % en poids d'un dispersant et 0,01 à 0,5 % en poids d'un épaississant, caractérisé en ce qu'on mélange l'inhibiteur de corrosion humide, obtenu par filtration, au dispersant et à l'épaississant, et éventuellement à la quantité nécessaire d'eau, et on agite le mélange jusqu'à ce qu'il soit fluide.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'agitation a lieu à la température ambiante.