

⑫

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
11.03.87

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 F 11/14**

②① Anmeldenummer: **80105766.2**

②② Anmeldetag: **25.09.80**

⑤④ **Hartwasserstabile Korrosionsschutzmittel.**

③⑩ Priorität: **04.10.79 DE 2940258**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.04.81 Patentblatt 81/15

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.04.83 Patentblatt 83/14

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung
über den Einspruch:
11.03.87 Patentblatt 87/11

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 002 780
DE - A - 1 545 298
DE - A - 1 645 745
DE - B - 1 090 486
FR - A - 1 546 272
SE - A - 7 712 954
US - A - 3 878 227

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

⑦③ Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

⑦② Erfinder: **Fröhlich, Horst, Dr., Eichenweg 19,**
D-6239 Eppstein/Taunus (DE)
Erfinder: **Helwerth, Rainer, Dr.,**
Georg-Büchner-Strasse 27, D-6236 Eschborn (DE)

EP 0 026 878 B2

Beschreibung

Im gesamten Bereich der Metallverarbeitung und Metalloberflächenbehandlung sowie in Kühlkreisläufen ist es üblich, zur Vermeidung unerwünschter Korrosionserscheinungen mehr oder minder stark alkalisch wässrige Lösungen einzusetzen, die korrosionsinhibierende Zusätze für Eisen- und Nichteisenmetalle enthalten. Dies gilt beispielsweise für so weit verbreitete Prozesse wie die spangebende und spanlose Metallumformung, die Reinigungsbehandlung von Metalloberflächen oder den Innenschutz strömender wässriger Systeme.

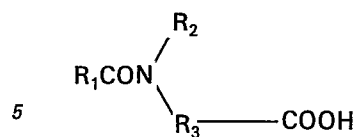
Bekannte und weitverbreitete korrosionsinhibierende Zusätze sind beispielsweise anorganische Salze wie Natriumnitrit oder Chromate, gegen deren weitere Verwendung auf diesen Arbeitsgebieten jedoch zunehmend toxikologische bzw. ökologische Gründe sprechen.

In jüngerer Zeit weicht man deshalb auf organische Inhibitorensysteme aus, die die genannten Nachteile nicht mehr zeigen. So werden beispielsweise gemäß der DE-B 1 298 672 Alkylarylsulfonamidocarbonsäuren bzw. deren Salze für diesen Zweck vorgeschlagen. Bekannt ist auch die Verwendung von alkylsubstituierten Benzoesäuren. Die genannten Typen haben aber auch schwerwiegende Nachteile. Salze der alkylsubstituierten Benzoesäuren beispielsweise besitzen eine starke Empfindlichkeit gegenüber der Wasserhärte, was die Verwertbarkeit etwa auf dem Sektor der mineralölfreien Zerspanungsflüssigkeiten stark herabmindert. Ähnliche negative Eigenschaften, jedoch geringer ausgeprägt, zeigen auch Alkanolaminsalze der angeführten Alkylarylsulfonamidocarbonsäuren. Hierbei kommt es mit zunehmender Gebrauchsdauer der Funktionsflüssigkeiten aufgrund von Verdampfungsverlusten an reinem Wasser und der damit verbundenen Aufhärtung der Gebrauchslösung zu einer Ausscheidung schwerlöslicher Calcium- bzw. Magnesiumsalze, die zur Bildung von kristallinen Rückständen auf den Maschinen und zur Verarmung der Lösung an wirksamer Substanz führt.

Bekannt ist auch die Verwendung von N-Acylaminocarbonsäuren in Form ihrer Salze als Korrosionsschutzmittel. So ist in SE-A 7 712 954 die Verwendung der Hydrazinsalze dieser Säuren beschrieben.

Weiterhin ist aus der DE-A 1 645 745 bekannt, die N-Acylaminocarbonsäuren in Form ihrer Salze mit N-Alkyl-alkylendiaminen einzusetzen. Bedingt durch die Anwesenheit dieses speziellen Amins sind die in diesem Dokument beschriebenen Salze öllöslich und können daher in Systemen eingesetzt werden, die auf flüssigen Kohlenwasserstoffen basieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wassermischbare, hartwasserstabile Korrosionsschutzmittel, die eine Verbindung der Formel



enthalten,
wobei

R₁ verzweigtes C₆-C₁₃-Alkyl oder C₅- oder C₆-Cycloalkyl und Polycycloalkyl mit 6 bis 13 C-Atomen, die durch 1 bis 2 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein können,

R₂ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl und

R₃ C₁-C₁₁ Alkyl in gerader oder verzweigter Kette bedeuten und diese Verbindungen in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Triäthanolamin-, Diäthanolamin-, Triisopropanolamin-, Mono-, Di- oder Triäthylamin-, Monoisopropylamin-, Mono-2'-äthylcyclohexylamin-, Mono-i-nonylamin-, 2-Methyl-2'-aminopropanol-, Cyclohexylamin-, N,N'-dimethylcyclohexylamin-, N-Hexylamin-, N-Octylamin-, Triisobutylamin-, Di-N-hexylamin-, Äthylendiamin-, Diäthylentriamin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholin-Salze vorliegen.

Als Basen, die für eine Neutralisation der oben beschriebenen Carbonsäuren geeignet sind, kommen Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallcarbonate sowie die entsprechenden Erdalkaliverbindungen in Frage, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid und Bariumhydroxid. Darüber hinaus kommen als Basen auch folgende organische Amine in Betracht: Triäthanolamin, Diäthanolamin, Triisopropanolamin, Mono-, Di- und Triäthylamin, Monoisopropylamin, Mono-2'-äthylcyclohexylamin, Mono-i-nonylamin, 2-Methyl-2'-aminopropanol, Cyclohexylamin, N,N'-dimethylcyclohexylamin, N-Hexylamin, N-Octylamin, Triisobutylamin, Di-N-hexylamin, Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin. Für die Salzbildung können die Säuren und die Base in stöchiometrischen Mengen oder auch jeweils eine Komponente im Überschuss verwendet werden.

Die beanspruchten Korrosionsschutzmittel können allein oder in Mischung mit bekannten Metallbearbeitungsflüssigkeiten oder wässrigen Ölemulsionen verwendet werden. Die Korrosionsschutzmittel können als wässrige Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen angewendet werden. Die Anwendungskonzentration, in der die beanspruchten Korrosionsschutzmittel eingesetzt werden, hängt ab vom Verwendungszweck der Flüssigkeit, mit der die Eisen- und Nichteisenmetalle in Berührung kommen. Sie liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.%. Für die Wirkung der beanspruchten Korrosionsschutzmittel ist es wesentlich, dass die Alkylgruppe R₁ der oben angegebenen Formel verzweigt ist. Diese Säuren erhält man in bekannter Weise durch Umsetzung von Aminocarbonsäuren mit Carbonsäurechloriden nach bekannten Verfahren in Gegenwart von Alkali im Sinne einer Schotten-Baumann-Reaktion.

Die Aminocarbonsäuren gewinnt man beispielsweise durch Hydrolyse von Lactamen wie ϵ -Caprolactam oder γ -Butyrolactam oder durch die Anlagerung primärer Amine an Acrylsäure-, Methacrylsäure- oder Crotonsäureester oder -nitrile und nachfolgende Verseifung. Als Beispiel für Aminocarbonsäuren seien Ω -Aminoundecansäure, ϵ -Aminocapronsäure, γ -Aminobuttersäure, β -Alaninglycin-N-n-butyl- β -aminopropionsäure, N-i-Propyl- β -aminopropionsäure, N-Cyclohexyl- β -aminopropionsäure, N-Cyclohexyl- α -methyl- β -aminopropionsäure und N-Cyclohexyl- β -methyl- β -aminopropionsäure genannt. Beispiele für Säurechloride sind Pivalinsäurechlorid, 2-Äthylhexansäurechlorid, Isononansäurechlorid, Bicycloheptensäurechlorid, Tricyclodecansäurechlorid, Naphthensäurechlorid und Neodecansäurechlorid. Bevorzugt sind Isononansäurechlorid, 2-Äthylhexansäurechlorid und Neodecansäurechlorid.

Die Salze der oben beschriebenen Carbonsäuren besitzen eine ausgezeichnete Korrosionsschutzwirkung gegenüber Eisen und haben, was für die praktische Verwendung ausserordentlich wichtig ist, eine nur geringe Neigung zur Schaumbildung. Ausserdem sind sie sehr weitgehend unempfindlich gegenüber den Härtebildnern des Wassers und hinterlassen selbst unter extremen Elektrolytbelastungen beim Eintrocknen Rückstände, die als niedrigviskos-ölzig zu bezeichnen sind, und die nicht kleben. Diese Rückstände lassen sich leicht mit der Gebrauchslösung als auch mit frischem Wasser wieder auflösen.

Beispiel 1

2-Ethylhexanoyl- ϵ -aminocapronsäure

113 g (1,0 Mol) ϵ -Caprolactam werden in 280 ml Wasser gelöst und mit 120 g (1,0 Mol) 33-proz. Natronlauge 4 Stunden unter Stückfluss erhitzt. Man kühlt auf 20°C und tropft innerhalb 1 Stunde 158,4 g (0,975 Mol) 2-Ethylhexansäurechlorid und gleichzeitig zur Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 12 ca. 120 g 33-proz. Natronlauge bei 20–25°C zu. Die Lösung wird nachgerührt bis keine Natronlauge mehr verbraucht wird und anschliessend bei 50°C mit halkonz. Salzsäure auf pH 1 angesäuert. Man trennt in der Wärme ab und wäscht mit 350 ml Wasser. Die Säure wird am Rotationsverdampfer bei 75°C/100 ml Hg entwässert und fällt als fast farbloses viskoses Öl ab, das nach einiger Zeit kristallin erstarrt. Ausbeute 233 g (93%). Säurezahl 225, Wassergehalt 0,4%.

Beispiel 2

Mischung aus 2-Ethylhexanoyl- ϵ -aminocapronsäure und Isononanoyl- ϵ -aminocapronsäure

113 g (1 Mol) ϵ -Caprolactam werden wie in Beispiel 1 beschrieben hydrolysiert und anschliessend mit einer Mischung aus 79,6 g (0,49 Mol) 2-Ethylhexansäurechlorid und 86,5 g (0,49 Mol) Isononansäurechlorid, die getrennt oder auch aus einer äquimolaren Mischung von 3-Ethylhexansäure und Isononansäure nach bekannten Verfahren hergestellt werden können, entsprechend

Beispiel 1 umgesetzt. Man erhält 238,6 g (90,4%) eines fast farblosen Öls, Säurezahl 216.

Beispiel 3

Tricyclodecanoyl- ϵ -aminocapronsäure

113 g (1 Mol) ϵ -Caprolactam werden gemäss Beispiel 1 hydrolysiert und mit 181,7 g (0,91 Mol) Tricyclodecansäurechlorid umgesetzt. Man erhält die Titelverbindung als gelbes hochviskoses Öl in einer Ausbeute von 236,1 g (88,5%) mit einer Säurezahl von 194.

Beispiel 4

Isononanoyl- ϵ -aminocapronsäure

113 g (1 Mol) ϵ -Caprolactam werden wie in Beispiel 1 hydrolysiert und mit 172 g (0,975 Mol) Isononansäurechlorid umgesetzt. Die Aufarbeitung liefert 257,5 g (95%) eines fast farblosen viskosen Öls, das nach einiger Zeit kristallin erstarrt, Säurezahl 210.

Zur Herstellung eines wässrigen Korrosionsschutzmittels wurden jeweils 35 g Säure der Beispiele 1–4 mit 50 g Triethanolamin und 15 g Wasser zu einer klaren, homogenen Lösung vermischt.

Die Rückstandsbildung der nach den Ausführungsbeispielen erhaltenen Produkte wurde mittels eines Langzeit-Umpumptestes geprüft. Das Prinzip dieser Prüfmethode besteht darin, dass man ca. 10 l einer wässrigen Lösung der Korrosionsschutzmittel in grossvolumigen offenen Glasgefässen über längeren Zeitraum bei Raumtemperatur in einer Weise umpumpt, die geeignet ist, auf der Glaswandung Belagbildung durch Spritz- und Verdampfungsvorgänge hervorzurufen. Zu diesem Zweck wird in die Flüssigkeit eine elektrisch betriebene, handelsübliche Laborpumpe mit einer Förderleistung von 10 l/Min. eingebracht, die durch eine Schlauchleitung von 0,8 cm Durchmesser die Lösung ansaugt, über Niveau fördert und in scharfem Strahl wieder auf die Oberfläche des Badinhaltes zurückdrückt. Die Austrittsöffnung des Strahls befindet sich dabei ca. 15 cm oberhalb des Flüssigkeitsniveaus, der Eintrittswinkel des Strahls kann beliebig gewählt werden.

Die erwünschte Belagbildung auf den nicht überspülten Teilen der Gefässwandung tritt nun auf zweierlei Weise ein. Einmal sorgt der normale Spritzvorgang für eine Benetzung. Zum anderen reisst der Strahl beim Eintauchen ständig eine Vielzahl kleinerer Luftbläschen in tiefere Schichten mit, die, an der Flüssigkeitsoberfläche wieder zerplatzend, die Gefässwandung kontinuierlich mit einem Flüssigkeitsfilm besprühen. Bei dieser Verfahrensweise ist gleichzeitig die Gewähr hoher Verdampfungsraten auch bei Raumtemperatur gewährleistet. Sie liegt bei Füllmengen von 10 l in der Grössenordnung von 1 l/Tag. Die Verluste werden jeweils durch Trinkwasser von 20 dH (ca. 350 ppm) ersetzt, wodurch eine kontinuierliche Aufhärtung des Systems erreicht wird. Die Zunahme an Härtebildnern wird hierbei rechnerisch über die jeweils zugesetzten Nachfüllmengen ermittelt.

Für die Prüfungen wurden wässrige Zubereitungen mit einem Wirkstoffgehalt von 3% verwendet. Als Vergleichsproben wurden folgende Produkte herangezogen:

Vergleich A:

Homogene Mischung aus
35% Para-tertiär-butyl-benzoesäure
50% Triethanolamin
15% H₂O

Vergleich B:

Homogene Mischung aus
35%ε-(Benzolsulfonyl-methyl-amino)-n-capronsäure gemäss DE-C 1 298 672
50% Triethanolamin
15% H₂

Die Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

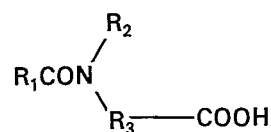
Tabelle

Ermittlung der Rückstandsbildung in Abhängigkeit von Testdauer und Wasserhärte

Testzeit (Std.)	Härtegehalt (ppm)	Rückstand Beisp. 1	Rückstand Beisp. 2	Rückstand Beisp. 3	Rückstand Beisp. 4	Rückstand Vergl. A	Rückstand Vergl. B
24	35	klar/flüssig		klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig
48	70	klar/flüssig		klar/flüssig	klar/flüssig	kristallin	klar/flüssig
42	105	klar/flüssig		klar/flüssig	klar/flüssig	kristallin	klar/flüssig
96	140	klar/flüssig		klar/flüssig	klar/flüssig		klar/flüssig
120	175	klar/flüssig		klar/flüssig	klar/flüssig		klar/flüssig
144	210	klar/flüssig		klar/flüssig	klar/flüssig		klar/flüssig
168	245	klar/flüssig		klar/flüssig	klar/flüssig		klar/flüssig
192	280	klar/flüssig		klar/flüssig	klar/flüssig	kristallin	kristallin
216	315	klar/flüssig		klar/flüssig	klar/flüssig		
24	385	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig	kristallin	klar/flüssig
48	420	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig		klar/flüssig
72	455	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig		kristallin
96	490	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig		
120	525	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig	klar/flüssig		
144	560	klar/flüssig	klar/flüssig	kristallin	klar/flüssig		
168	595	klar/flüssig	klar/flüssig		klar/flüssig		
192	630	klar/flüssig	klar/flüssig		klar/flüssig		
216	665	klar/flüssig	klar/flüssig		klar/flüssig		

Patentansprüche

1. Hartwasserstabile Korrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel



enthalten, wobei

R₁ verzweigtes C₆-C₁₃-Alkyl oder C₅- oder C₆-Cycloalkyl und Polycycloalkyl mit 6 bis 13 C-Atomen, die durch 1 oder 2 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein können,

R₂ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl und

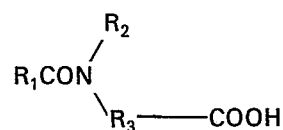
R₃ C₁-C₁₁ Alkylen in gerader oder verzweigter Kette bedeuten und diese Verbindungen in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Triäthanolamin-, Diäthanolamin-, Triisopropanolamin-, Mono-, Di- oder Triäthylamin-, Monoisopropylamin-, Mono-2'-äthylcyclohexylamin-, Mono-ionylamin-, 2-Methyl-2'-aminopropanol-, Cyclohexylamin-, N,N'-dimethylcyclohexylamin-,

N-Hexylamin-, N-Octylamin-, Triisobutylamin-, Di-N-hexylamin-, Äthylendiamin-, Diäthylentriamin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholin-Salze vorliegen.

2. Hartwasserstabiles Korrosionsschutzmittel, bestehend aus einer 0,5 bis 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung, Dispersion oder Emulsion der Verbindung gemäss Anspruch 1.

Claims

1. Anticorrosive stable to hard water, which comprises a compound of the formula



in which

R₁ is branched C₆-C₁₃-alkyl or C₅- or C₆-cycloalkyl, or polycycloalkyl having from 6 to 13 carbon atoms optionally substituted by 1 or 2 C₁-C₄-alkyl groups,

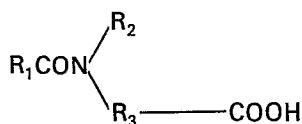
R_2 is hydrogen or C_1 - C_6 -alkyl, and

R_3 is C_1 - C_{11} -alkylene in linear or branched chain in the form of their alkali metal-, alkaline earth metal-, triethanolamine-, diethanolamine-, triisopropanolamine-, mono-, di- or triethylamine-, monoisopropylamine-, mono-2'-ethylcyclohexylamine-, mono-i-nonyl-amine-, 2-methyl-2'-aminopropanol-, cyclohexylamine-, N,N'-dimethylcyclohexylamine-, N-hexylamine-, N-octylamine-, tri-isobutylamine-, di-N-hexylamine-, ethylene diamine-, diethylene triamine-, piperidine-, piperazine- or morpholine-salts.

2. Anticorrosive stable to hard water consisting substantially of a 0.5 to 10 weight % aqueous solution, dispersion or emulsion of the compound as claimed in claim 1.

Revendications

1. Agents de protection contre la corrosion stables à l'eau dure, caractérisés en ce qu'ils contiennent un composé répondant à la formule:



dans laquelle:

R_1 désigne un alkyle en C_6 - C_{13} ramifié, un cycloalkyle en C_5 ou C_6 ou un polycycloalkyle en C_6 à C_{13} , qui peuvent porter 1 ou 2 radicaux alkyles en C_1 à C_4 ,

R_2 désigne l'hydrogène ou un alkyle en C_1 à C_6 et

R_3 désigne un alkylène en C_1 à C_{11} en une chaîne linéaire ou ramifiée, et ces composés sous la forme de leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, de triéthanolamine, de diéthanolamine, de triisopropanolamine, de mono-, di- et triéthylamines, de mono-isopropylamine, de mono-(éthyl-2 cyclohexyl)-amine, de mono-isononylamine, de méthyl-2 amino-2 propanol, de cyclohexyl-amine, de N,N'-diméthyl-cyclohexylamine, de N-hexylamine, de N-octyl-amine, de triisobutylamine, de di-N-hexylamine, d'éthylène-diamine, de diéthylène-triamine, de pipéridine, de pipérazine ou de morpholine.

2. Agent de protection contre la corrosion stable à l'eau dure qui est constitué d'une solution, dispersion ou émulsion aqueuse à 0,5 à 10% en poids d'un composé suivant la revendication 1.