



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0 041 039  
A1

⑯

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 81810168.5

㉓ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 23 F 11/16, C 10 M 3/00

㉒ Anmeldetag: 01.05.81

㉔ Priorität: 08.05.80 GB 8015260

㉕ Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,  
CH-4002 Basel (CH)

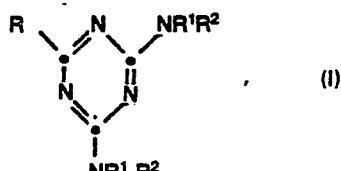
㉖ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.12.81  
Patentblatt 81/48

㉗ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT

㉘ Erfinder: Clark, David Ronald, Dr., 16 Ennerdale Drive,  
Sale Cheshire, M33 5NE (GB)

㉙ Verwendung von Salzen oder Teilestern von Aminotriazincarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für Metalle in wässrigen Systemen.

㉚ Ein wässriges System, welche als Korrosionsinhibitor ein wasserlösliches Salz einer Aminotriazincarbonsäure oder eines Teilesters derselben der allgemeinen Formel I



bedeuten Wasserstoff, eine Gruppe  $-\text{CHR}^4\text{SR}^3$  oder eine Gruppe  $-\text{CHR}^4\text{SR}^5\text{COOQ}$ , wobei Q für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkylgruppe,  $\text{R}^4$  für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{--C}_3$ -Alkylgruppe oder die Gruppe  $-\text{COOQ}$  und  $\text{R}^5$  für eine zweiwertige, geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls durch eine weitere  $-\text{COOQ}$ -Gruppe substituierte  $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkylengruppe stehen.

Die Verbindung der Formel I enthält mindestens zwei  $-\text{CHR}^4\text{SR}^5\text{COOH}$ -Gruppen.

EP 0 041 039 A1  
in der R eine Gruppe  $-\text{NR}^1\text{R}^2$ , eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls durch eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen substituierte, einkernige  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Arylgruppe darstellt, oder in der R für einen Rest der Formel

oder für einen Rest der Formel  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$  steht.  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in Formel I sind gleich oder verschieden und

0041039

- 1 -

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

3-12851/+

**BEZEICHNUNG GEÄNDERT**  
**siehe Titelseite**

Die Verwendung der Salze von Aminotriazincarbonsäuren oder Teilestern derselben als Korrosionsinhibitoren für Metalle und entsprechende Mittel

---

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen Salzen gewisser Aminotriazinpolycarbonsäuren und Halbester davon als Korrosionsinhibitoren für die Anwendung in wässrigen Systemen, wie beispielsweise in wässrigen Oberflächenbeschichtungsmitteln, wie Emulsionsfarben oder wässrigen Pulverbeschichtungssysteme oder in wässrigen Kühlssystemen, aber insbesondere in Schmiermittel- und Kühlssystemen in Metallbearbeitungs-Verfahren.

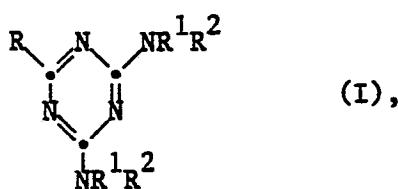
In den vergangenen Jahren sind grosse technische Anstrengungen unternommen worden, um die Probleme, welche bei der Verhinderung von Korrosion und Rosten von Metallen in Wasser-Kreislaufsystemen auftreten, zu lösen. Es wurden verschiedene synergistische Korrosionsinhibitor-Zusammensetzungen vorgeschlagen, beispielsweise die in dem GB-Patent 1 374 270 Beschriebene, in der Mischungen von organischen Substanzen und Zinksalzen verwendet werden, und Mischungen von organischem Material mit Chromaten gemäss dem US-Patent 3 133 028. Diese bekannten Kompositionen weisen aber verschiedene Nachteile auf. So ist beispielsweise auf die sich ergebenden Probleme bezüglich der Toxidität von Schwermetallen, wie Chrom und Zink, hinzuweisen. Im Hinblick auf Umweltschutz setzte eine Suche nach entsprechenden Alternativen ein. Synergistische Korrosionsinhibitor-Mischungen, welche keine Schwermetalle enthalten, werden z.B. in dem GB-Patent 1 392 044 beschrieben. Es handelt sich um Mischungen von organischen Substanzen mit Nitriten. Derartige Kompositionen weisen aber den Nachteil auf, dass die Nitrite

unter den Arbeitsbedingungen zu Nitraten oxydiert werden können, welches zur Herabsetzung der Wirksamkeit des Inhibitors führt und andererseits das Wachsen von Microorganismen begünstigt. Auch kann es zu einer Reaktion zwischen den Nitriten und Aminen kommen, wobei giftige N-Nitroso-Verbindungen entstehen.

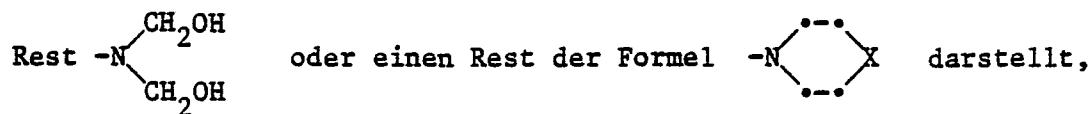
Auch Mischungen von Natriumnitrit und Triäthanolamin sind eingesetzt worden, um die Korrosion in Metallbearbeitungssystemen zu inhibieren. Wegen der erheblichen Toxizitätsprobleme und insbesondere wegen der Gesetzgebung über Abwassersysteme in einigen Industrieländern hat man Abstand genommen von der Verwendung derartiger giftiger Substanzmischungen.

Es wurde nun gefunden, dass überraschend wasserlösliche Salze gewisser Aminotriazinpolycarbonsäuren und Teilester davon die Umweltprobleme der bekannten Systeme nicht aufwerfen, und dass dieselben ausgezeichnete Korrosionsinhibitoren für wässrige Metallbearbeitungssysteme und für wässrige Oberflächenbeschichtungs-Systeme sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein wässriges System, enthaltend als Korrosionsinhibitor ein wasserlösliches Salz einer Aminotriazinpolycarbonsäure oder eines Teilesters (Halbester) dieser Säure der allgemeinen Formel I



in der R die Gruppe  $-NR^1R^2$ , eine geradkettige oder verzweigte  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen substituierte, einkernige  $C_1-C_{10}$ -Arylgruppe, den



in der X die Gruppe  $-CH_2-$  oder  $-O-$  bedeutet, in der  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine Gruppe  $-CHR^4SR^3$  oder eine Gruppe  $-CHR^4SR^5COOQ$  bedeuten, wobei Q für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte  $C_1-C_8$ -Alkylgruppe,  $R^3$  für eine geradkettige oder verzweigte  $C_1-C_{12}$ -Alkylgruppe,  $R^4$  für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte  $C_1-C_3$ -Alkylgruppe oder die Gruppe  $-COOR$  und  $R^5$  für eine zweiwertige, geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls durch eine weitere  $-COOQ$ -Gruppe substituierte  $C_1-C_4$ -Alkylengruppe stehen, mit der Massgabe, dass die Verbindung der Formel I mindestens zwei  $-CHR^4SR^5COOH$ -Gruppen enthalten.

Wenn R eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe bedeutet, so handelt es sich vorzugsweise um Methyl. Wenn R für eine Arylgruppe steht, welche durch wasserlöslichmachende Gruppen substituiert ist, so ist letztere Gruppe beispielsweise  $-OH$  oder  $-COOH$ .

Das erfindungsgemäße System enthält vorzugsweise solche Verbindungen der Formel I, in der R für  $-NR^1R^2$  und  $R^1$  und  $R^2$  für die Gruppe  $-CHR^4SR^5COOQ$  stehen, wobei  $R^4$  Wasserstoff,  $R^5$  eine Methylen- oder Aethylengruppe und Q Wasserstoff bedeuten.

Unter Metallbearbeitung ist die werkstattmässige oder fabrikmässige Bearbeitung von Metallen zu verstehen, wie z.B. Bohren, Walzen, Fräsen, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen und Gewindeschneiden und auch nicht spanabhebende Verformung, Ziehen und Strecken.

Die Schmiermittel/Kühlmittel-Zusammensetzung kann eine wasserlösliche Schneide- oder Schleifflüssigkeit sein, wie z.B.:

- a) Wässrige Konzentrate von einem oder mehreren Korrosionsinhibitoren gemäss der Erfindung und gegebenenfalls von einem oder mehreren Anti-Wear-Additiven, welche im Verhältnis 1:50 bis 1:100 verdünnt gewöhnlich als Schleifflüssigkeiten verwendet werden.

- b) Polyglykole, welche Biocide, Korrosionsinhibitoren gemäss der Erfindung und Anti-Wear-Additive enthalten und welche in Verdünnungen von 1:20 bis 1:40 für Schneidoperationen und in Verdünnungen von 1:60 bis 1:80 für Schleifen verwendet werden.
- c) Halbsynthetische Schneidflüssigkeiten, welche b) ähnlich sind aber zusätzlich 10 bis 25% Oel enthalten, welches genügend Emulgiermittel enthalten, um das in Wasser gelöste Produkt homogen durchscheinend erhält.
- d) Ein emulgierbares Mineralöl-Konzentrat, welches z.B. Emulgiermittel, Korrosionsinhibitoren gemäss der Erfindung, Extrem-Anti-Wear-Additive, Biocide, Antischaummittel, Kupplungsagentien und dergleichen enthalten. Sie werden im allgemeinen im Verhältnis 1:10 bis 1:50 zu einer weissen, opaken Emulsion verdünnt.
- e) Ein d) ähnliches Produkt, welches weniger Oel und mehr Emulgiermittel enthält und welches nach der Verdünnung auf 1:50 bis 1:100 eine durchscheinende Emulsion für Schneid- oder Schleifverfahren ergibt.

Das Salz der Verbindung der Formel I ist vorzugsweise ein Alkalisalz, insbesondere ein K- oder Na-Salz oder aber ein Aminsalz, insbesondere ein Triäthanolaminsalz.

Das wasserlösliche Amin, welches das Salz mit den Verbindungen der Formel I bildet, kann ein Mono-, Di- oder Trialkylamin mit bis 8 C-Atomen sein, wie z.B. Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Di-n-butylamin, Trimethylamin, Triäthylamin oder Cycloalkylamin enthaltend bis zu 6 C-Atomen wie Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, ein Mono-, Di- oder Trialkanolamin enthaltend 1 bis 9 C-Atome, wie Aethanolamin, 2-Hydroxypropylamin, 3-Hydroxypropylamin, 4-Hydroxybutalamin, 6-Hydroxyhexylamin, 8-Hydroxyoctylamin, Diäthanolamin, Dipropanolamin, Triäthanolamin, Dimethylaminopropylamin,

Morpholin, Pyridin, Chinolin, Aethylendimain, Diäthylentriamin oder Pentaäthylenhexamin.

Die Salze können nach bekannten Verfahren durch Reaktion der Säure und der Base entweder in stöchiometrischem Verhältnis oder unter Ueberschuss einer der beiden Komponenten hergestellt werden. Der pH-Wert der Flüssigkeit beträgt vorzugsweise 7,5 bis 10, insbesondere 8 bis 9,5. Der pH-Wert wird zweckmässig durch Zusatz von Amin, vorzugsweise Triäthanolamin, eingestellt.

Insofern umfasst die vorliegende Erfindung auch eine Mischung eines wasserlöslichen Salzes einer Verbindung der Formel I mit einem wasserlöslichen Amin in einem Mengenverhältnis von 1:1 bis 1:10, welches soviel Wasser enthält, dass eine homogene Flüssigkeit vorliegt, welche weiter für die Anwendung verdünnt werden kann. Beispiele für bevorzugte Aminsalze der Verbindungen der Formel I für die Verwendung in wässrigen Systemen stellen die Triäthanolamin-Salze der folgenden Verbindungen dar:

- A) Hexakis-(N-2'-carboxyäthylthiomethyl)melamin
- B) Hexakis(N-carboxymethylthiomethyl)melamin
- C) Sym. und unsym. Tris(N-2-carboxy-äthylthiomethyl)melamin
- D) Sym. und unsym. Tris(N-carboxymethylthiomethyl)melamin
- E) Bis(N-2'-carboxyäthylthiomethyl)melamin
- F) Tetrakis(N-2'-carboxyäthylthiomethyl)acetoguanamin
- G) Tetrakis(N-2'-carboxyäthylthiomethyl)benzoguanamin
- H) Bis(N-2'-carboxyäthylthiomethyl)acetoguanamin
- I) Bis(N-carboxymethylthiomethyl)acetoguanamin
- J) Sym. und unsym. Tris[N-(1',3',4'-tricarboxy-2-thiabutyl)]melamin
- K) Hexakis[N-(3',4'-dicarboxy-2'-thiabutyl)]melamin
- L) Sym. und unsym. Tris[N-(1',4'-dicarboxy-2'-thiabutyl)]melamin
- M) Tetrakis[N-(1',4'-dicarboxy-2'-thiabutyl)]acetoguanamin
- N) Tetrakis[N-(1',3'-dicarboxy-2'-thiapropropyl)]benzoguanamin

- O) Eine Verbindung, welche durch Reaktion von Melamin mit Formaldehyd und Mercaptopropionsäure im Molverhältnis 1:2:2 entsteht.
- P) Eine Verbindung, welche durch Reaktion von Melamin mit Formaldehyd und Mercaptopropionsäure im Molverhältnis 1:1,5:1,5 entsteht.
- Q) Eine Verbindung, welche durch Reaktion von Melamin, Formaldehyd, Mercaptopropionsäure und n-Butylmercaptan im Molverhältnis 1:6:3:3 entsteht.
- R) Eine Verbindung, welche durch Reaktion von Melamin, Formaldehyd, Mercaptoessigsäure und  $\omega$ -Octylmercaptan im Molverhältnis 1:6:4:2 entsteht.

Die Menge der Verbindung der Formel I, welche während der Anwendung in dem wässrigen System vorliegt, beträgt im allgemeinen 0,005 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.% und insbesondere 0,05 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Systems.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Inhibierung von Metallkorrosion in wässrigen Systemen, wie z.B. in einem Metallbearbeitungsverfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Metall mit einem wässrigen System, welches ein Salz einer Verbindung der Formel I enthält, gegebenenfalls in Gegenwart eines Überschusses eines Amins in Berührung bringt. Vorzugsweise werden ein Triäthanolamine-Salz und überschüssiges Triäthanolamin verwendet.

Die erfindungsgemäss verwendeten Salze der Verbindungen der Formel I können auch als Korrosionsinhibitoren in Frostschutzmitteln und Hydraulikflüssigkeiten, welche Wasser und Glykol enthalten, und auch in wässrigen Oberflächenbeschichtungssystemen, wie wässrige Emulsionsfarben und wässrige Pulverbeschichtungssysteme, eingesetzt werden.

Beispiele für andere Korrosionsinhibitoren, welche zusätzlich zu den Salzen von Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemässen Systemen enthalten sein können, sind folgende Substanzen:

- a) Organische Säuren, ihre Ester oder Ammonium-, Amin-, Alkanolamin- und Metallsalze, wie beispielsweise Benzoesäure, p-tert.Butyl-benzoesäure, Dinatrium-sebacat, Triäthanolaminlaurat, iso-Pelargonsäure, das Triäthanolaminsalz der  $\omega$ -(p-Toluol-sulfonamidocapronsäure), Na-N-Lauryl-sarcosinat oder Nonylphenoxy-essigsäure.
- b) Stickstoffhaltige Substanzen der folgenden Typen: Fettsäurealkanolamide, Imidazoline, wie beispielsweise 1-Hydroxyäthyl-2-oleyl-imidazolin; Oxazoline, Triazole, wie z.B. Benzotriazol, und anorganische Salze, wie z.B. Na-Nitrit und -Nitrat.
- c) Phosphor enthaltende Substanzen, wie die folgenden Typen: Amino-phosphate, Phosphonsäuren oder anorganische Salze wie Na-Dihydrogen-phosphat.
- d) Schwefel enthaltende Substanzen wie die folgenden Typen: Natrium-, Calcium- oder Barium-petroleum-sulfonate oder heterocyclische wie Na-Mercaptobenzothiazole.

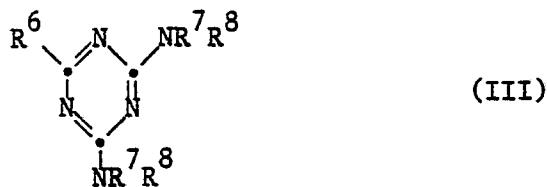
Extremdruck-Additive, welche in den erfindungsgemäßen Systemen enthalten sein können, sind beispielsweise Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Substanzen, wie z.B. geschwefelte Walöle, geschwefelte Fette, Tritoluolphosphate, chlorierte Paraffine oder äthoxylierte Phosphatester.

Die Verbindungen der Formel I sowie ihre Herstellung sind bekannt aus EP-Patentanmeldung Nr. 80810231.3 (Veröffentlichungsnummer 0 024254).

Die Säuren oder die Teilweiseester derselben der Formel I, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine Gruppe -CHR<sup>4</sup>SR<sup>5</sup>COOQ bedeuten, wobei R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und Q die vorher angegebene Bedeutung haben, können durch Reaktion von mindestens 2 Grammäquivalenten (Val) einer Mercaptocarbonsäure der allgemeinen Formel II

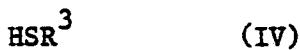


mit 1 Grammäquivalent eines gegebenenfalls alkylierten Kondensationsproduktes eines Aminotriazins mit einem Aldehyd der Formel  $\text{R}^4\text{CHO}$ , welches der Formel III



entspricht, erhalten werden, wobei  $\text{R}^6$  eine Gruppe  $-\text{NR}^7\text{R}^8$ , eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls durch eine wasserlöslichmachende Gruppe substituierte, einkernige  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylgruppe bedeutet und  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder eine Gruppe  $-\text{CHR}^4\text{-O-R}^9$ , in der  $\text{R}^9$  Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylgruppe bedeuten, und wobei die Reaktionspartner zur Herstellung des Kondensationsproduktes der Formel III derart gewählt wurden, dass in den Verbindungen der Formel III mindestens zwei  $-\text{CHR}^4\text{-O-R}^9$ -Gruppen enthalten sind.

Die Säuren und Teilweiseester der Formel I, in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und eine Gruppe  $-\text{CHR}^4\text{SR}^3$  oder eine Gruppe  $-\text{CHR}^4\text{SR}^5\text{COOQ}$  bedeuten, wobei  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und Q die vorher angegebene Bedeutung haben, können durch Reaktion von mindestens 2 Grammäquivalenten (Val) einer Mercaptocarbonsäure der Formel II und 1 bis 4 Grammäquivalenten eines Alkylmercaptans der Formel IV



mit 1 Grammäquivalent des Kondensationsproduktes der Formel III erhalten werden.

Diese Reaktionen können in der Weise durchgeführt werden, dass man die Komponenten bei Raumtemperatur oder vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, gewöhnlich bei 50° bis 150°C, in Gegenwart oder in Abwesenheit von geeigneten Lösungsmittel mischt. Als Lösungsmittel kommen Wasser, Methanol, Aethanol, Dioxan, Aceton, Essigsäure, Benzol oder Toluol in Frage. Gegebenenfalls wird ein Säure-Katalysator, wie Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt.

Wenn in Formel III mindestens einer der Reste R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> eine Gruppe -CHR<sup>4</sup>-O-R<sup>9</sup> bedeutet und R<sup>9</sup> für einen Alkylrest steht, ist das erhaltene Produkt allgemein eine Mischung der Säure der Formel I mit Q als Wasserstoff mit einem geringen Anteil des Esters der Formel I, in der Q eine identische Alkylgruppe R<sup>9</sup>, vorzugsweise Methyl, n-Butyl, iso-Butyl oder 2-Aethylhexyl, bedeutet. Derartige Mischungen können, wenn das erwünscht ist, durch bekannte Methoden getrennt werden.

Gemäß einer Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird, falls Teilester der Formel I gewonnen werden sollen, ein Ester der Formel V



in der R<sup>5</sup> die bereits vorher angegebene Bedeutung hat und Q<sup>1</sup> eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, wie z.B. Methyl, n-Butyl, iso-Butyl oder 2-Aethylhexyl, bedeutet, als eine Reaktionskomponente eingesetzt.

Diese Modifizierung des Verfahrens kann als Alternative zu der Verwendung eines alkylierten Aminotriazinaldehyd-Kondensationsproduktes verwendet werden (z.B. eine Verbindung der Formel III, in der mindestens eine der Gruppen R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für eine Gruppe -CHR<sup>4</sup>-O-R<sup>9</sup> steht, in der R<sup>9</sup> eine der vorher angegebenen Alkylgruppen bedeutet). Sie kann auch im Falle des Einsatzes eines solchen Kondensationsproduktes angewandt werden, um den Gehalt an Estergruppen zu erhöhen, wobei in den Estergruppen die Reste -OQ und -OR<sup>9</sup> gleich oder verschieden sein

können.

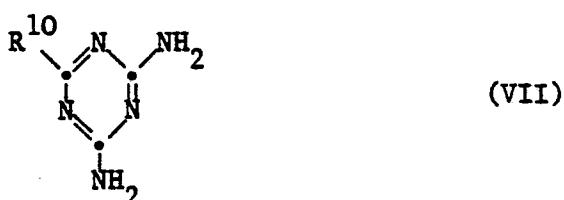
Nach einem weiteren Verfahren zur Herstellung von Teilestern werden Aminotriazinpolycarbonsäuren der Formel I, in der mindestens 3 der Reste Q Wasserstoff darstellen, nach bekannten Verfahren mittels eines Alkohols der Formel VI



in der  $Q^1$  die vorher angegebene Bedeutung hat, verestert.

Die Menge an Ester der Formel IV oder Alkohol der Formel VI sollten bei den beschriebenen Verfahren nicht so gross sein, dass das Produkt im Durchschnitt weniger als 2 freie Carboxylgruppen pro Molekül enthält.

Nach einem weiteren Verfahren zur Herstellung von Säuren und Teilestern der Formel I werden mindestens 2 Grammäquivalente einer Mercaptocarbonsäure der Formel II und falls erforderlich eine angemessene Menge an einem Ester der Formel V mit einem Grammäquivalent eines Aminotriazins der Formel VII



und mindestens 2 Grammäquivalenten eines Aldehydes der Formel VIII



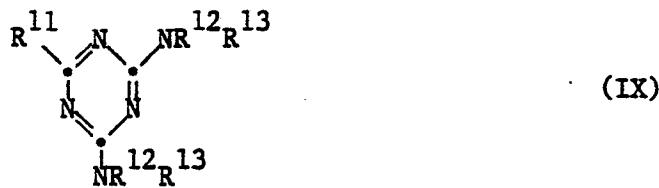
umgesetzt, wobei  $R^{10}$  für eine unsubstituierte Aminogruppe, eine geradkettige oder verzweigte  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe oder für eine gegebenenfalls durch eine wasserlöslichmachende Gruppe substituierte 1-kernige  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe steht und  $R^4$  die vorher angegebene Bedeutung hat.

Vorzugsweise wird die Reaktion im wässrigen Milieu in der Weise durchgeführt, dass die Säure der Formel II, der Ester der Formel V (falls eingesetzt) und das Aminotriazin der Formel VII gegebenenfalls unter Erwärmung in Kontakt gehalten werden, bis sie sich unter Salzbildung lösen, und danach das Aldehyd der Formel VIII zugegeben wird. Die Mischung wird dann solange gerührt, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Die Reaktion kann bei Raumtemperatur aber vorzugsweise bei einer Temperatur von 50° bis 100°C durchgeführt werden.

In einer Abwandlung des obigen Verfahrens bei Verwendung derselben molaren Mengen können die Säure der Formel II und der Ester der Formel V (falls eingesetzt) zunächst mit dem Aldehyd der Formel VIII unter wässrigen oder wasserfreien Verhältnissen gemischt werden und danach das Aminotriazin der Formel VII zugesetzt werden. Diese Reaktion kann ebenfalls bei Raumtemperatur und erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Vorzugsweise werden die Reaktionsagentien auf 50° bis 100°C erwärmt.

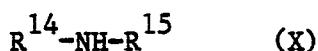
Nach einem besonders bevorzugten Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I wird Melamin in Abwesenheit eines Esters der Formel V mit 2 bis 6 Grammäquivalenten von Formaldehyd und der Mercaptocarbonsäure umgesetzt.

Die Aminotriazinpolycarbonsäuren der Formel I, in der alle R<sup>4</sup>- und Q-Gruppen ein Wasserstoffatom bedeuten, können auch in der Weise hergestellt werden, dass man 1 Grammäquivalent eines Aminotriazin der Formel IX



mit mindestens 2 Grammäquivalenten einer Mercaptocarbonsäure der Formel II umsetzt, wobei R<sup>11</sup> eine Gruppe -NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>, eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls durch eine

wasserlöslichmachende Gruppe substituierte, 1-kernige  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe bedeutet und  $R^{12}$  und  $R^{13}$ , welche gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff oder eine Gruppe  $-CH_2NR^{14}R^{15}$  stehen. Entweder bedeutet dabei  $R^{14}$  Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe und  $R^{15}$  eine solche Alkylgruppe (wobei diese Alkylgruppe die gleiche oder eine andere sein kann), oder aber  $R^{14}$  und  $R^{15}$  bilden zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, ein einwertiges, einkerniges heterocyclisches Radikal, welches bis zu 8 C-Atome enthält.  $R^{12}$  und  $R^{13}$  werden derart gewählt, dass die Verbindung der Formel IX mindestens 2 Gruppen  $-CH_2NR^{14}R^{15}$  enthält. Die Reaktion wird in Abwesenheit oder in Gegenwart von Lösungsmitteln wie Xylool, Methanol, Aethanol, Dioxan, Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol oder Pyridin durchgeführt, unter Abspaltung des Amins der Formel X



Im allgemeinen werden die reagierenden Stoffe auf Temperaturen von 100° bis 200°C erhitzt.

Die als Ausgangsprodukte angewendeten Aminotriazine der Formel IX werden durch Mannich-Reaktion zwischen einem Triazin der Formel VII, Formaldehyd und einem primären oder sekundären Amin der Formel X oder einem Salz eines solchen Amins hergestellt. Die Natur des eingesetzten Amins ist im allgemeinen nicht kritisch, aber wegen der Wirtschaftlichkeit (Anfallen unerwünschter Nebenprodukte) und zur Erleichterung der Abspaltung während der Reaktion mit der Mercaptocarbonsäure stellen bevorzugt  $R^{14}$  ein Wasserstoffatom und  $R^{15}$  entweder Methyl oder Aethyl oder aber  $R^{14}$  und  $R^{15}$  beide Methyl oder Aethyl oder aber  $R^{14}$  und  $R^{15}$  zusammen  $-(CH_2)_5-$  oder eine Gruppe  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  dar.

Die folgenden Beispiele erläutern weiter die Erfindung.

Korrosionsinhibitierung in wässrigen Schleifflüssigkeiten

Beispiele 1 bis 29: Die Prüfungen werden zum Nachweis der Korrosionsinhibitierungs-Fähigkeiten von verschiedenen Konzentrationen der Triäthanolamin-Salze folgender Verbindungen der Formel I in Gegenwart von Ueberschuss an Triäthanolamin durchgeführt.

| <u>Verbindung</u> | <u>R</u>                       | <u>R</u> <sup>1</sup>                                 | <u>R</u> <sup>2</sup>                                 |
|-------------------|--------------------------------|---|---|
| A                 | NR <sup>1</sup> R <sup>2</sup> | CH <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH | CH <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH |
| B                 | NHR <sup>2</sup>               | H   | CH <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH |
| C                 | NHR <sup>2</sup>               | H   | CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> COOH                 |
| D*                | NH <sub>2</sub>                | H   | CH <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH |
| E**               | NH <sub>2</sub>                | H   | CH <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH |

\* Verbindung D wird hergestellt durch Reaktion von Melamin mit 2 Grammäquivalenten sowohl von Formaldehyd als auch von Mercapto-propionsäure.

\*\* Verbindung E wird hergestellt durch Reaktion von Melamin mit 1,5-Grammäquivalenten sowohl von Formaldehyd als auch von Mercapto-propionsäure.

Das angewandte Prüfverfahren ist eine Modifikation des Testes IP 287, welcher normalerweise für den Nachweis der Korrosionswiderstandseigenschaften von emulgierbaren Schleifölen unter Verdünnung mit Wasser bis zur Schädigung (Rosten) angewandt wird.

0041039

- 14 -

Tabelle I

(Der pH-Wert aller Prüflösungen liegt im Bereich zwischen 9.0 und 9.5)

| Beispiel | Verbindung | Verdünnung der Verbindung + TEA | Konzentration % von TEA | Konzentration % der Verbindung | Prüfergebnisse |
|----------|------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------|
|          |            |                                 |                         | %                              | MW<br>LW       |
| 1        | A          | 1:20                            | 4.5                     | 0.500                          | 0              |
| 2        | A          | 1:40                            | 2.25                    | 0.250                          | 0-T            |
| 3        | A          | 1:60                            | 1.5                     | 0.166                          | S              |
| 4        | A          | 1:80                            | 1.125                   | 0.125                          | S              |
| 5        | A          | 1:100                           | 0.9                     | 0.100                          | 0              |
| 6        | A          | 1:120                           | 0.75                    | 0.083                          | 0              |
| 7        | A          | 1:140                           | 0.64                    | 0.070                          | 0-T            |
| 8        | B          | 1:20                            | 4.5                     | 0.500                          | 0              |
| 9        | B          | 1:40                            | 2.25                    | 0.250                          | 0-T            |
| 10       | B          | 1:60                            | 1.5                     | 0.166                          | T-M            |
| 11       | B          | 1:80                            | 1.125                   | 0.125                          | S              |
| 12       | B          | 1:100                           | 0.9                     | 0.100                          | 0              |
| 13       | B          | 1:120                           | 0.75                    | 0.083                          | 0              |
| 14       | B          | 1:140                           | 0.64                    | 0.070                          | 0              |
| 15       | C          | 1:20                            | 4.5                     | 0.500                          | 0              |
| 16       | C          | 1:40                            | 2.25                    | 0.250                          | T-M            |

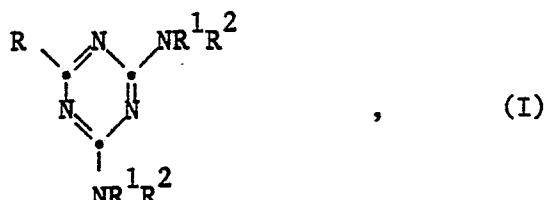
0041039

- 15 -

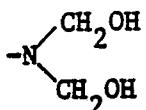
| Beispiel | Verbindung | Verdünnung der Verbindung + TEA | Konzentration % von TEA | Konzentration % der Verbindung | Prüfergebnisse<br>MW<br>LW |
|----------|------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 17       | C          | 1:60                            | 1.5                     | 0.166                          | S                          |
| 18       | C          | 1:80                            | 1.125                   | 0.125                          | S                          |
| 19       | C          | 1:100                           | 0.9                     | 0.100                          | 0                          |
| 20       | C          | 1:120                           | 0.75                    | 0.083                          | 0                          |
| 21       | C          | 1:140                           | 0.64                    | 0.070                          | 0                          |
| 22       | D          | 1:20                            | 4.5                     | 0.500                          | 0                          |
| 23       | D          | 1:40                            | 2.25                    | 0.250                          | 0                          |
| 24       | D          | 1:80                            | 1.125                   | 0.125                          | M                          |
| 25       | D          | 1:160                           | 0.563                   | 0.063                          | T                          |
| 26       | E          | 1:20                            | 4.5                     | 0.500                          | 0                          |
| 27       | E          | 1:40                            | 2.25                    | 0.250                          | T                          |
| 28       | E          | 1:80                            | 1.125                   | 0.125                          | S                          |
| 29       | E          | 1:160                           | 0.563                   | 0.063                          | S                          |

Patentansprüche

1. Ein wässriges System, enthaltend als Korrosionsinhibitor ein wässerlösliches Salz einer Aminotriazinpolycarbonsäure oder eines Teilesters dieser Säure der allgemeinen Formel I



in der R die Gruppe  $-\text{NR}^1\text{R}^2$ , eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen substituierte, einkernige  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Arylgruppe, den Rest



oder einen Rest der Formel



darstellt, in der X die Gruppe  $-\text{CH}_2$  oder  $-\text{O}-$  bedeutet,

in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine Gruppe  $-\text{CHR}^4\text{SR}^3$  oder eine Gruppe  $-\text{CHR}^4\text{SR}^5\text{COOQ}$  bedeuten, wobei Q für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylgruppe,  $\text{R}^3$  für eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe,  $\text{R}^4$  für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkylgruppe oder die Gruppe  $-\text{COOQ}$  und  $\text{R}^5$  für eine zweiseitige, geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls durch eine weitere  $-\text{COOQ}$ -Gruppe substituierte  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylengruppe stehen,

mit der Massgabe, dass die Verbindung der Formel I mindestens zwei  $-\text{CHR}^4\text{SR}^5\text{COOH}$ -Gruppen enthält.

2. System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es solche Verbindungen der Formel I enthält, in der R für  $-NR^1R^2$  und  $R^1$  und  $R^2$  für die Gruppe  $-CHR^4SR^5COOQ$  stehen, wobei  $R^4$  Wasserstoff,  $R^5$  eine Methylen- oder Aethylengruppe und Q Wasserstoff bedeuten.
3. System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es solche Verbindungen der Formel I enthält, in der R für eine durch eine wasserlöslichmachende Gruppe  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Arylgruppe steht.
4. System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz der Verbindung der Formel I ein Alkalosalz, vorzugsweise ein Na- oder K-Salz, ist.
5. System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz der Verbindung der Formel I ein Aminsalz, vorzugsweise ein Triäthanolaminsalz ist.
6. System nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminsalz ein Triäthanolaminsalz einer Carbonsäure oder eines Teilesters dieser Säure der Formel I, welche sich von Melamin ableitet, ist.
7. System nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminsalz ein Triäthanolaminsalz einer Carbonsäure oder eines Teilesters dieser Säure der Formel I, welche sich von Aceto- oder Benzoguanamin ableitet, ist.
8. System nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich 10 Gewichtsteile eines wasserlöslichen Amins, vorzugsweise Triäthanolamin, pro einem Gewichtsteil des Salzes der Verbindung der Formel I.
9. System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein wässriges Oberflächenbeschichtungsmittel handelt.

10. System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Schmiermittel/Kühlmittel-Zusammensetzung handelt.

11. Verfahren zur Inhibierung von Metallkorrosion in einem wässrigen System, enthaltend das zu schützende Metall, durch Zugabe einer Säure oder eines Teilesters der Formel I.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man es bei einem Metallbearbeitungsprozess in der Weise durchführt, dass die Metallbearbeitung in Gegenwart eines wässrigen Systems nach Anspruch 1 durchführt.

13. Eine Mischung aus einem wasserlöslichen Salz nach Anspruch 1 und einem wasserlöslichen Amin im Gewichtsverhältnis 1:1 bis 1:10.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

**0041039**  
Nummer der Anmeldung  
EP 81 81 0168

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)  |
|--|---|-------------------|--|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch |  |
| A  | US - A - 3 165 515 (G.F. D'ALELIO)  |                   | C 23 F 11/16<br>C 10 M 3/00  |
| A  | US - A - 3 236 846 (E. KNUSLI)  |                   |  |
| A  | GB - A - 877 957 (DEHYDAG)  |                   |  |
| DP   | EP - A - 0 024 254 (CIBA GEIGY)<br><br>* Anspruch 1 *                               | 1                 |  |
|  | -----   |                   |  |
|  |   |                   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)   |
|  |   |                   | C 23 F 11/16<br>11/10<br>C 07 D 251/18<br>251/70<br>C 10 M 3/00  |
|  |   |                   | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  |
|  |   |                   | X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| <br><p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> |   |                   |  |
| Recherchenort  | Abschlußdatum der Recherche   | Prüfer            |  |
| Den Haag   | 07-08-1981  | TORFS             |  |