

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 109 548**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.07.88

(21)

Anmeldenummer: **83110409.6**

(22)

Anmeldetag: **19.10.83**

(51)

Int. Cl.⁴: **C 07 C 103/44, C 07 C 103/64,**
C 07 C 103/737, C 07 C 103/82,
C 23 F 11/14

(54)

Korrosionsschutzmittel für wässrige Flüssigkeiten zur Bearbeitung von Metallen und Verfahren zu deren Herstellung.

(30)

Priorität: **25.10.82 IT 2390382**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.84 Patentblatt 84/22

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.07.88 Patentblatt 88/28

(84)

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

(56)

Entgegenhaltungen:
DE - A - 3 222 996
US - A - 4 168 292

(73)

Patentinhaber: **HOECHST ITALIA S.p.A., Via M.U.**
Traiano 18, I-Milano (IT)
Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

(72)

Erfinder: **Cagnino, Francesco, Dr., via Barbi Cinti 4,**
I-10078 Venaria (Torino) (IT)
Erfinder: **Natoli, Giuseppe, Dr., via Susa 30,**
I-10138 Torino (IT)
Erfinder: **Lorke, Horst, Wachenheimer Strasse 14,**
D-6237 Liederbach (DE)

(74)

Vertreter: **Isenbruck, Günter, Dr. et al, HOECHST**
AKTIENGESELLSCHAFT Zentrale Patentabteilung
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

EP 0 109 548 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Korrosionsschutzmittel, insbesondere geeignet für die Verwendung als Korrosionsschutzmittel für wässrige Flüssigkeiten zur Bearbeitung von Metallen.

Die vorliegende Erfindung betrifft überdies ein Verfahren zur Herstellung dieser Korrosionsschutzmittel. Die vorliegende Erfindung betrifft schliesslich wässrige, keine Öle enthaltende Flüssigkeiten zur Bearbeitung von Metallen, vor allem von der Korrosion besonders ausgesetzten Metallen. Bei spanabhebenden Verfahren zur Bearbeitung von Metallen, wie beispielsweise Bohren, Drehen, Fräsen, Räumen, u.a.m. und auch bei Verformungen von Metallen ohne Spanabhebung, werden oft wässrige Mineralölemulsionen oder in letzter Zeit in grösserem Ausmass keine Öle enthaltende Kühlschmiermittel verwendet. Bei diesen, keine Öle enthaltenden Kühlschmiermitteln handelt es sich im wesentlichen um Kombinationen von Salzen oder organischen Säuren, zum Beispiel der para-tertiär-Butylbenzoesäure, oder von Isononan-Säure mit wasserlöslichen Polyadduktstoffen, die von Ethylenoxid und von Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit Verbindungen erhalten werden, die aktive Wasserstoffatome besitzen.

Bei Verwendung der wässrigen Mineralöllösungen als Kühlflüssigkeiten bei der Metallverarbeitung liegt der bekannte Nachteil darin, dass die Neigung zu einem Entfettungseffekt besteht, und zwar insbesondere aufgrund von thermischen Einflüssen, aufgrund der Änderung des pH-Bereiches oder aufgrund eines Wechsels der Elektrolytladung. Folglich wird eine Veränderung in der Zusammensetzung und in der Aktivität der Emulsion hervorgerufen, wodurch nach einer gewissen Zeit die sich im Umlauf befindliche Emulsion nicht mehr fähig ist, weder die erforderliche Korrosionsschutztätigkeit noch die notwendige Schmierfähigkeit auszuüben. Ein weiterer Nachteil der Mineralölemulsion besteht darin, dass ihr milchiges Aussehen die Beobachtung des Bearbeitungsablaufes erschwert. Einige dieser, den Mineralölemulsionen anhaftenden Nachteile weisen nicht die zur Zeit verwendeten, keine Öle enthaltenden, wässrigen Kühlschmiermittel auf.

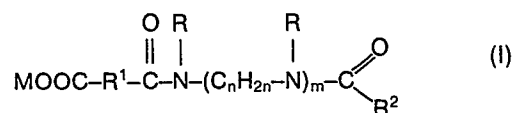
Die für diese wässrigen, keine Öle enthaltenden Kühlschmiermittel verwendeten Korrosionsschutzmittel, d.h. die oben genannten Salze der organischen Säuren, weisen dennoch immer den erheblichen Nachteil auf, dass sie einen ungenügenden Widerstand zum harten Wasser und einen mangelhaften Schutz gegen die Korrosion bieten.

Die ungenügende Korrosionsschutzwirkung liegt auch im Falle vor, bei dem die oben genannten Salze der organischen Säuren durch Fällung ausgeschieden werden, und zwar zufolge der Einwirkung der zur Härte des Wassers beitragenden Ionen, wobei eine nachteilhafte Verschiebung der aus Korrosions- und Schmiermitteln bestehenden Mischung erfolgt, die in den Kühlschmiermittellösungen vorhanden ist. Folglich kann während des Arbeitsvorgangs eine erhebliche Korrosion so-

wohl des Werkzeugs als auch des Werkstücks verursacht werden.

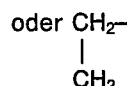
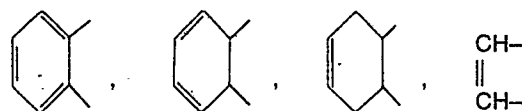
Nun wurden neue Verbindungen gefunden, insbesondere geeignet als Korrosionsschutzmittel für wässrige Flüssigkeiten, zum Beispiel zur Reinigung von Metallen und insbesondere als Korrosionsschutzmittel zur Herstellung von keine Öle enthaltenden, wässrigen Flüssigkeiten, die sich für die Bearbeitung von Metallen eignen.

Die erfindungsgemässen Korrosionsschutzmittel entsprechen der folgenden Formel (I)



worin

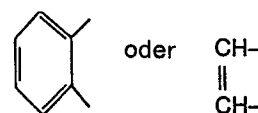
R Wasserstoff oder Hydroxymethyl,
R¹ eine Gruppe, entsprechend einer der folgenden Formeln



R² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Hydroxyalkyl, Phenyl, tert.-Butylphenyl oder Styryl,
n 2 oder 3,

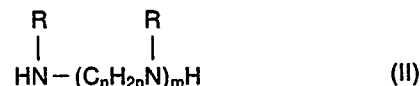
m eine Zahl zwischen 1 und 4 und
M Mono-, Di- oder Triethanolammonium oder iso-Propanolammonium bedeutet.

Bevorzugt sind die Verbindungen der obigen Formel (I), worin R¹ eine Gruppe der Formeln:



und R² Styryl bedeutet.

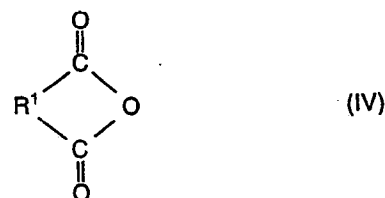
Man erhält diese Verbindungen der Formel (I), indem man 1 Mol eines Polyamins der Formel



umsetzt mit einem Mol einer Säure der Formel



sowie einem Mol eines Anhydrids der Formel:



gegebenenfalls das Reaktionsprodukt mit Formaldehyd methyloliert, und die in Form der freien Säure anfallende Verbindung der Formel (I) mit einem Mono-, Di- oder Triethanolamin oder mit iso-Propanolamin neutralisiert. Im einzelnen geht man so vor, dass man das Polyamin und die Säure in einem molaren Verhältnis von 1:1 auf eine Temperatur von ca. 120 bis 160°C aufheizt. Man hält das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur bis die Reaktion beendet ist und destilliert dabei das entsprechende Reaktionswasser ab. Die Anwesenheit eines inerten organischen Lösemittels ist möglich, aber nicht zwingend erforderlich, denn bevorzugt wird die Reaktion ohne Lösemittel in der Schmelze durchgeführt. Anschliessend gibt man bei dieser gleichen Temperatur langsam das Anhydrid zu und lässt ungefähr zwei Stunden nachreagieren. Anstelle des Anhydrids kann man in vielen Fällen mit Erfolg auch die entsprechenden freien Säuren einsetzen.

Will man eine Verbindung der Formel (I) erhalten mit der Bedeutung von R = Hydroxymethyl, so kann man das Reaktionsprodukt vor der Neutralisation nach bekannten Methoden mit Formaldehyd oder Formaldehyd abgebenden Verbindungen umsetzen. Man kann diese Methylolierung vollständig oder nur teilweise durchführen, im letztgenannten Fall erhält man dann ein Gemisch der Verbindungen mit R = H und R = Hydroxymethyl.

Nach beendeter Reaktion gibt man vor dem Abkühlen noch Wasser zu, mindestens 3 Mol, bezogen auf ein Mol Polyamin und lässt abkühlen. Man erhält die Verbindung der Formel (I) in Form der freien Säure, die dann für den Gebrauch durch Zugabe von Mono-, Di- oder Triethanolamin oder iso-Propanolamin auf einen pH-Wert von 8 bis 10, vorzugsweise 9 eingestellt wird.

Beispiel 1

Man erhitzt ein Gemisch aus 103 g (1 Mol) Diethylentriamin und 148 g (1 Mol) Zimtsäure auf eine Temperatur von 145°C und destilliert im Verlauf 17 ml Wasser ab. Dann lässt man die Temperatur auf 120°C absinken und gibt während zwei Stunden 145 g Phthalsäureanhydrid (1 Mol) in kleinen Mengen so zu, dass die Temperatur von 120°C gehalten wird.

Dann gibt man 60 g (1 Mol) Monoethanolamin und 150 g Wasser zu. Das so erhaltene Produkt stellt eine rote Flüssigkeit dar, die mit Wasser mischbar ist und sehr gute Kühlschmiermitteleigenschaften zeigt.

Beispiel 2

179 g (1 Mol) tert.-Butylbenzoesäure und 103 g (1 Mol) Diethylentriamin werden, wie in Beispiel 1 angegeben, umgesetzt. Bei 120°C gibt man dann langsam 148 g (1 Mol) Phthalsäureanhydrid zu bis sich alles gelöst hat. Dann gibt man noch 61 g (1 Mol) Monoethanolamin und 180 g Wasser zu und lässt abkühlen. Man erhält ein Produkt mit den gleichen Eigenschaften wie in Beispiel 1.

Beispiel 3

158 g (1 Mol) Isononansäure und 103 g (1 Mol) Diethylentriamin werden, wie in Beispiel 1 angegeben, umgesetzt. Bei 120°C gibt man dann langsam 148 g (1 Mol) Phthalsäureanhydrid zu bis sich alles gelöst hat. Dann gibt man noch 105 g (1 Mol) Diethanolamin und 180 g Wasser zu und lässt abkühlen. Man erhält ein Produkt mit den gleichen Eigenschaften wie in Beispiel 1.

Anwendungsbeispiele

Die neuen Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise als Korrosionsschutzmittel in wässrigen, keine Öle enthaltenden Flüssigkeiten und in der Herstellung von wässrigen, keine Öle enthaltenden Flüssigkeiten für die Bearbeitung von Metallen verwendet. Die genannten, wässrigen, keine Öle enthaltenden Flüssigkeiten werden vor allem für Metallbearbeitungsverfahren ohne Spanabhebung und mit Spanabhebung, insbesondere für die Bearbeitung von Eisen oder eisenhaltigen Metallen verwendet. Aufgrund der Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen werden alle jene Nachteile vermieden, mit denen die Mineralölemulsionen und auch die obengenannten, keine Öle enthaltenden Kühlschmiermittel behaftet sind. Ein wesentlicher Vorteil der keine Öle enthaltenden Kühlschmiermittel, die mit Verwendung der neuen, erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, besteht in einer gegenüber den Schmiermitteln der bekannten Technik grösseren Korrosionsschutzwirkung dieser neuen Produkte. Die wässrigen, keine Öle enthaltenden Kühlschmiermittel, die mit Zugabe der neuen erfindungsgemässen Produkte der Formel (I) hergestellt werden, sind auf einem sehr weiten Anwendungsgebiet verwendbar. Die erfindungsgemässen Schmiermittel bewahren eine hohe Stabilität und eine hohe Aktivität während ihrer Benutzung. Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) üben eine derart hohe Korrosionsschutzwirkung aus, dass eine Zugabe in Gewicht zwischen ca. 0,5% und 5,0% genügt, um Kühlschmiermitteln, die keine Öle enthalten, die geforderte Korrosionsschutzwirkung auch in Fällen zu verleihen, bei denen Metalloberflächen der Korrosion besonders ausgesetzt sind. Der bevorzugte Gewichtsanteil bei der Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) in wässrigen, keine Öle enthaltenden Kühlschmiermitteln liegt zwischen 1% und 2%.

Die Vorteile der neuen Produkte gegenüber bekannten wasserlöslichen Korrosionsschutzmitteln wie Alkanolamin-Salzen der Isononansäure oder der para-tert.-Butylbenzoesäure sind aus den in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Untersuchungsergebnissen ersichtlich. Bei diesen Untersuchungen wurden Löslichkeit, Schaumverhalten und Korrosionsschutzeigenschaften der angeführten Produkte miteinander verglichen. Für die Bestimmung der Löslichkeit wurde das Aussehen einer 3%igen wässrigen Lösung nach 24 stündigem Stehen herangezogen. Die Prüfung des Schaumverhaltens erfolgte nach DIN 53902 und

die Korrosion wurde vergleichend geprüft unter Berücksichtigung molarer Verhältnisse:

- A) 22 Gew.-% Isononansäure
63 Gew.-% Triethanolamin
15 Gew.-% H₂O
- B) 25 Gew.-% p-tert-Butylbenzoesäure
60 Gew.-% Triethanolamin
15 Gew.-% H₂O

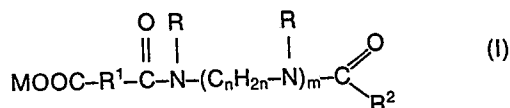
- C) 40 Gew.-% Produkt gemäss Beispiel 1
45 Gew.-% Triethanolamin
15 Gew.-% H₂O
- D) 35 Gew.-% Produkt gemäss Beispiel 2
50 Gew.-% Triethanolamin
15 Gew.-% H₂O
- E) 35 Gew.-% Produkt gemäss Beispiel 3
50 Gew.-% Triethanolamin
15 Gew.-% H₂O

Tabelle

	A	B	C	D	E
Löslichkeit					
3%ige wässrige Lösung in dest. H ₂ O					
a) nach Ansatz	klar	klar	klar	klar	klar
b) nach 24 Stunden	klar	klar	klar	klar	klar
in Leitungswasser/20° dH					
a) nach Ansatz	klar	klar	klar	klar	klar
b) nach 24 Stunden	trüber Bodensatz	krist. Bodensatz	klar	klar	klar
Schaumverhalten DIN 53902					
	langsam zerfallender Schaum	langsam zerfallender Schaum	kein Schaum	kein Schaum	kein Schaum
Korrosionsschutz DIN 51360/1					
1%ige Lösung in 20° dH (Leitungswasser)	Spur Rost	kein Rost	Spur Rost	kein Rost	Spur Rost
2%ige Lösung in 20° dH (Leitungswasser)	kein Rost	kein Rost	kein Rost	kein Rost	kein Rost
Korrosionsschutz DIN 51360/2					
2%ige Lösung in 20° dH (Synthesewasser)	deutlich Rost	deutlich Rost	deutlich Rost	kein Rost	kein Rost
3%ige Lösung in 20° dH (Synthesewasser)	kein Rost	kein Rost	kein Rost	kein Rost	kein Rost

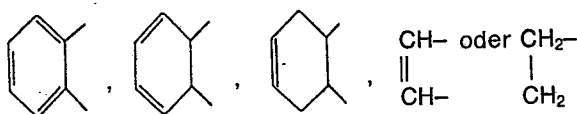
Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

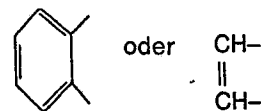
R Wasserstoff oder Hydroxymethyl,
R¹ eine Gruppe der Formeln



R² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₅-Hydroxyalkyl, Phenyl, tert.-Butylphenyl oder Styryl,
n 2 oder 3,
m eine Zahl von 1 bis 4 und

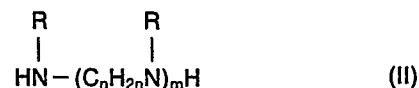
M Mono-, Di- oder Triethanolammonium oder iso-Propanolammonium bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R¹ eine Gruppe der Formeln

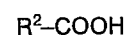


und R² Styryl bedeutet.

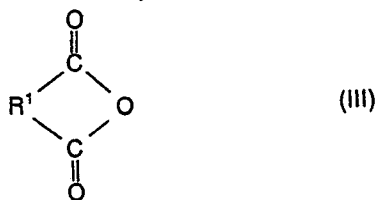
3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mol eines Polyamins der Formel



umsetzt mit einem Mol einer Säure der Formel



sowie einem Mol eines Anhydrids der Formel



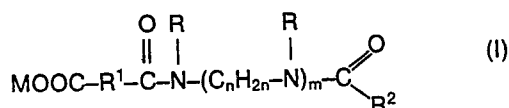
gegebenenfalls das Reaktionsprodukt mit Formaldehyd methyloliert und die in Form der freien Säure anfallende Verbindung der Formel (I) mit einem Mono-, Di- oder Triethanolamin oder mit iso-Propanolamin neutralisiert.

4. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 als Korrosionsschutzmittel in wässrigen Flüssigkeiten.

5. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 als Korrosionsschutzmittel in Kühlschmiermitteln in wässrigen Flüssigkeiten.

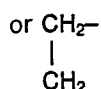
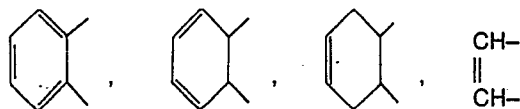
Claims

1. A compound of the general formula



in which

R denotes hydrogen or hydroxymethyl,
R¹ denotes a group of the formulae

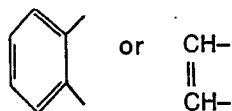


R² denotes hydrogen, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₅-hydroxyalkyl, phenyl, tert.-butylphenyl or styryl,
n denotes 2 or 3,

m denotes a number from 1 to 4 and

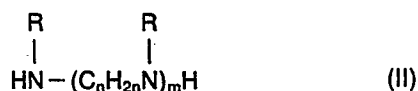
M denotes mono-, di- or tri-ethanolammonium or iso-propanolammonium.

2. A compound as claimed in claim 1, in which R¹ denotes a group of the formulae

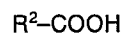


and R² denotes styryl.

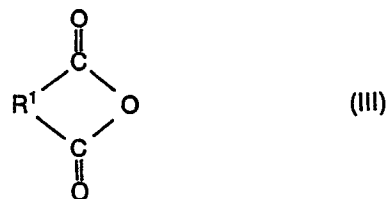
3. A process for the preparation of a compound as claimed in claim 1, which comprises reacting one mole of a polyamine of the formula



with one mole of an acid of the formula



and one mole of an anhydride of the formula



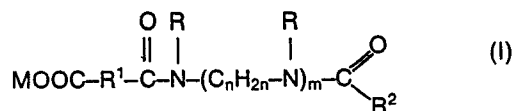
if appropriate methylolating the reaction product with formaldehyde and neutralizing the compound of the formula (I) obtained in the form of the free acid with mono-, di- or tri-ethanolamine or with iso-propanolamine.

4. The use of a compound as claimed in claim 1 as a corrosion inhibitor in aqueous liquids.

5. The use of a compound as claimed in claim 1, as a corrosion inhibitor in cooling lubricants in aqueous liquids.

Revendications

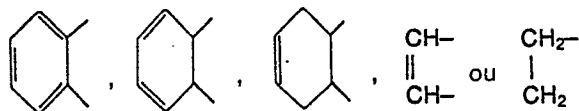
1. Composés de formule générale



dans laquelle

R représente l'hydrogène ou un groupe hydroxyméthyle,

R¹ un groupe



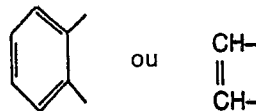
R² est l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂, un hydroxyalkyle en C₁-C₅ ou le groupe phényle, tert-butylphényle ou styryle,

n est le nombre 2 ou 3,

m un nombre compris entre 1 et 4 et

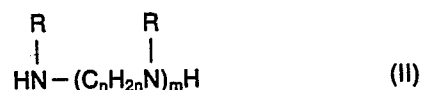
M un groupe mono-, di- ou tri-éthanolammonium ou iso-propanolammonium.

2. Composés selon la revendication 1, dans lesquels R¹ est un groupe



et R² un groupe styryle.

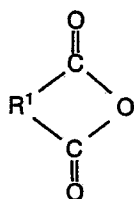
3. Procédé de préparation des composés selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir une mole de polyamine de formule



avec une mole d'un acide de formule



ainsi qu'avec une mole d'un anhydride de formule



(IV)

éventuellement on méthyle le produit formé avec du formaldéhyde, et on neutralise le com-

posé de formule I obtenu à l'état de l'acide libre avec la mono-, di- ou tri-éthanolamine ou avec de l'isopropanolamine.

4. L'utilisation des composés selon la revendication 1 comme inhibiteurs de corrosion dans des liquides aqueux.

5. L'utilisation des composés selon la revendication 1 comme inhibiteurs de corrosion dans des produits lubrifiants et de refroidissement dans des liquides aqueux.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

6