



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **84105906.6**

 Int. Cl.³: **C 23 F 11/14**
C 10 M 3/30

 Anmeldetag: **24.05.84**

 Priorität: **27.05.83 DE 3319183**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.12.84 Patentblatt 84/49

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

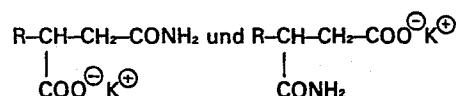
 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

 Erfinder: **Ritschel, Werner, Dr.**
Gartenstrasse 17
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

 Erfinder: **Lorke, Horst**
Wachenheimer Strasse 14
D-6237 Liederbach(DE)

 Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden als Korrosionsschutzmittel.

 Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden der Formeln



worin R C₆-C₁₂-Alkenyl und Kein Proton oder ein Ammonium-
 ion der Formel NHR₁R₂R₃ bedeuten und R₁, R₂ und R₃ gleich,
 oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl,
 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl bedeuten als Kor-
 rosionsschutzmittel.

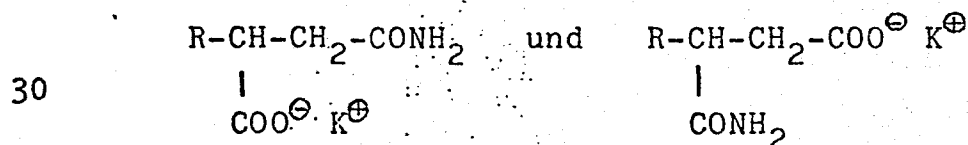
Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden als
Korrosionsschutzmittel

Verschiedene Bernsteinsäurederivate sind bereits als Korrosionsschutzmittel bekannt. So werden z. B. in der US-PS 3 903 005 Umsetzungsprodukte von Alkenylbernsteinsäureanhydriden mit Aminocarbonsäuren der Formel $R-\underset{\text{COOH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ beschrieben.

Aus der DE-PS 917 027 ist es bereits bekannt, Kohlenwasserstoffölen als Rostinhibitor Alkylbernsteinsäuren zuzusetzen. In wasserhaltigen Medien zeigen Alkylbernsteinsäuren aber den Nachteil, mit den Härtebildnern des Wassers unlösliche Erdalkalisalze zu bilden und somit auszufallen, so daß sie für die Verwendung als wasserlösliche Korrosionsschutzmittel ungeeignet sind.

Bekannt sind aus der DE-AS 1149 843 auch Aminsalze von Amidsäuren, die man durch Umsetzung von Bernstein- oder Maleinsäureanhydrid mit primären Alkylaminen, die 4 - 30 C-Atome in der Alkylkette enthalten, und anschließender Neutralisation mit solchen Aminen enthält, als Schmier- oder Brennstoffadditive mit Rostschutzwirkung. Diese Verbindungen sind aber öl- und in den meisten Fällen nicht wasserlöslich; soweit sie wasserlöslich sind, entwickeln sie viel zu starken Schaum oder aber sie verlieren bei geringer Schaumwirkung einen großen Teil ihrer antikorrosiven Wirkung.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden der Formeln



worin R C₆-C₁₂-Alkenyl und K ein Proton oder ein Ammoniumion der Formel NHR₁R₂R₃ bedeuten und R₁, R₂ und R₃ gleich oder

verschieden sind und Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl bedeuten.

Die Alkenylbersteinsäurehalbamide werden erhalten durch Umsetzung von 1 Mol eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids mit mindestens 2 Mol Ammoniak, wobei man das Alkenylbernsteinsäurehalbamid in Form des Ammoniumsalzes enthält. Die Umsetzung kann in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Petrolether oder Toluol mit gasförmigem Ammoniak erfolgen, wobei das Ammoniumsalz auskristallisiert; die Reaktion kann aber ebenso gut mit wäßrigem Ammoniak durchgeführt werden, wobei das Ammoniumsalz in Form einer wäßrigen Lösung anfällt. In bekannter Weise kann durch Umsetzung mit Mineralsäuren aus dem Ammoniumsalz die freie Säure hergestellt werden. Für die Verwendung als Korrosionsschutzmittel besonders bevorzugt sind die Alkanolaminsalze insbesondere die Mono-, Di- oder Triethanolamin-Salze oder andere Alkanolaminsalze wie etwa Butylethanolamin- oder Isopropanolaminsalze. Diese Salze werden erhalten, indem man die zunächst anfallenden Ammoniumsalze mit einer wäßrigen Lösung des Alkanolamins bei erhöhten Temperaturen umsetzt, wobei Ammoniak als Gas entweicht.

Für die Erzielung einer guten Korrosionsschutzwirkung ist die Entfernung des freigesetzten Ammoniaks zwar nicht erforderlich, aus Gründen der Geruchsbelästigung kann aber eine möglichst vollständige Befreiung von Ammoniakresten angezeigt sein. Der freigesetzte Ammoniak kann vollständig entfernt werden, indem man die wäßrige Lösung des Alkanolammoniumsalzes auf 100°C erhitzt und einen kräftigen Stickstoff-Strom durch die Lösung leitet. Durch zusätzliches Abdestillieren einer bestimmten Wassermenge kann die Entfernung des Ammoniaks unterstützt werden, dabei kann gleichzeitig eine bestimmte Konzentration der Wirksubstanz eingestellt werden.

Die oben beschriebenen Alkenylbernsteinsäurehalbamide sind klar wasserlösliche bzw. leicht emulgierbare Produkte, die im allgemeinen in Form viskoser Flüssigkeiten vorliegen. Diese Produkte können mit besonderem Vorteil als Korrosionsschutzmittel in wäßrigen Kühlschmiermitteln, insbesondere Bohr-, Schneid- und Walzflüssigkeiten eingesetzt werden. Zur Bereitung dieser wäßrigen Kühlschmiermittel werden die Reaktionsprodukte in die erforderliche Menge Wasser eingerührt. Bevorzugt verwendet man direkt die wäßrigen Lösungen, wie sie bei der Herstellung dieser Produkte erhalten werden. Die Anwendungskonzentration in den wäßrigen Bohr-, Schneid- und Walzflüssigkeiten beträgt im allgemeinen etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%. Erforderlichenfalls können auch noch weitere, für diesen Anwendungszweck bekannte Wirkstoffe zugegeben werden. Die wäßrigen Korrosionsschutzmittel stellen schaumarme, klare wäßrige Lösungen bis emulsionsartige Flüssigkeiten dar.

1) Beispiel 1

Ammonium-Salz des Tripropenylbernsteinsäurehalbamids

70 g konz. Ammoniaklösung (ca. 25 %ig = ca. 1.2 Mol NH_3) und 20 g Wasser werden vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Dann tropft man innerhalb 1 h unter Rühren 112 g (0.5 Mol) Tripropenylbernsteinsäureanhydrid zu, wobei die Innentemperatur bei 0 - 5°C gehalten wird. Nach beendetem Zutropfen rührt man noch 2 h ohne Kühlung nach und erhält ca. 200 g einer schwach gelb gefärbten Lösung mit einem Gehalt an Wirksubstanz von ca. 65 %.

Beispiel 2

5 Triethanolamin-salz des Tripropenylbernsteinsäurehalbamids

200 g (0.5 Mol) einer Lösung des nach Beispiel 1 hergestellten Ammonium-Salzes von Tripropenylbernsteinsäurehalbamid

0127132

werden mit 50 ml Wasser und 150 g (1 Mol) Triethanolamin auf 100°C erhitzt, wobei ein kräftiger Stickstoff-Strom durch die Lösung geleitet wird. Gleichzeitig werden über einen absteigenden Kühler ca. 50 ml Wasser abdestilliert. Man erhält eine gelbe Lösung mit einem Gehalt an Wirksubstanz von ca. 80 %.

Beispiel 3

10 Diethanolamin-salz des Tripropenylbernsteinsäurehalbamids

Zu 200 g (0.5 Mol) einer Lösung des nach Beispiel 1 hergestellten Ammonium-Sales von Tripropenylbernsteinsäurehalbamid gibt man 79 g (0.75 Mol) Diethanolamin und erhitzt 1 h auf 100°C, wobei ein kräftiger Stickstoff-strom durch die Lösung geleitet wird. Man erhält eine gelbe Lösung des Produkts mit einem Gehalt von ca. 75 %.

Beispiel 4

20

Ethanolamin-salz des Tripropenylbernsteinsäurehalbamids

Zu 200 g (0.5 Mol) einer Lösung des nach Beispiel 1 hergestellten Ammoniumsalses gibt man 46 g (0.75 Mol) Ethanolamin und erhitzt 2 h lang auf 80°C, wobei ein kräftiger Stickstoff-Strom durch die Lösung geleitet wird. Man erhält ca. 235 g einer gelben Lösung mit einem Gehalt an Wirksubstanz von ca. 70 %.

30 Beispiel 5

Ammonium-salz des Tetrapropenylbernsteinsäurehalbamids

70g konz. Ammoniaklösung (ca. 25 %ig = ca. 1.2 Mol NH_3) und 50 ml Wasser werden vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Unter Aufrechterhaltung der Innentemperatur von 0 - 5°C werden darauf 133 g (0.5 Mol) Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid

unter Rühren innerhalb 1 h zugetropft. Nach beendeten Zutropfen rührt man noch 2 h ohne Kühlung nach und erhält ca. 250 g einer braunen Lösung, die ca. 60 % der Wirksubstanz enthält.

5

Beispiel 6

Triethanolamin-salz des Tetrapropenylbernsteinsäurehalbamids

0 125 g (ca. 0.25 Mol) einer Lösung des nach Beispiel 5 hergestellten Ammoniumsalzes werden mit 100 g (0.66 Mol) Triethanolamin 2 h lang auf 100°C erhitzt, wobei Stickstoff durch die Lösung geleitet wird. Man erhält ca. 220 g einer braunen Lösung mit einem Gehalt an Wirksubstanz von ca. 80 %.

15

Beispiel 7

Ammoniumsalz des Octenylbernsteinsäurehalbamids

20 105 g (0.5 Mol) Octenylbernsteinsäureanhydrid (hergestellt aus Octen-1 und Maleinsäureanhydrid) werden zu einer auf 0°C abgekühlten Lösung von 70 g wäßr. Ammoniak (ca. 25 %ig = ca. 1.2 Mol) innerhalb 1 h zugetropft, wobei die Innentemperatur bei 0 - 5°C gehalten wird. Man rührt noch 2 h ohne Kühlung
25 nach und erhält ca. 170 g einer schwach gelb gefärbten Lösung, die zu etwa 75 % das Ammoniumsalz des Octenylbernsteinsäurehalbamids enthält.

Beispiel 8

30

Triethanolamin-salze des Octenylbernsteinsäurehalbamids

85 g (0.25 Mol) einer nach Beispiel 7 hergestellten Lösung des Ammoniumsalzes von Octenylbernsteinsäurehalbamid werden
35 mit 70 g (0.47 Mol) Triethanolamin 2 h auf 100°C erhitzt, wobei NH_3 entweicht. Man erhält ca. 150 g einer gelben Lösung mit einem Gehalt an aktiver Substanz von ca. 85 %.

0127132

Beispiel 9

Butylethanolamin-salz des Octenylbernsteinsäurehalbamids

- 5 85 g (0.25 Mol) einer nach Beispiel 7 hergestellten Lösung des Ammoniumsalzes von Octenylbernsteinsäurehalbamid werden mit 70 g (0.6 Mol) n-Butylethanolamin 2 h auf 100°C erhitzt, wobei NH_3 entweicht. Man erhält ca. 150 g gelbe Lösung, die die Wirksubstanz zu etwa 85 % enthält.

10

Beispiel 10

Isopropanolamin-salz des Octenylbernsteinsäurehalbamids

- 15 85 g (0.25 Mol) einer nach Beispiel 7 hergestellten Lösung des Ammoniumsalzes von Octenylbernsteinsäurehalbamid werden mit 50 g (0.66 Mol) Isopropanolamin (1-Amino-2-propanol) 2 h lang bei 100°C gerührt, wobei N_2 durch die Lösung geleitet wird. Man erhält ca. 125 g einer gelben Lösung mit einem
- 20 Gehalt an aktiver Substanz von ca. 90 %.

Vergleichssubstanz A

- 25 g (0.1 Mol) Tripropenylbernsteinsäure (hergestellt durch Hydrolyse von Tripropenylbernsteinsäureanhydrid) werden mit
- 25 50 g (0.33 Mol) Triethanolamin und 20 g H_2O bei 80°C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Man erhält 95 g einer hellgelben Lösung mit einem Gehalt an Wirksubstanz von ca. 80 %.

30 Vergleichssubstanz B

25 g (0.1 Mol) Tripropenylbernsteinsäure werden mit 30 g (0.28 Mol) Diethanolamin und 20 g H_2O so lange bei 80°C gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Man erhält 75 g mit einem Gehalt an Wirksubstanz von ca. 73 %.

35

Vergleichssubstanz C

25 g (0.1 Mol) Tripropenylbernsteinsäure werden mit 15 g

(0.25 Mol) Ethanolamin und 10 g H_2O bei $80^{\circ}C$ gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Man erhält 50 g einer klaren, 80 %igen Lösung.

- 5 Die Eigenschaften der Produkte der Beispiele 1 bis 10 und der Vergleichssubstanzen A - C sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	A	B	C
Beispiel													
Aussehen/20°C	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
pH-Wert	8.7	8.2	8.6	8.6	8.6	8.5	8.6	8.7	8.9	8.8	8.6	8.9	8.9
1 %ig in dest. H ₂ O													
3 %ige Lösung in H ₂ O													
0 °dH sofort	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
0 °dH 24 h	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
20 °dH sofort	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
20 °dH 24 h	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Schaumverhalten													
Ross-Miles													
Anfang	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
nach 5 Minuten	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
Korrosionsschutz													
DIN 51360/1	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
1 %ig													
DIN 51360/2	2	0	0	0	0	2	0	0	2	0	0	2	2
3 %ig													

braun, trüb, dickfl.

braune, klare Flüssigkeit

trüb

trüb

flokt

flokt

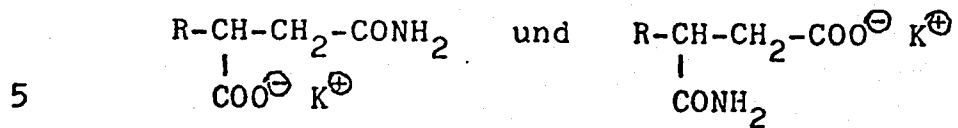
stark Schaum

Schaum unverändert

weißfleckig

Patentanspruch:

Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden der Formeln



10 worin R C₆-C₁₂-Alkenyl und K ein Proton oder ein Ammoniumion der Formel NHR₁R₂R₃ bedeuten und R₁, R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl bedeuten als Korrosionsschutzmittel.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0127132

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 5906

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	FR-A-2 364 266 (MOBIL OIL) * Patentansprüche; Seite 4, Zeile 30 - Seite 5, Zeile 22 *	1	C 23 F 11/14 C 10 M 3/30
A	DE-A-2 943 963 (BASF) * Patentanspruch *	1	
A	GB-A-2 093 478 (CINCINNATI MILACRON)		
A	US-A-4 326 987 (C.C. HENDRICKS)		
A	US-A-4 289 636 (R.H. DAVIS)		
A	US-A-3 230 173 (J.D. SPIVACK)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 23 F 11/00 C 10 M 3/00 C 07 C 103/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-08-1984	
		Prüfer TORFS F.M.G.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	