

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 192 132
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86101564.2

(22) Anmeldetag: 06.02.86

(51) Int. Cl.⁴: C10M 135/36 , C10M 173/02 ,
C23F 11/16 ,
//C10N30:12,(C10M173/02,135:-
36)

(30) Priorität: 19.02.85 IT 1956285

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.08.86 Patentblatt 86/35

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

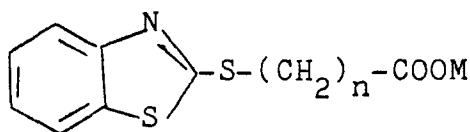
(71) Anmelder: HOECHST ITALIA S.p.A.
Via M.U. Traiano 18
I-Milano(IT)
Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Cargnino, 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: Reuter, Johann-Heinrich, Dr. et al
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Zentrale
Patentabteilung Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(54) Wässrige Korrosionsschutzmittel enthaltend ein 2-Benzthiazolythiocarbonsäure-Ammonium-Salz.

(57) Verwendung von 2-Benzthiazolythiocarbonsäure-Ammonium-Salzen der Formel



wobei n eine Zahl von 1 bis 6 und M ein organisches Ammonium-Ion bedeuten, als korrosionsverhinderndes Mittel in wässrigen Funktionsflüssigkeiten, insbesondere bei wässrigen Kühlschmiermitteln.

EP 0 192 132 A2

Wäßrige Korrosionsschutzmittel enthaltend ein 2-Benzthiazolythiocarbonsäure-Ammonium-Salz

Bei der Bearbeitung von Metallen wie beispielsweise Bohren, Drehen, Fräsen und ähnlichen Verfahren, werden oft sogenannte Kühlschmiermittel in Form wäßriger Mineralölemulsionen verwendet. In zunehmendem Ausmaß benutzt man aber zu diesem Zweck rein wäßrige Kühlschmiermittel, die keine Öle enthalten. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um Kombinationen von Salzen organischer Säuren mit wasserlöslichen Polyaddukten, die durch Addition von Äthylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen erhalten werden.

Bei Verwendung der wäßrigen Mineralölemulsionen als Kühlflißigkeiten ist es von Nachteil, daß diese Emulsionen leicht brechen, was besonders auf thermische Einflüsse, auf die Änderung des pH-Werts oder auf einen Wechsel der Elektrolytladung zurückzuführen ist. Folglich wird eine Veränderung dieser Parameter die Qualität der Emulsionen negativ beeinflussen, so daß nach einer gewissen Zeit die Emulsion nicht mehr gebrauchsfähig ist. Ein weiterer Nachteil der Mineralölemulsionen besteht darin, daß ihr milchartiges Aussehen die Beobachtung des Bearbeitungsablaufes erschwert.

Um diese Nachteile zu vermeiden, hat deshalb bei der Bearbeitung von Metallen die Verwendung von wasserlöslichen Verbindungen eine wachsende Bedeutung gewonnen. Gegenüber den Öl-Emulsionen haben diese wäßrigen Lösungen den Vorteil einer größeren Stabilität, sie werden von Bakterien weniger angegriffen, sie sind unempfindlich gegen die Art des verwendeten Wassers und besitzen gegenüber den üblichen Ölen ein besseres Schmiervermögen.

Das Hauptproblem aller dieser Flüssigkeiten liegt in einer wirksamen Rostschutzwirkung, was bis jetzt im allgemeinen durch die Verwendung von Natriumnitrit erzielt wurde. Diese Verbindung hinterläßt jedoch einen kristallinen Rest auf den damit behandelten Oberflächen, kann unter Umständen Teile der verwendeten Präzisionsmaschinen beschädigen und zersetzt sich bei hohen Temperaturen, wodurch Nitrodämpfe entstehen, die für das Bedienungspersonal schädlich sind. Das Nitrit ist überdies auch für die Umwelt schädlich, da höchstens 0,6 ppm. in den

Abwässern zulässig sind. Es wurden daher Zusatzstoffe gesucht, die einerseits optimale Korrosionsschutzeigenschaften aufweisen und andererseits die oben erwähnten Probleme vermeiden sollten.

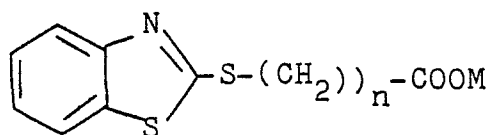
Die DE-AS 11 49 843 beschreibt Zusatzstoffe für Kraftstoffe und Schmieröle, die als Rostschutzmittel Salze von primären, aliphatischen Aminen einiger Amidosauren enthalten. Aus der DE-AS 29 22 562 sind als Rostschutzmittel in wäßrigen Systemen Aminsalze aus Dicarbonsäuren bekannt, wobei die Schmiermittel 0,3 % bis 50 % dieser Rostschutzmittel enthalten. Bekannt ist auch die Verwendung von 2-Mercaptobenztriazol als Korrosionsschutzmittel für Kupfer. Außerdem ist bereits die Verwendung von Benzthiazolylmercapto-dicarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren bekannt (EP O 129 506).

Es ist überdies bekannt, daß alle Korrosionsschutzmittel, die als Rostschutzmittel in wäßrigen Systemen zur Bearbeitung von Metallen verwendet werden, ein gutes Korrosionsschutzvermögen nur bei höheren pH-Werten besitzen, der im allgemeinen zwischen 8 - 8,5 und 9 liegt. Dabei üben sie keine Korrosionsschutzwirkung auf Kupfer aus. Es ist auch bekannt, daß viele dieser Zusatzstoffe mit Kalziumsalzen zu Flockungen und zur Bildung von Schaum neigen, wodurch ihre Verwendung weiterhin beschränkt wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, neue Verbindungen zu finden, die eine Korrosionsschutzwirkung haben, die keine schädlichen Auswirkungen auf das Bedienungspersonal oder auf die Umwelt haben und die nicht nur bei Eisenmetallen, sondern auch bei Kupfer und Aluminium verwendet werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß überraschenderweise mit Hilfe von Ammoniumsalzen der 2-Benzthiazolythiocarbonsäure gelöst, die die gesamten, gestellten Erfordernisse erfüllen und es unerwarteterweise erlauben bei pH-Werten zu arbeiten, die in der Nähe des Neutralpunkts liegen (7 - 7,5). Da diese Verbindungen mit Kalziumsalzen überhaupt nicht zu Flockungen führen und keinen Schaum bilden, sind sie mit jeder Wasserart verwendbar, ohne daß ihr Rostschutzvermögen beeinträchtigt wird.

Gegenstand der Erfindung sind somit wäßrige Korrosionsschutzmittel, die ein Ammonium-Salz der 2-Benzthiazolythiocarbonsäure der Formel



enthalten, wobei n eine Zahl von 1 bis 6 und M ein organisches Ammonium-Ion bedeuten.

Diese 2-Benzthiazolythiocarbonsäuren werden hergestellt durch Umsetzung von 2-Mercaptobenzthiazol mit ω -Halogencarbonsäuren. Anstelle des freien Mercaptobenzthiazol und der freien Halogencarbonsäure kann man auch deren Alkalisalze nehmen.

Das Molverhältnis der beiden Ausgangsverbindungen beträgt ca. 1 : 1. Die Reaktion wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 30 bis 80°C und für eine Dauer von 1 bis 4 Stunden durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wird angesäuert und die erhaltene freie Säure abgetrennt, gereinigt und getrocknet. Zur Herstellung der oben

angegebenen Ammoniumsalze wird diese freie Säure dann in einer wäßrigen Lösung des gewünschten Amins entsprechend der Bedeutung des Symbols M gelöst. Diese Lösung ist dann direkt verwendbar, wird aber vorzugsweise noch weiter mit Wasser verdünnt.

Als organische Ammonium-Ionen unter der Bedeutung von M kommen alle Ammonium-Ionen in Frage, die sich von organischen Aminen ableiten, insbesondere solche organischen Ammonium-Ionen, die zusammen mit dem Anion der Benzthiazolylthiocarbonsäure in Wasser lösliche oder emulgierbare Salze bilden. Insbesondere zu nennen sind dabei die Ammonium-Ionen, die sich ableiten von Mono-, Di- und Tri-methylamin, Mono-, Di- und Tri-

äthylamin, Monoisopropylamin, Mono- und Di-butylamin, 3-Methoxypropylamin, Trimethylpentamin, Mono-, Di- und Tri-äthanolamin, Mono-, Di- und Tri-isopropanolamin. Aus wirtschaftlichen Gründen und wegen der besseren Wirkung werden Salze mit dem Mono-, Di- und Tri-äthanolamin bevorzugt.

Die erhaltenen wäßrigen Lösungen der Salze der 2-Benzthiazolythiocarbonsäuren sind klar und verändern sich auch nicht beim Stehenlassen über 24 Stunden. Es bildet sich kein Schaum und die Lösungen weisen einen ausgezeichneten Korrosionsschutz bei Eisenmetallen, Kupfer und Aluminium auf. Für die Anwendung der 2-Benzthiazolythiocarbonsäure-Salze werden zunächst, wie allgemein auf dem Gebiet der Metallbearbeitungsmittel üblich, höher konzentrierte Lösungen mit einem Gehalt an Wirksubstanz von ca. 20 bis 50 % hergestellt. Diese Handelsformen werden dann beim Anwenden weiter verdünnt und die fertige Gebrauchslösung enthält ca. 0,3 bis 5 Gew.-% an Wirksubstanz.

Die wäßrigen Lösungen der Ammoniumsalze der 2-Benzthiazolythiocarbonsäuren eignen sich ganz allgemein als Korrosionsschutzmittel bei Eisenmetallen, Kupfer und Aluminium, insbesondere bei Kühlkreisläufen, hydraulischen Flüssigkeiten und vorzugsweise bei wäßrigen Kühlschmiermitteln bei der Metallverarbeitung. All diese Funktionsflüssigkeiten enthalten neben dem beschriebenen Korrosionsschutzmittel noch die üblichen für den jeweiligen Zweck nötigen Wirksubstanzen. Im einzelnen ist die jeweilige Zusammensetzung dieser Funktionsflüssigkeiten dem Fachmann hinreichend bekannt und bedarf hier keiner näheren Erläuterung.

Beispiel 1

167 g (1 Mol) Mercaptobenzthiazol werden mit Natriumhydroxid in Wasser gelöst und mit 500 g Methanol verdünnt. Dazu gibt man langsam bei 30 - 70°C eine wäßrige Lösung von 1,2 Mol Natriummonochloracetat.

Die Reaktion wird für weitere 2 Stunden im Temperaturbereich zwischen 40 und 50°C fortgeführt. Das Verhältnis Wasser/Methanol beträgt 1 : 1.

Die Lösung wird dann mit Salzsäure oder Essigsäure angesäuert, bis ein pH-Wert zwischen 1 und 3 erreicht wird.

Man erhält so 2-Benzthiazolythioessigsäure als weißes Pulver, das von den anorganischen Salzen und von den nicht umgesetzten Reaktionsprodukten gereinigt und getrocknet wird: Schm. P. 155 + 158°C.

Beispiel 2

Einer wäßrigen Lösung, die ein Mol des Natriumsalzes des Mercaptobenzthiazols enthält, wird bei einer Temperatur von 40°C ein Mol Natrium-Monochloracetat zugegeben und man läßt dann noch für eine weitere Stunde bei derselben Temperatur reagieren. Die Lösung wird anschließend mit Salzsäure bis auf 5,0 - 6,0 pH angesäuert. An diesem Punkt wird die Reaktionslösung filtriert, um Verunreinigungen abzutrennen. Zu der so gereinigten Lösung wird weitere Salzsäure gegeben, bis ein pH-Wert von 1 bis 3 erreicht ist. Man erhält 2-Benzthiazolythioessigsäure als weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 155 - 156°C.

Beispiel 3

Einer wäßrigen Lösung, die ein Mol des Natriumsalzes des Mercaptobenzthiazols enthält, wird langsam bei einer Temperatur von 50°C eine wäßrige Lösung von 1,2 Mol Natriummonochlorpropionat zugegeben.

Die Reaktion wird über zwei Stunden bei der Temperatur von 60 - 70°C fortgeführt, dann wird mit Salzsäure angesäuert, bis keine Ausfällungen mehr auftreten.

Man erhält 2-Benzthiazolythiopropionsäure als weißes Pulver, das nach Reinigung und Trocknung einen Schmelzpunkt von 145 - 147°C aufweist.

In der folgenden Tabelle sind einige wesentliche Kennzahlen angegeben für das Triäthanolaminsalz der 2-Benzthiazolythioessigsäure. Die Korrosionsschutzprüfung wurde durchgeführt gemäß der DIN-Norm 51360 (I und II). Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

EK = 2-Benzthiazolythioessigsäure

TEA = Triäthanolamin

RO = kein Rost

SO = kein pitting

KENNZAHLEN freie Säure (Prod. EK)

1. Aussehen: weißes Pulver

2. Säurezahl: 245

Formulierung

29 % Produkt EK

56 % TEA techn.

15 % dest. H₂O

1. Aussehen 20°C

gelbbraun, klar

2. 3 %ige Lösung

(20 • dh H₂O)

a) Aussehen	sofort	klar
b) Aussehen	n. 24 Std.	klar
c) pH-Wert		8,2
d) Schaumverhalten	sofort	620 ml
ULTRA-TURRAX	n. 1 Min.	550 ml
500 ml 1,5 % Lsg. 20 dH/H ₂ O	n. 2 Min.	500 ml
in 1000 ml Zylinder	n. 3 Min.	
1 Min. gerührt (1000 (UpH)	n. 5 Min.	

3. Korrosionsschutzprüfung 0,5 %

RO / SO

a) <u>Herbert-Test</u>	1 %	RO / SO
20 • dH/H ₂ O natur		

DIN 51360 Bl. I	5 %	RO / SO
-----------------	-----	---------

b) Filterpapiertest	1,5 %	1
DIN 51360 Bl. II	2,0 %	0
	2,5 %	0
	3,0 %	0

c) Kupferstreifentest	1,5 %	geringe Blaufärbung der Lösung
Beurteilung nach 20 Tagen/20°C		(TEA starke Blaufärbung)

d) Aluminiumstreifentest	1 %	keine Veränderung
Beurteilung nach 20 Tagen/20°C		der Aluminiumoberfläche

4. Mikrobiologie

Konservierungsbelastungsprobe	1,5 %	keine Konservierung
gegenüber Bakterien	3,0 %	ausreichend

In den folgenden Test wurden die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel C und D zwei bereits bekannten Korrosionsschutzmitteln A und B vergleichend gegenübergestellt.

Als Vergleichssubstanzen wurden die Salze von zwei bekannten Säuren, die Isononansäure und die p-tert.-butylbenzoesäure, verwendet. Die jeweilige Lösungen hatten folgende Zusammensetzung:

5

- A) 22 Gew. % Isononansäure
- 63 Gew. % Triäthanolamin
- 15 Gew. % Wasser
- B) 25 Gew. % p-tert.-butylbenzoesäure
- 60 Gew. % Triäthanolamin
- 15 Gew. % Wasser
- C) 31,5 Gew. % Verbindung gemäß Beispiel 1 oder 2 der vorliegenden Erfindung
- 53,5 Gew. % Triäthanolamin
- 15 Gew. % Wasser
- D) 33 Gew. % Verbindung gemäß Beispiel 3 der vorliegenden Erfindung
- 52 Gew. % Triäthanolamin
- 15 Gew. % Wasser

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

35

40

45

50

55

60

65

5

	A	B	C	D
<u>Löslichkeit</u>				
3 %ige wäßrige Lösung				
in dest. H ₂ O				
a) nach Ansatz	klar	klar	klar	klar
b) nach 24 Std.	klar	klar	klar	klar
<u>in Leitungswasser/20° dH</u>				
a) nach Ansatz	klar	klar	klar	klar
b) nach 24 Std.	trüber Bodensatz	krist. Bodensatz	klar	klar
<u>Schaumverhalten</u>				
DIN 53902	langsam zerfallen- der Schaum	langsam zerfallen- der Schaum	kein Schaum	kein Schaum
<u>Korrosionsschutz</u>				
<u>DIN 51360/I</u>				
0,3 %ige Lösung in 20° dh (Leitungswasser)	deutlich Rost	deutlich Rost	kein Rost	kein Rost
0,5 %ige Lösung in 20° dh (Leitungswasser)	deutlich Rost	Spur Rost	kein Rost	kein Rost
<u>DIN 51360/II</u>				
1,5 %ige Lösung in 20° dh (Synthesewasser)	deutlich Rost	deutlich Rost	kein Rost	kein Rost
2 %ige Lösung in 20° dh (Synthesewasser)	deutlich Rost	deutlich Rost	kein Rost	kein Rost
<u>Kupferstreifentest</u>	starke Blaufärbung		farblose Lösung	
1,5 %ige Lösung				
<u>Aluminiumstreifentest</u>	weißer Belag auf den Teststreifen		keine Veränderung Teststreifen	
1,5 %ige Lösung				

Der Korrosionsversuch an Kupfer und Aluminium wurde wie folgt durchgeführt. In vier Reagenzgläsern mit 100 cc. Wasser werden jeweils 1,5 g der Mischungen A, B, C und D zugegeben und in diese Lösungen werden Kupferfolien bzw. Aluminiumfolien nach DIN 1791 - E-CU 57 F30

mit den Abmessungen 2 x 12 x 75 mm eingetaucht. Die Reagenzgläser werden geschlossen und für 20 Tage auf 20°C belassen. Am Ende des Versuches wird die von der Lösung aufgenommene Färbung beobachtet:

5

Für Kupfer:

A: stark bläuliche Färbung
B: stark bläuliche Färbung
C: farblose Lösung
D: farblose Lösung

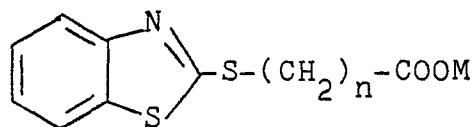
Für Aluminium:

weißer Belag auf den Teststreifen
weißer Belag auf den Teststreifen
keine Veränderung der Teststreifen
keine Veränderung der Teststreifen

Ansprüche

20

1. Wäßrige Korrosionsschutzmittel enthaltend eine Verbindung der Formel



wobei n eine Zahl von 1 bis 6 und M ein organisches Ammonium-Ion bedeutet.

2. Wäßrige Kühlschmiermittel enthaltend eine Verbindung nach Anspruch 1.

3. Wäßrige Korrosionsschutzmittel enthaltend 0,3 bis 5 Gew.-% einer Verbindung nach Anspruch 1.

35

40

45

50

55

60

65

7