




EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 86112680.3

 Int. Cl.⁴: **C 23 F 11/14**
C 10 M 133/16

 Anmeldetag: 13.09.86

Ein Antrag auf Berichtigung des Anspruches gemäss Regel 88 EPU liegt vor. Über diesen Antrag wird im laufendes Verfahrens von der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden.

 Priorität: 27.09.85 DE 3534439

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 01.04.87 Patentblatt 87/14

 Benannte Vertragsstaaten:
 DE FR GB IT SE

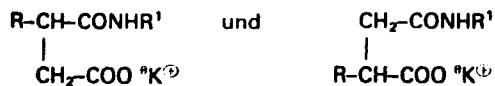
 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
 Postfach 80 03 20
 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

 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.

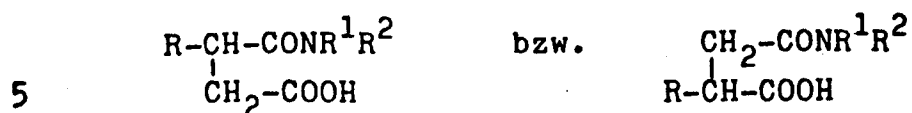
 Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden der Formeln



wobei R C₆-C₁₈-Alkyl, R¹ C₁₂-C₁₈-Alkenyl und K ein Proton, ein Alkalimetallion oder ein Ammoniumion der Formel NHR²R³R⁴ bedeuten und R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl bedeuten, als Korrosionsschutzmittel.

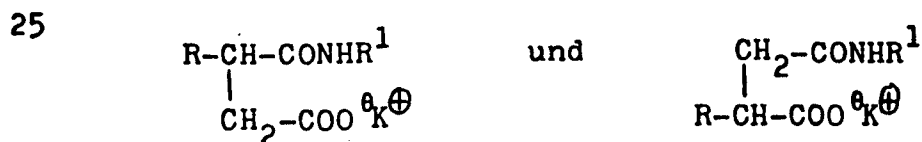
Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden als Korrosionsschutzmittel

Die Verwendung von Salzen der Alkenylbernsteinsäurehalbamide der Formeln



wobei R C₆-C₁₈-Alkenyl und R¹ und R² Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten, als Korrosionsschutzmittel in wäßrigen Systemen ist bereits bekannt (DE 3 300 874; DE 3 319 183 und DE 3 341 013). Diese Verbindungen zeigen zwar in wäßrigen, mineralölfreien Metallbearbeitungs-Flüssigkeiten eine sehr gute Korrosionsschutzwirkung, für mineralöhlhaltige Formulierungen sind sie aber häufig ungeeignet, da diese Verbindungen in Mineralöl nicht oder nicht genügend löslich sind. Dadurch kommt es zu einer Auftrennung der Mineralölemulsionen in eine wäßrige und eine öhlhaltige Phase und der Gebrauchswert dieser Verbindungen ist somit stark eingeschränkt.

20 Es wurde nun gefunden, daß diese Nachteile der bekannten Alkenylbernsteinsäurehalbamide vermieden werden können, wenn die Amidgruppe durch einen C₁₂-C₁₈-Alkylrest substituiert ist. Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden der Formeln



30 worin R C₆-C₁₈-, vorzugsweise C₉-C₁₂-Alkenyl, R¹ C₁₂-C₁₈-, vorzugsweise C₁₂-C₁₄-Alkyl und K ein Proton, ein Alkalimetallion oder ein Ammoniumion der Formel NHR²R³R⁴ bedeuten und R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl bedeuten, als Korrosionsschutzmittel.

- Die Herstellung der Alkenylbernsteinsäurehalbamide erfolgt in bekannter Weise, indem man ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid mit einem Amin der Formel NH_2R^1 im ungefähr äquimolären Verhältnis ca. 2 Stunden auf 70 bis 90°C erhitzt.
- 5 Die dabei erhaltenen Verbindungen können direkt, das heißt in Form der freien Säure als Korrosionsschutzmittel in Metallbearbeitungsflüssigkeiten eingesetzt werden. Bevorzugt ist aber die Verwendung dieser Alkenylbernsteinsäurehalbamide in Form ihrer Alkali- oder Alkanolaminsalze.
- 10 Diese Salze lassen sich in einfacher Weise durch Neutralisation der Alkenylbernsteinsäurehalbamide herstellen, beispielsweise durch Neutralisation mit Natronlauge, Mono-, Di- oder Triethanolamin.
- 15 Die oben beschriebenen Alkenylbernsteinsäurehalbamide können mit besonderem Vorteil als Korrosionsschutzmittel in wäßrigen und mineralöhlhaltigen Kühlschmiermitteln, insbesondere Bohr-, Schneid- und Walzflüssigkeiten eingesetzt werden. Zur Bereitung dieser Kühlschmiermittel werden die
- 20 Reaktionsprodukte in die erforderliche Menge Wasser oder Mineralöl eingerührt. Die Anwendungskonzentration in den 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
- 25 Anwendungszweck bekannte Wirkstoffe zugegeben werden.

Je nach der Menge an Mineralöl ergeben die beschriebenen Alkenylbernsteinsäurehalbamide klare oder milchige, emulsionsartige Flüssigkeiten, die über einen längeren Zeitraum

30 ihre guten Gebrauchseigenschaften behalten, da auch nach mehreren Tagen keine Aufrahmungen oder Phasentrennungen auftreten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, die an-

35 schließenden Tabellen 1 bis 3 zeigen die hervorragenden Eigenschaften der Produkte gegenüber den Vergleichssubstanzen A und B.

Beispiel 1

N-Cocosalkyl-tripropenylbernsteinsäurehalbamid

- In einem Reaktionskolben legt man 197 g (1 Mol) Cocosfett-amin vor und tropft unter Rühren 224 g (1 Mol) Tripropenylbernsteinsäureanhydrid zu. Die Temperatur steigt dabei rasch an. Durch Kühlen mit einem Wasserbad hält man die Innentemperatur zwischen 70 und 90°C. Nach beendetem Zutropfen rührt man noch 90 Minuten bei 80°C, dann läßt man auf Raumtemperatur erkalten.
- Man erhält ca. 420 g einer viskosen Flüssigkeit mit einer Säurezahl von ca. 130 (Theorie: 133,3).

Beispiel 2

- N-Dodecyl-tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid
- Zu 185 g (1 Mol) Dodecylamin werden 266 g (1 Mol) Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid zugetropft und wie im Beispiel 1 verfahren.
- Man erhält ca. 450 g einer viskosen Flüssigkeit mit einer Säurezahl von ca. 125 (Theorie: 124,4)

Beispiel 3

- N-(Dodecyl-/Tetradecyl-)tripropenylbernsteinsäureanhydrid
- 196 g einer Mischung von Dodecylamin und Tetradecylamin (Mol-Verh. 75:25) werden bei Raumtemperatur vorgelegt, dazu werden unter Rühren 224 g (1 Mol) Tripropenylbernsteinsäureanhydrid zugetropft und weiter wie im Beispiel 1 verfahren.
- Man erhält ca. 420 g einer viskosen Flüssigkeit, die Säurezahl beträgt ca. 130 (Theorie: 133,6).

Vergleichssubstanz A

- N-Butyl-tripropenylbernsteinsäureanhydrid
- 72 g (1 Mol) n-Butylamin werden vorgelegt und 224 g (1 Mol) Tripropenylbernsteinsäureanhydrid so zugetropft, daß die

Innentemperatur 80°C nicht übersteigt. Nach beendetem Zutropfen rührt man noch 30 Minuten bei 80°C nach und läßt dann erkalten. Man erhält ca. 295 g einer viskosen Flüssigkeit, die Säurezahl beträgt ca. 190 (Theorie: 189,5).

5

Vergleichssubstanz B

N,N-dioctyl-tripropenylbernsteinsäureanhydrid

- 250 (1 Mol) Di-octylamin werden bei Raumtemperatur vorgelegt. Dazu werden unter Rühren 224 g (1 Mol) Tripropenylbernsteinsäureanhydrid zugetropft, wobei die Temperatur auf 80°C steigt. Nach beendetem Zutropfen rührt man noch 2 1/2 Stunden bei 80°C und läßt dann erkalten. Man erhält ca. 470 g einer viskosen Flüssigkeit mit einer
- 10
- 15 Säurezahl von ca. 120 (Theorie: 118).

Tabelle 1

Formulierung/Beispiel	1	2	3	A	B
Produkt lt. Beispiel	44,1 g	45,6 g	43,0 g	25,4 g	57,2 g
Triethanolamin	40,9 g	39,4 g	42,0 g	59,6 g	37,8 g
dest. Wasser	15,0 g	15,0 g	15,0 g	15,0 g	15,0 g
Aussehen bei 20°C	klar, flüssig	klar, flüssig	trüb	klar, flüssig	trüb, trennt
LÖSLICHKEIT in H ₂ O					
3 %ig in dest. H ₂ O					
-- sofort	klar	klar	klar	transparent	transparent
-- nach 24 h	unverändert	unverändert	unverändert	trüb	trüb
pH-Wert					
1 %ig in dest. H ₂ O	9,3	9,3	9,2	9,4	9,5
KORROSIONSSCHUTZ					
Herbert-Test 0,5 %	Spur Rost	stark Rost	stark Rost	stark Rost	stark Rost
DIN 51360/1 1,0 %	kein Rost	Spur Rost	Spur Rost	Rost	stark Rost
2,0 %	kein Rost	kein Rost	kein Rost	kein Rost	kein Rost
Filterpapier-Test					
DIN 51360/2 1,0 %	Rost	Rost	Rost	stark Rost	stark Rost
2,0 %	kein Rost	Spur Rost	Spur Rost	Rost	Rost
2,5 %	kein Rost	Spur Rost	kein Rost	kein Rost	kein Rost

Tabelle 2

Formulierung/Beispiel	1	2	3	A	B
Produkt lt. Beispiel	80 g	80 g	80 g	66 g	81 g
Triethanolamin	5 g	5 g	5 g	15 g	4 g
Natronlauge 40 %ig	15 g	15 g	15 g	19 g	15 g
Äußeres bei 20°C	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig	milchig trüb	klar, flüssig
Löslichkeit 3 %ig					
in dest. H ₂ O					
sofort	klar	klar	klar	transparent	trüb
nach 24 h	unverändert	trüb	trüb	trüb	trüb
pH-Wert					
1 %ig in dest. H ₂ O	9,3	9,2	9,1	9,2	9,1
<u>Korrosionsschutz</u>					
<u>Herbert-Test</u>					
DIN 51360/1	0,5 %	Rost	Rost	starker Rost	starker Rost
	1,0 %	kein Rost	Spur Rost	Rost	starker Rost
<u>Filterpapiertest</u>					
DIN 51360/2	1,0 %	Rost	Rost	Rost	starker Rost
	2,0 %	kein Rost	kein Rost	Spur Rost	starker Rost
	2,5 %	kein Rost	kein Rost	kein Rost	Rost

0216280

1
6
1

Tabelle 3

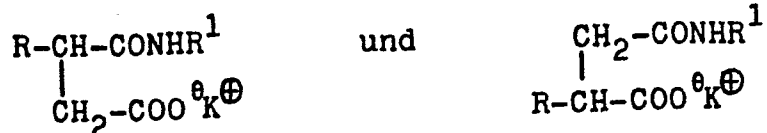
Formulierung/Beispiel	1	2	3	A	B
Produkt lt. Beispiel	80 g	85 g	80 g	66 g	81 g
Triethanolamin	5 g	5 g	5 g	15 g	4 g
Natronlauge 40 %ig	15 g	10 g	15 g	19 g	15 g
FORMULIERUNG:					
Na-Triethanolaminsalz aus Beispiel	24,0 g	24,0 g	24,0 g	24,0 g	24,0 g
Nonylphenol + 6 Mol Ethylenoxid	6,8 g	6,8 g	6,8 g	6,8 g	6,8 g
dest. Wasser	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g
Mineralöl	66,2 g	66,2 g	66,2 g	66,2 g	66,2 g
Aussehen bei 20°C	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig	milchig trüb	klar, flüssig
LÖSLICHKEIT in dest. H ₂ O					
sofort	milchig	milchig	milchig	grob-milchig	milchig
nach 24 h	unverändert	Rahm	Rahm	getrennt	Rahm
pH-Wert					
1 %ig in dest. H ₂ O	9,0	9,0	9,0	9,1	9,0
KORROSIONSSCHUTZ					
Herbert-Test 1,0 %	Rost	stark Rost	Rost		stark Rost
2,0 %	Rost	Rost	Rost		stark Rost
3,0 %	kein Rost	Spur Rost	kein Rost		stark Rost
Filterpapier-Test					
3,0 %	stark Rost	stark Rost	stark Rost		stark Rost
5,0 %	kein Rost	Spur Rost	Spur Rost		stark Rost

0216280

Patentanspruch

HOE 85/F 208

Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden der Formeln



- 5 wobei R C₆-C₁₈-, vorzugsweise C₉-C₁₂-Alkyl, R¹ C₁₂-C₁₈-, vorzugsweise C₁₂-C₁₄-Alkyl und K ein Proton, ein Alkali-
metallion oder ein Ammoniumion der Formel NHR²R³R⁴ bedeu-
ten und R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und
Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxy-
10 propyl bedeuten, als Korrosionsschutzmittel.

Hoechst AG

Hoechst AG · Postfach 800320 · D 6230 Frankfurt am Main 80

0216280

EUROPÄISCHES PATENTAMT

P.B. 5818 Patentlaan, 2

2260 HV Rijswijk (ZH)

Eingangsstelle

Niederlande

Hoechst Aktiengesellschaft
Zentrale Patentabteilung

Postfach 800320 · 6230 Frankfurt am Main 80
Telefon: (069) 305-0 · Telex: 41234700 ho d
Telegramm: hoechstag frankfurtmain
Fax: infotec (069) 357175

Dresdner Bank AG, Frankfurt am Main 80
(BLZ 500 80000) Kto. Nr. 735555500
Commerzbank AG, Frankfurt am Main 80
(BLZ 500 40000) Kto. Nr. 2570729
Deutsche Bank AG, Frankfurt am Main 1
(BLZ 500 700 10) Kto. Nr. 926006
Hessische Landesbank — Girozentrale —
Frankfurt am Main 1
(BLZ 500 50000) Kto. Nr. 24100000
Landeszentralbank in Hessen, Frankfurt am Main 1
(BLZ 500 00000) Kto. Nr. 50008190
Postgrosamt Frankfurt am Main 1
(BLZ 500 10060) Kto. Nr. 1442-605

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Zeichen

Dr. OT/sa

HOE 85/F 208

Telefon Durchwahl

(069) 305- 3151

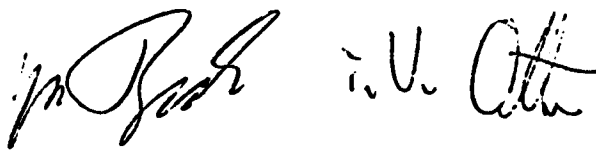
Frankfurt am Main

20.10.86

Patentanmeldung Nr. 86112680.3

Im Patentanspruch und in der Zusammenfassung ist, im Gegensatz zu der Beschreibung auf Seite 1, der Rest R irrtümlich als Alkyl bezeichnet. Zur Beseitigung dieser Diskrepanz überreichen wir hiermit neue Seiten 8 und 9 und bitten, diese neuen Seiten der Veröffentlichung zugrunde zu legen.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT



Dr. Beck

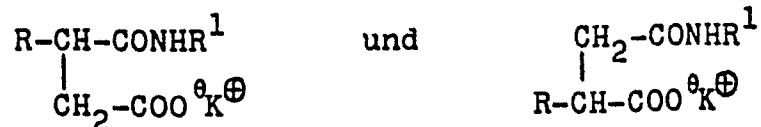
Dr. Otto

Anlagen

Patentanspruch

HOE 85/F 208

Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden der Formeln



- 5 wobei R C₆-C₁₈-, vorzugsweise C₉-C₁₂-Alkenyl¹, R¹ C₁₂-C₁₈-,
vorzugsweise C₁₂-C₁₄-Alkyl und K ein Proton, ein Alkali-
metallion oder ein Ammoniumion der Formel NHR²R³R⁴ bedeu-
ten und R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und
Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxy-
10 propyl bedeuten, als Korrosionsschutzmittel.