

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 216 280 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **27.12.95**

Int. Cl.<sup>6</sup>: **C23F 11/14, C10M 173/02**

Anmeldenummer: **86112680.3**

Anmeldetag: **13.09.86**

**Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden als Korrosionsschutzmittel**

Priorität: **27.09.85 DE 3534439**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.04.87 Patentblatt 87/14**

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**27.12.95 Patentblatt 95/52**

Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR IT SE**

Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 144 738**  
**DE-B- 1 149 843**  
**US-A- 2 944 969**  
**US-A- 3 903 005**

Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELL-  
SCHAFT**

**D-65926 Frankfurt am Main (DE)**

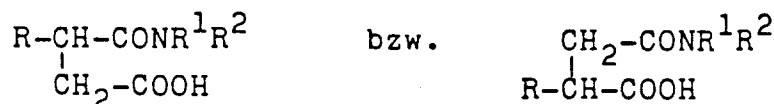
Erfinder: **Ritschel, Werner, Dr.**  
**Gartenstrasse 17**  
**D-6238 Hofheim am Taunus (DE)**  
Erfinder: **Lorke, Horst**  
**Wachenheimer Strasse 14**  
**D-6237 Liederbach (DE)**

**EP 0 216 280 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 Verwendung von Salzen der Alkenylbernsteinsäurehalbamide der Formeln



wobei R C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-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 ölhaltige Phase und der Gebrauchswert dieser Verbindungen ist somit stark eingeschränkt.

DE-B-1 149 843 beschreibt Korrosionsinhibitoren auf Mineralöl-Basis bestehend aus Malen- oder Bernsteinsäurehalbamiden, deren Amidteile langkettige Fettkohlenwasserstoffe aufweisen.

Aus US-A-3 903 005 ist die Verwendung von Succinimiden oder Halbamiden mit einer endständigen Carbonsäuregruppe als Korrosionsinhibitor bekannt.

EP-A-0 144 738 beschreibt die Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden deren Amidreste weniger als 10 Kohlenstoffatome aufweisen als Korrosionsinhibitor in wässrigen Medien.

US-A-2 490 744 beschreibt Alkenylbernsteinsäureanhydrid/Alkenylbernsteinsäurehalbamid-Gemische, welche in Schmierölen als Korrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

Es wurde nun gefunden, daß diese Nachteile der bekannten Alkenylbernsteinsäurehalbamide vermieden werden können, wenn die Amidgruppe durch einen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest substituiert ist und das Triethanolamin/Natrium-Mischsalz eingesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden der Formeln



wobei

R C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl,

R<sup>1</sup> C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl und

K<sup>+</sup> ein Natriumion und ein Tri-(2-Hydroxyethyl)ammoniumion bedeuten, als Korrosionsschutzmittel in Kühlschmiermitteln, insbesondere in Bohr-,

Schneid- und Walzflüssigkeiten.

Die Herstellung der Alkenylbernsteinsäurehalbamide erfolgt in bekannter Weise, indem man ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid mit einem Amin der Formel NH<sub>2</sub>R<sup>1</sup> im ungefähr äquimolaren Verhältnis ca. 2 Stunden auf 70 bis 90 °C erhitzt. 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. Diese Salze lassen sich in einfacher Weise durch Neutralisation der Alkenylbernsteinsäurehalbamide herstellen, beispielsweise durch Neutralisation mit Natronlauge, Mono-, Di- oder Triethanolamin.

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 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 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 ihre guten Gebrauchseigen-  
 5 schaften behalten, da auch nach mehreren Tagen keine Aufrührungen oder Phasentrennungen auftreten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, die anschließenden Tabellen 1 und 2 zeigen die hervorragenden Eigenschaften der Produkte gegenüber den Vergleichssubstanzen A und B.

#### Beispiel 1

10

##### N-Cocosalkyl-tripropenylbernsteinsäurehalbamid

In einem Reaktionskolben legt man 197 g (1 Mol) Cocosfettamin vor und tropft unter Rühren 224 g (1 Mol) Tripropenyl bernsteinsäureanhydrid zu. Die Temperatur steigt dabei rasch an. Durch Kühlen mit einem  
 15 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

20

##### N-Dodecyl-tetrapropenylbernsteinsäurehalbamid

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

#### Beispiel 3

30

##### N-(Dodecyl-/Tetradecyl-)tripropenylbernsteinsäurehalbamid

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).

35

#### Vergleichssubstanz A

##### N-Butyl-tripropenylbernsteinsäurehalbamid

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  
 40 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).

45

#### Vergleichssubstanz B

##### N,N-dioctyl-tripropenylbernsteinsäurehalbamid

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 beende-  
 50 tem 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 Säurezahl von ca. 120 (Theorie: 118).

55

Tabelle 1

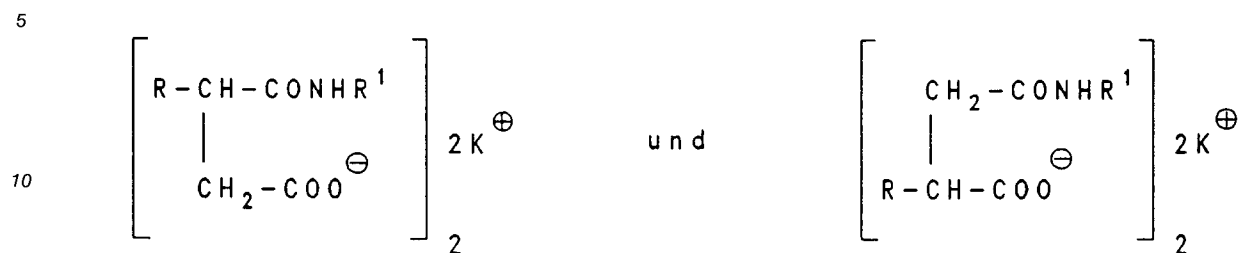
Formulierung/Beispiel	1	2	3	A	B
Produkt lt. Beispiel	80 g	80 g	80 g	66 g	81 g
Triethanolamin	5 g	5 g	5 g	15 g	4 g
Natronlauge 40 %ig	15 g	15 g	15 g	19 g	15 g
<u>Äußeres bei 20°C</u>					
	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig	milchig trüb	klar, flüssig
<u>Löslichkeit 3 %ig</u>					
<u>in dest. H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

Tabelle 2

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 <sub>2</sub> O					
sofort	milchig	milchig	milchig	grob-milchig	milchig
nach 24 h	unverändert	Rahm	Rahm	getrennt	Rahm
pH-Wert 1 %ig in dest. H <sub>2</sub> 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

# Patentansprüche

## 1. Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden der Formeln



wobei

R C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl,

R<sup>1</sup> C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl und

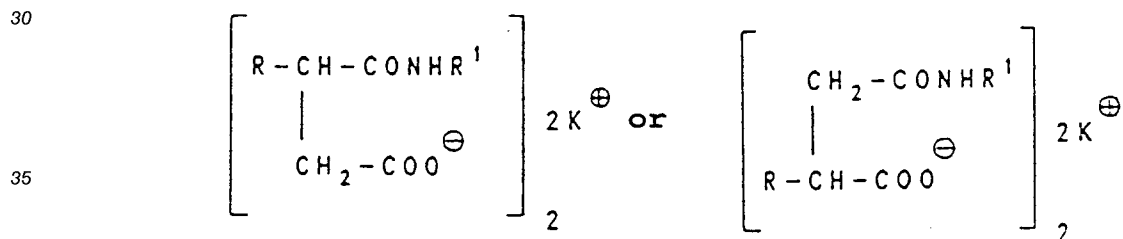
K<sup>⊕</sup> ein Natriumion und ein Tri-(2-Hydroxyethyl)ammoniumion bedeuten, als Korrosionsschutzmittel in Kühlschmiermitteln, insbesondere in Bohr-,

Schneid- und Walzflüssigkeiten.

## 2. Verwendung von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden der Formeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Halbamids im Kühlschmiermittel 0,1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, beträgt.

# Claims

## 1. The use of an alkenylsuccinic acid half-amide of the formula



in which

R is C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-alkenyl, preferably C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>-alkenyl,

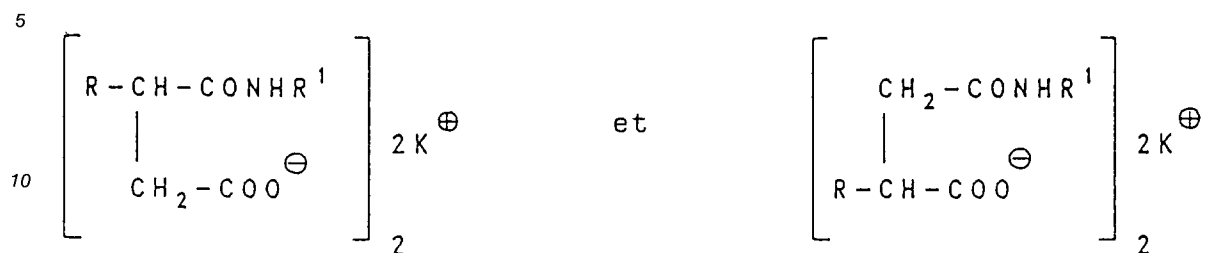
R<sup>1</sup> is C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, preferably C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-alkyl and

K<sup>⊕</sup> is a sodium ion or a tri-(2-hydroxyethyl)ammonium ion, as a corrosion inhibitor in cooling lubricants, especially in drilling, cutting and milling liquids.

## 2. The use of an alkenylsuccinic acid half-amide of the formula as claimed in claim 1, wherein the concentration of the half-amide in the cooling lubricant is 0.1 to 10, preferably 2 to 5 % by weight.

## Revendications

1. Utilisation de mono-amides de l'acide alcénylsuccinique de formules



15 où  
 R représente un alcényle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence un alcényle en C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>,  
 R<sup>1</sup> représente un alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence un alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> et  
 K<sup>+</sup> représente un ion de sodium et un ion de tri-(2-hydroxyéthyl)ammonium, comme agents de  
 20 protection contre la corrosion dans des lubrifiants de refroidissement, plus particulièrement dans les  
 fluides de forage, de coupe et de laminage.

2. Utilisation de mono-amides de l'acide alcénylsuccinique des formules selon la revendication 1,  
 caractérisée en ce que la teneur en mono-amide dans les lubrifiants de refroidissement est de 0,1 à 10,  
 de préférence de 2 à 5% en poids.