

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 786 019 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

12.05.1999 Patentblatt 1999/19

(21) Anmeldenummer: **95935435.8**

(22) Anmeldetag: **05.10.1995**

(51) Int Cl.⁶: **C23F 11/14, C23F 11/10**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/03931

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/12054 (25.04.1996 Gazette 1996/18)

(54) **VERWENDUNG VON GUANIDINIUMSALZEN UNGESÄTTIGTER FETTSÄUREN ALS KORROSIONSSCHUTZWIRKSTOFF**

USE OF GUANIDINE SALTS OF UNSATURATED FATTY ACIDS AS ANTICORROSIVE ACTIVE SUBSTANCES

UTILISATION DE SELS DE GUANIDINE D'ACIDES GRAS INSATURES COMME PRINCIPES ACTIFS ANTICORROSIFS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL PT SE

(30) Priorität: **14.10.1994 DE 4436764**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.07.1997 Patentblatt 1997/31

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **GEKE, Jürgen**
D-40225 Düsseldorf (DE)
• **SPECKMANN, Horst-Dieter**
D-40764 Langenfeld (DE)

- **STEDRY, Bernd**
D-47906 Kempen (DE)
- **WESTFECHTEL, Alfred**
D-40723 Hilden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 566 956 DE-A- 3 203 491
DE-A- 4 237 501 US-A- 2 978 415

- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 12, 23.September 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 118225y, HORI T. 'Corrosion prevention by guanidine salts' & BOSEI KANRI, Bd. 35, Nr. 4, 1.April 1991 JP, Seiten 131-147, HORI T.**

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).

EP 0 786 019 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ölbasierte Korrosionsschutzmittel für metallische, insbesondere eisenbasierte Oberflächen, die vorzugsweise in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen zum Einsatz kommen. Die Erfindung stellt alkylaminfreie Korrosionsschutzwirkstoffe zur Verfügung, die sich durch eine gute Öllöslichkeit auszeichnen und die gleichzeitig die Emulgierung der Ölphase in Wasser bewirken.

[0002] Rostschutzemulsionen werden zum temporären Schutz metallischer Werkstoffe vor atmosphärischen, eine Korrosion bewirkenden Einflüssen eingesetzt. Sie enthalten im wesentlichen unpolare oder polare Öle, Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren und Wasser. Ihre Wirkung beruht auf der Adsorption von Inhibitormolekülen auf der Metalloberfläche und der Bildung eines Schutzfilms aus Emulsionsbestandteilen, der als Diffusionsbarriere für Luftsauerstoff sowie Wasser wirkt. T. Förster et al. berichten in "Oberfläche-Surface", 1989, Nr. 4, S. 8-12, über Wirkungsweisen und Untersuchungsmethoden von Rostschutzemulsionen.

[0003] Bisher gebräuchliche Korrosionsschutzmittel enthalten Bestandteile wie beispielsweise Petrosulfonate, Salze von Alkylsulfonamidocarbonsäuren und Amin- oder andere Salze von Teilestern von Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure. Beispielsweise beschreibt die EP-A-566 956 Korrosionsschutzmittel basierend auf einem aminfreien Salz eines Halbesters einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure.

[0004] Schwefelhaltige Korrosionsinhibitoren wie beispielsweise Alkylarylsulfonsäuren, Petrosulfonate oder Salze von Alkylsulfonamidocarbonsäuren zeigen den Nachteil, daß sie leicht von Mikroorganismen, wie schwefelreduzierenden Bakterien, abgebaut werden können, was zu beträchtlichen Geruchsbelästigungen führen kann. Alkylaminhaltige Korrosionsschutzmittel, insbesondere solche mit sekundären Aminen, werden wegen der Gefahr der Bildung gesundheitsgefährdender Nitrosamine zunehmend kritisch betrachtet. Daher besteht ein Bedarf an schwefel- und alkylaminfreien Korrosionsschutzwirkstoffen. Für rein ölige Systeme, beispielsweise für Schmieröle und Schmierfette, wurden Stearinsäurederivate als Korrosionsschutzmittel beschrieben (DE-C-32 03 491). Beispiele hierfür sind 9,10-Dihydroxystearinsäure und deren Alkalisalze sowie deren oligomere Kondensate, 9,10-Epoxystearinsäure, deren Alkalisalze sowie deren oligomere Estolide und schließlich Mischoligomerisate aus 9,10-Epoxi- und 9,10-Dihydroxystearinsäure.

[0005] Korrosionsschutzmittel, die in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen zur Anwendung kommen sollen, können als rein ölige, also wasserfreie Konzentrate in den Handel gebracht werden, um durch Versetzen mit Wasser am Ort der Anwendung in die anwendungsfertige Emulsionsform gebracht zu werden. Diese Ölkonzentrate enthalten die Korrosionsinhibitoren, die folglich öllöslich sein müssen. Damit die Ölkonzentrate beim Verdünnen mit Wasser spontan eine Emulsion bilden, also selbstemulgierend sein können, war es bisher erforderlich, daß diese Konzentrate neben den Korrosionsinhibitoren auch Emulgatoren enthalten. Mögliche Wechselwirkungen zwischen den oberflächenaktiven Emulgatoren und den polaren Korrosionsinhibitoren wirken sich häufig negativ auf Emulgierverhalten und auf Korrosionsschutzwirkung aus und erschweren hierdurch die Produktformulierung. Dieses Problem ließe sich beseitigen, wenn öllösliche Korrosionsschutzwirkstoffe mit emulgierenden Eigenschaften zur Verfügung gestellt werden könnten.

[0006] Aus der US-A-2,978,415 sind Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren sowie Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt. Diese Guanidinseifen ungesättigter Fettsäuren werden bei der Reinigung von Textilien mit Lösungsmitteln, also bei der sogenannten "Chemischen Reinigung" oder "Trockenreinigung", als reinigungsverstärkende Wirkstoffe eingesetzt. Für diese Anwendung, die in rein organischer Phase geschieht, ist weder eine Korrosionsschutzwirkung noch ein Emulgiervermögen von Bedeutung. Demgemäß enthält diese US-Schrift keine Angaben über eine entsprechende Wirkung der Guanidinseifen ungesättigter Fettsäuren.

[0007] Chemical Abstracts, Vol. 115 (1991), Nr. 12, Referat 115:118 225y, beschreibt Untersuchungen über die Korrosionsschutzwirkung von Guanidinsalzen auf Eisen- und Nichteisenmetalle in Wasser, welches Chlorid-, Hydrogencarbonat- und Sulfat-Ionen enthält. Untersucht wurden die Caprylat-, Carbonat-, Caprat- und Laurat-Salze.

[0008] Die GB-A-602 617 betrifft Öl-in-Wasser-Emulsionen, die als Emulgator ein Guanidinsalz einer gesättigten Monocarbonsäure mit mindestens 10 C-Atomen enthalten. Derartige Emulsionen finden beispielsweise als Schmiermittel Verwendung. Vorzugsweise enthalten diese Emulsionen als Emulgator eine Kombination aus einem Guanidinsalz einer gesättigten Fettsäure mit mindestens 10 C-Atomen und einem Alkylolaminsalz einer Carbonsäure mit mindestens 10 C-Atomen sowie ferner freies Alkylolamin. Es wird erwähnt, daß Guanidinsalze von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Oleate, wegen der Instabilität der resultierenden Emulsionen nicht geeignet sind.

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, neue schwefel- und alkylaminfreie Korrosionsschutzwirkstoffe zur Verfügung zu stellen, deren Öllösungen auch bei hohen Wirkstoffkonzentrationen keine unakzeptabel hohen Viskositäten aufweisen, und die gleichzeitig eine Emulgierung der Ölphase beim Versetzen mit Wasser bewirken, ohne daß hierfür zusätzliche Emulgatoren erforderlich sind.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Guanidiniumsalzen ein- oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren mit 6 bis 44 Kohlenstoffatomen zur Erzielung eines temporären Korrosionsschutzes auf metallischen, vorzugsweise eisenbasierten Oberflächen.

[0011] Unter "Fettsäuren" werden hierbei Carbonsäuren verstanden, die gegebenenfalls OH-substituiert sein können. Die verwendbaren ungesättigten Fettsäuren lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Native Fettsäuren, wie sie als

Bestandteil natürlicher Öle und Fette vorkommen und sogenannte Dimerfettsäuren, die technisch durch, in der Regel säurekatalysierte, Dimerisierung geeigneter Fettsäuren zugänglich sind. Die verwendbaren ungesättigten Fettsäuren sind also einmal dadurch charakterisiert, daß sie native Fettsäuren darstellen, also verzweigt oder vorzugsweise linear sind, eine bis sechs, vorzugsweise eine bis drei Doppelbindungen aufweisen und vorzugsweise 11 bis 28, insbesondere 18 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten. Geeignete ungesättigte Fettsäuren dieser Art sind vorzugsweise einbasisch und ausgewählt aus Undecylensäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Rhizinolsäure, Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure und deren Mischungen. Andererseits sind ungesättigte Fettsäuren aus der Gruppe der sogenannten Dimersäuren geeignet. Diese sind mehrbasisch, vorzugsweise zweibasisch. Insbesondere sind solche Dimersäuren geeignet, die 36 bis 44 Kohlenstoffatome aufweisen.

[0012] Für den erfindungsgemäßen Zweck können Guanidiniumsalze definierter, reiner Fettsäuren mit Vorteil verwendet werden. Aus wirtschaftlichen Gründen wird man in der Praxis jedoch Guanidiniumsalze technischer Fettsäuregemische einsetzen, die neben ungesättigten Fettsäuren unterschiedlicher C-Kettenlängen auch noch bestimmte Anteile gesättigter Fettsäuren enthalten können. Solche technischen Fettsäuregemische können beispielsweise durch die Spaltung geeigneter natürlicher Öle und Fette erhalten werden. Im Sinne der erfindungsgemäßen Verwendung ist es allerdings erforderlich, daß die technischen Fettsäuregemische zumindest zu 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-% aus ungesättigten Fettsäuren der vorstehend genannten Kohlenstoff-Kettenlängen bestehen.

[0013] Die erfindungsgemäß ebenfalls einsetzbaren sogenannten Dimerfettsäuren stellen in der Regel ebenfalls keine Reinsubstanzen dar, sondern können Fettsäuren unterschiedlicher C-Kettenlängen und/oder unterschiedlicher Oligomerisierungsgrade enthalten. Neben den eigentlichen Dimerfettsäuren können beispielsweise auch Trimerisierungs- oder Polymerisierungsprodukte neben unreaktierten und/oder isomerisierten Monomerfettsäuren vorliegen. Wenn hier von Dimerfettsäuren die Rede ist, so sind damit solche Produktgemische gemeint, die zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% aus Dimerfettsäure einer C-Kettenlänge zwischen 36 und 44 bestehen. Solche Produkte sind im Handel erhältlich, beispielsweise durch die Firma Unichema unter der Produktgruppenbezeichnung Pripol[®] oder von der Firma Henkel KGaA unter der Produktgruppenbezeichnung Empol[®].

[0014] Für die erfindungsgemäße Verwendung von Guanidiniumsalzen der vorstehend genannten Fettsäuren setzt man diese als Lösungen in bei Arbeitstemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen, weitgehend wasserunlöslichen Dialkylethern und/oder Acetalen sowie Mischungen hiervon ein. Als Ölphase zum Lösen der Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren eignen sich ferner Esteröle wie beispielsweise Oleyloleat, Veresterungsprodukte aliphatischer Dicarbonsäuren (vorzugsweise C₈₋₉) mit verzweigten Guerbetalkoholen (vorzugsweise C₁₂₋₂₀) (EP-A-489 809), Ester von C₁₋₅-Nonocarbonsäuren mit ein- oder mehrfunktionellen Alkoholen (beispielsweise beschrieben in DE-A-39 07 391), Ester von C₆₋₁₁-Nonocarbonsäuren mit ein- oder mehrfunktionellen Alkoholen (beispielsweise beschrieben in DE-A-39 07 392), sowie Alkoxylierungsprodukte von Triglyceriden mit 0,5 - 3 Mol EO und/oder PO, beispielsweise Glycerinpropoxylat-Triolet (Deutsche Patentanmeldung DE-A-43 23 771). Weiterhin geeignet sind bei Arbeitstemperatur flüssige, weitgehend wasserunlösliche gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole mit 6 bis 36 C-Atomen, wobei sowohl einfache Alkohole als auch alpha, omega-Diole in Betracht kommen.

[0015] Diese im wesentlichen nicht wasserlösliche Lösungsmittel werden im weiteren als "ölarartige Lösungsmittel" bezeichnet.

[0016] Vorzugsweise verwendet man solche Lösungen, die zwischen 1 und 45 Gew.-% an Guanidiniumsalzen ungesättigter Fettsäuren gelöst enthalten. Bei geringeren Gehalten läßt die Korrosionsschutzwirkung deutlich nach, während bei höheren Gehalten die Lösungen in der Regel so hochviskos werden, daß ihre Handhabung und ihr Einsatz zur Emulsionsbildung unnötig erschwert wird.

[0017] Höhere Konzentrationen sind jedoch im Sinne der Erfindung ebenfalls verwendbar, wenn man die hiermit verbundenen Schwierigkeiten der Emulsionsbildung in Kauf nimmt, beispielsweise vorheriges Erhitzen von Konzentrat und Ansatzwasser und den Einsatz technischer Emulgierhilfsmittel wie beispielsweise schnell laufende Zahnscheiben oder Ultraschall.

[0018] Als ölarartige Lösungsmittel für die Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren kommen beispielsweise Kohlenwasserstoffe in Betracht, die bei Arbeitstemperatur, also einer Temperatur zwischen etwa 10 und etwa 90 °C flüssig sind. Beispiele hierfür sind Paraffinöl oder Mineralöl, wobei im Falle von Mineralöl aus ökologischen und toxikologischen Gründen aromaten-arme Mineralöle bevorzugt sind. Geeignete Öle dieser Art sind im Handel erhältlich. Beispielsweise genannt seien Pionieröl 4556 der Firma Hansen & Rosenthal, Enerpar 3036 der Deutschen BP sowie Parex Paraffin II der Leuna-Werke.

[0019] Weiterhin kommen als ölarartige Lösungsmittel für die Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren bei den o.g. Arbeitstemperaturen flüssige, weitgehend wasserunlösliche Dialkylether in Betracht. Unter "weitgehend wasserunlöslich" sind solche Dialkylether zu verstehen, die sich in Wasser zu nicht mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise zu nicht mehr als 0,5 Gew.-% lösen. Geeignete Beispiele sind Dialkylether mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen pro Alkylrest, wobei die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein können und vorzugsweise n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und/oder Isostearylreste darstellen. Die Dialkylether können noch freie Hydroxylgruppen aufweisen und werden dann als Hydroxymischether bezeichnet. Die Verwendung derartiger

Dialkylether in Metallbearbeitungs-Flüssigkeiten ist beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-42 37 501 beschrieben. Solche Dialkylether sind im Handel erhältlich, beispielsweise von der Henkel KGaA unter der Bezeichnung Cetiol-OE (Diocylether).

[0020] Als ölartige Lösungsmittel für die erfindungsgemäße Verwendung der Guanidiniumsalze kommen weiterhin Acetale auf Basis von einwertigen Aldehyden mit 1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 25, insbesondere 2 bis 20 C-Atomen in Betracht. Die Verwendung solcher Acetale als Mineralölersatz, Ölkomponekte oder Basisöl in Schmierölen und in Metallbearbeitungsflüssigkeiten ist aus der EP-A-512 501 bekannt. Dort wird auch eine allgemeine Vorschrift zur Herstellung solcher Acetale mitgeteilt.

[0021] Die erfindungsgemäße Verwendung der Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren geschieht vorzugsweise in der Art, daß die Lösung der Guanidiniumsalze in einem der vorstehend genannten ölartigen Lösungsmitteln oder in Mischungen hiervon als Ölphase einer Öl-in-Wasser-Emulsion eingesetzt wird. Dabei beträgt der Mengenanteil der Ölphase, worunter die Lösung der Guanidiniumsalze der ungesättigten Fettsäuren verstanden wird, an der Emulsion vorzugsweise zwischen 0,5 und 50 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Gew.-%. Dabei gilt die Faustregel, daß der Mengenanteil der Ölphase um so geringer gewählt werden kann, je höher die Konzentration der Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren in der Ölphase ist. Gute Korrosionsschutzegebnisse werden beispielsweise erzielt, wenn man eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Anteil Ölphase von 10 Gew.-% einsetzt, wobei die Ölphase eine Konzentration an einem Guanidiniumsalz einer ungesättigten Fettsäure, beispielsweise Guanidiniumoleat, zwischen 5 und 20 Gew.-% aufweist.

[0022] Dementsprechend umfaßt die Erfindung die Verwendung von Guanidiniumsalzen einoder mehrfach ungesättigter Fettsäuren mit 6 bis 44 Kohlenstoffatomen gemäß einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 9, wobei die Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren in einer Öl-in-Wasser-Emulsion gelöst sind und wobei als Ölphase ein ölartiges Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gemäß einem oder mehreren der Patentansprüche 6 bis 9 verwendet wird und der Mengenanteil der Ölphase an der Emulsion zwischen 0,5 und 50, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% und der Anteil der Guanidiniumsalze 1 bis 45, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% bezüglich der Ölphase beträgt.

[0023] Durch Zusatz von Glykolen kann die Viskosität der Lösungen der Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren in den ölartigen Lösungsmitteln auf anwendungstechnisch günstige Werte eingestellt werden, ohne daß die Fähigkeit zur Emulsionsbildung mit Wasser hierdurch beeinflußt wird. Als Glykole sind beispielsweise Butyldiglykol, Hexylenglykol oder Dipropylenglykol geeignet, die der Guanidiniumsalzlösung in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% zugesetzt werden können. Die Glykole können entweder der Lösung der Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren in ölartigen Lösungsmitteln zugesetzt oder dem ölartigen Lösungsmittel vor der nachstehend beschriebenen Umsetzung von Guanidiniumsalzen flüchtiger Säuren mit ungesättigten Fettsäuren zugegeben werden. Wegen der günstigen Auswirkung auf den Korrosionsschutz ist die Verwendung von Hexylenglykol bevorzugt.

[0024] Bei der Herstellung von Emulsionen geht man vorzugsweise so vor, daß man eine Lösung der Guanidiniumsalze in dem ölartigen Lösungsmittel mit Wasser vermischt. Da die Guanidiniumsalze sowohl in den ölartigen Lösungsmitteln als auch in Wasser löslich sind, werden sie sich zwischen Wasser- und Ölphase verteilen. Im Einzelfall hängt das Verteilungsgleichgewicht vom gewählten ölartigen Lösungsmittel und von dem Typ der ungesättigten Fettsäure ab. Wie in Beispiel 11 beschrieben, kann eine Emulsion auch dadurch erhalten werden, daß man eine wäßrige Lösung der Guanidiniumsalze mit Öl emulgiert. Auch hierbei ist zu erwarten, daß sich ein Verteilungsgleichgewicht der Guanidiniumsalze einstellt.

[0025] Der Mengenanteil der Ölphase, die die Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren zumindest anteilig gelöst enthält, an der Öl-in-Wasser-Emulsion beträgt etwa 0,5 bis etwa 50 Gew.-% und liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%. Eine solche Emulsion ist üblicherweise für die anwendungstechnisch erforderlichen Zeiträume von mehreren Stunden ohne weitere Co-Emulgatoren stabil. Unter besonderen Umständen, beispielsweise wenn die Emulsion weitere Wirkstoffe wie beispielsweise Buildersalze oder gebrauchsbedingte Verunreinigungen enthält, kann es erforderlich sein, die Emulsion durch Verwendung zusätzlicher Co-Emulgatoren zu stabilisieren. Hierfür kommen nichtionische Tenside, insbesondere Ethoxylierungsprodukte von Fettalkoholen wie beispielsweise ein Anlagerungsprodukt von 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C_{12/14}-Fettalkoholgemischs, oder anionische Emulgatoren wie beispielsweise Alkylbenzolsulfonate in Betracht. Die erforderlichen Mengen hängen von den weiteren Emulsionsbestandteilen ab und müssen durch Versuche ermittelt werden. Als Richtwert kann der Einsatz von bis zu 20 % Gew.-% Co-Emulgator bezogen auf den Mengenanteil der Öllösung genommen werden.

[0026] Die Emulsion kann in Form einer konventionellen, milchig-undurchsichtigen Emulsion vorliegen. Für spezielle Einsatzzwecke kann es auch vorteilhaft sein, die Emulsion in Form einer nahezu transparenten sogenannten Mikroemulsion mit einem Ölanteil bis zu 50 Gew.-%, wie sie durch Phaseninversion aus einer Wasser-in-Öl-Emulsion erhältlich ist, einzusetzen. Eine solche Phaseninversion, die beispielsweise durch Variation der Temperatur erfolgen kann, wird auch als PIT (= "Phaseninversionstemperatur")-Methode bezeichnet. Sie ist in der Deutschen Patentanmeldung DE-A-43 23 908 näher beschrieben. Eine Ausführungsmöglichkeit ist im nachfolgenden Beispiel 11 angegeben.

[0027] Dementsprechend betrifft die Erfindung Öl-in-Wasser-Emulsionen, die als durch Phaseninversion erhältliche

Mikroemulsionen vorliegen, wobei deren Ölphase ein ölartiges Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, ausgewählt aus bei Arbeitstemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen, weitgehend wasserunlöslichen Dialkylethern, Alkoholen, Esterölen und/oder Acetalen sowie Mischungen hiervon, darstellt und Guanidiniumsalze ein- oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren mit 6 bis 44 Kohlenstoffatomen in Konzentrationen von 1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezüglich der Ölphase gelöst enthält und wobei der Mengenanteil der Ölphase an der Emulsion zwischen 0,5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, beträgt.

[0028] Die Herstellung der Guanidiniumsalze ungesättigter Fettsäuren ist in der eingangs erwähnten US-A-2,978,415 beschrieben. Beispielsweise kann ein Gemisch ungesättigter Fettsäuren in einem organischen Lösungsmittel wie Methylisobutylketon gelöst und mit Guanidiniumcarbonat versetzt werden. Nach Beenden der Umsetzung, die unter Abspaltung von Wasser und CO₂ verläuft, können das Lösungsmittel und das Reaktionswasser entfernt werden, wobei das Produkt in Form einer braunen, wachsartigen Paste zurückbleibt. Für die erfindungsgemäße Verwendung empfiehlt es sich, als Lösungsmittel für die Umsetzung der ungesättigten Fettsäuren mit Guanidiniumsalzen flüchtiger Säuren, beispielsweise Guanidiniumcarbonat, direkt ölartige Lösungsmittel als die zur späteren Emulsionsbereitung zu verwendende Ölphase einzusetzen. Ein Herstellbeispiel wird nachstehend beschrieben.

[0029] Je nach verwendetem ölartigem Lösungsmittel kann es empfehlenswert sein, das bei der Umsetzung von Guanidiniumcarbonat mit der Fettsäure entstehende Reaktionswasser mehr oder weniger vollständig aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen, da die Viskositäten der erhaltenen Lösungen stark vom Wassergehalt abhängen können. Das optimale Vorgehen während der Herstellung (Erhitzen, Anlegen von Vakuum) hängt einerseits von der eingesetzten ungesättigten Fettsäure bzw. von dem Fettsäuregemisch und andererseits von dem verwendeten ölartigen Lösungsmittel ab und muß für den konkreten Fall empirisch ermittelt werden.

[0030] Vorteilhaft ist es, bei der Herstellung der Lösungen von Guanidiniumsalzen ungesättigter Fettsäuren in dem ölartigen Lösungsmittel homogene Flüssigkeiten zu erhalten, deren Viskosität es erlaubt, sie ohne weitere technische Maßnahmen zur Emulsionsbildung in Wasser einlaufen zu lassen. Hochviskose, pastenartige Systeme sind schwieriger zu handhaben und daher weniger bevorzugt. Guanidiniumsalze gesättigter Fettsäuren, die als Korrosionsinhibitoren bekannt sind, sind für die erfindungsgemäße Verwendung ungeeignet, da ihre Öllösungen in den erfindungsgemäßen Konzentrationsbereichen keine beweglichen Flüssigkeiten, sondern wachsartige Pasten darstellen.

Beispiele

[0031] Beispiele 1 bis 5 beschreiben nicht erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von verwendete Lösungen und Emulsionen.

Beispiel 1

[0032] In Anlehnung an die US-A-2,978,415 wird die Herstellung einer Guanidiniumoleatlösung in Mineralöl beschrieben, die 38 Gew.-% des Salzes enthält: In einer beheizbaren Rührapparatur mit Stickstoffüberleitung werden 610,6 g technische Ölsäure der Säurezahl 202 (Edenor[®] Ti05GA, Henkel KGaA, Düsseldorf), entsprechend 2 Mol + 10 % Überschuß, mit 1096 g Mineralöl (Pionieröl 4556, Hansen & Rosenthal) vermischt. Unter Rühren bei Raumtemperatur und unter Stickstoffüberleitung werden portionsweise 180 g (1 Mol) Guanidiniumcarbonat (Linz Chemie, Linz (Österreich)) eingetragen. Nach Ende der Zugabe wird die Reaktionsmischung auf 100 °C aufgeheizt und solange gerührt, bis die Säurezahl kleiner als 20 ist (ca. 2 Stunden). Während der Reaktionszeit ist ein leichtes Gasen zu beobachten und die Lösung verfärbt sich von hell-gelb nach beige-braun. Während der Umsetzung ist theoretisch die Abspaltung von 1 Mol Kohlensäure entsprechend 1 Mol H₂O und 1 Mol CO₂, 62 g, zu erwarten. Als Reaktionsprodukt wird eine dickflüssige, beigebraune, transparente Öllösung erhalten.

Beispiele 2 bis 4

[0033] Die Herstellung gemäß Beispiel 1 wurde unter Variation des Lösungsmittels, ansonsten jedoch identisch wiederholt.

Beispiel 2

[0034] Lösungsmittel: paraffinisches Prozeßöl Enerpar 3036, Deutsche BP

Beispiel 3

[0035] Paraffinöl Parex Paraffin II, Leuna-Werke

Beispiel 4

[0036] Lösungsmittel: Dioctylether Cetiol-0E, Henkel KGaA.

[0037] Es wurden jeweils braune, transparente, dickflüssige aber bewegliche Flüssigkeiten erhalten.

Beispiel 5

[0038] In Anlehnung an die US-A-2,978,415 wird die Herstellung einer Guanidiniumoleatlösung in Mineralöl beschrieben, die 10 Gew.-% des Salzes enthält: In einer beheizbaren Rührapparatur mit Stickstoffüberleitung werden 638 g technische Ölsäure der Säurezahl 202 (Edenor[®] Ti05GA, Henkel KGaA, Düsseldorf), entsprechend 2 Mol + 15 % Überschuß, mit 190 g Mineralöl (Pionieröl 4556, Hansen & Rosenthal) vermischt. Unter Rühren bei Raumtemperatur und unter Stickstoffüberleitung werden portionsweise 180 g (1 Mol) Guanidiniumcarbonat (Linz Chemie, Linz (Österreich)) eingetragen. Nach Ende der Zugabe wird die Reaktionsmischung auf 100 °C aufgeheizt und solange gerührt, bis die Säurezahl kleiner als 20 ist (ca. 2 Stunden). Während der Reaktionszeit ist ein leichtes Gasen zu beobachten und die Lösung verfärbt sich von hell-gelb nach beige-braun. Nach der Hauptreaktion wird Wasserstrahlvakuum angelegt (15 min) bei 100 °C, um CO₂ und Wasser zu entfernen. Mit 6620 g Mineralöl wird die Reaktionsmischung verdünnt. Als Reaktionsprodukt wird eine beige-braune, transparente Öllösung erhalten, aus der durch Zugabe von 90 Gew.-% Wasser Emulsionen hergestellt werden können.

Beispiele 6 bis 10, Vergleichsbeispiele 1 bis 3

[0039] Die Überprüfung der Korrosionsschutzwirkung erfolgte nach dem Schwitzwassertest nach DIN 50017 KFW. Hierzu wurden Stahlbleche der Qualität ST 1405 mit den Abmessungen 5 cm x 10 cm mit einer wäßrigen Tensidlösung abgebürstet, mit Wasser und Alkohol gespült und getrocknet. Danach wurden die Bleche in Öllösungen gemäß den Beispielen 1 bis 5 getaucht. Als Vergleichsbeispiele 1 bis 3 wurden 20 gew.-%ige Lösungen von Ba-Petronate 70 TBN (Firma Witco) in Ölen gemäß Tabelle verwendet.

[0040] Nach 24 Stunden Abtropfzeit begann der Testzyklus, wobei die Prüfbleche täglich auf Korrosion überprüft wurden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt. Dabei bedeuten "Spuren von Korrosion": maximal 3 Korrosionspunkte auf der Oberfläche, "leichte Korrosion": weniger als 20 % der Oberfläche korrodiert, "starke Korrosion": über 20 % der Oberfläche korrodiert.

Tabelle:

Korrosionsschutzprüfung: Schwitzwassertest nach DIN 50017 KFW		
	Prüfsubstanz	Ergebnisse
Beisp. 6	Produkt aus Beisp. 1	bis 13 Tage keine Korrosion bis 24 Tage Spuren von Korrosion nach 25 Tagen Abbruch mit leichter Korrosion
Beisp. 7	Produkt aus Beisp. 2	nach 25 Tagen Abbruch ohne Korrosion
Beisp. 8	Produkt aus Beisp. 3	bis 16 Tage keine Korrosion nach 25 Tagen Abbruch mit Spuren von Korrosion
Beisp. 9	Produkt aus Beisp. 4	bis 15 Tage keine Korrosion nach 25 Tagen Abbruch mit Spuren von Korrosion
Beisp. 10	Produkt aus Beisp. 5	bis 7 Tage keine Korrosion nach 20 Tagen starke Korrosion
Vergl. 1	Barium-Petrolsulfonat in Pionieröl 4556	nach 1 Tag starke Korrosion (> 20 % korrodiert)
Vergl. 2	Barium-Petrolsulfonat in Enerpar 3036	bis 2 Tage keine Korrosion bis 3 Tage Spuren von Korrosion nach 5 Tagen Abbruch mit starker Korrosion
Vergl. 3	Barium-Petrolsulfonat in Parex Paraffin II	bis 1 Tag Spuren von Korrosion nach 5 Tagen Abbruch mit starker Korrosion

Korrosionsschutzwirkung von Emulsionen

[0041] Analog zu Beispiel 10 wurde die Korrosionsschutzwirkung einer Emulsion geprüft, die durch Versetzen des Produkts aus Beispiel 5 mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 9 erhalten wurde: Nach 7 Tagen wurde keine Korrosion, nach 20 Tagen starke Korrosion beobachtet.

Viskositätsregulierung

[0042] Für eine Korrosionsprüfung analog Beispiel 10 wurde das Produkt aus Beispiel 5 mit 5 Gew.-% Hexylenglykol vermischt. Durch Versetzen mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 9 wurde eine Emulsion erhalten und für die Prüfung der Korrosionsschutzwirkung verwendet. Ergebnis: Nach 8 Tagen keine, nach 13 Tagen starke Korrosion.

Beispiel 11:

Herstellung einer Mikroemulsion durch Phaseninversion.

[0043] In einem ersten Schritt wurde lösungsmittelfreies Guanidiniumoleat hergestellt, indem in einer Rührapparatur bei Raumtemperatur 90 g (= 0,5 Mol) Guanidiniumcarbonat mit 281 g (= 1 Mol) technischer Ölsäure der Säurezahl 202 (Edenor[®] Ti05, Henkel KGaA, Düsseldorf) vermischt wurde. Unter Rühren wurde die Temperatur innerhalb von 45 Minuten auf 150 °C gesteigert und 3,5 Stunden bei diesem Wert belassen. Es wurde ein gelbbraunes wachsartiges Produkt mit einer Säurezahl von 5 erhalten.

[0044] Zur Herstellung einer Mikroemulsion nach der Phaseninversionsmethode wurden 2,6 Gew.-Teile dieses Guanidiniumoleats und 0,26 Gew.-Teile Natriumcitrat in 51,04 Gew.-Teilen Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 40 Gew.-Teilen Mineralöl (Pionieröl 4556) und 6,1 Gew.-Teilen Emulgator (Anlagerungsprodukt von 4 Mol Ethylenoxid an ein C_{12/14}-Fettalkoholgemisch) bei einer Temperatur oberhalb der durch Vorversuche ermittelten Phaseninversionstemperatur von 35 °C durch Rühren vermischt und unter die Phaseninversionstemperatur abgekühlt. Hierbei wurde eine transparente Mikroemulsion erhalten, die durch Versetzen mit Wasser verdünnt werden kann.

Patentansprüche

1. Verwendung von Guanidiniumsalzen ein- oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren mit 6 bis 44 Kohlenstoffatomen zur Erzielung eines temporären Korrosionsschutzes auf metallischen Oberflächen.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ein- oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren ausgewählt sind aus nativen Fettsäuren und/oder aus Dimerfettsäuren.
3. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nativen Fettsäuren verzweigt oder linear sind, eine bis sechs Doppelbindungen aufweisen und 11 bis 28 Kohlenstoffatome enthalten.
4. Verwendung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nativen Fettsäuren einbasisch sind und ausgewählt sind aus Undecylensäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Rhizinolsäure, Erucasäure, Linolsäure, Arachidonsäure und deren Mischungen.
5. Verwendung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dimerfettsäuren mehrbasisch sind und 36 bis 44 Kohlenstoffatome enthalten.
6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Guanidiniumsalze als Lösungen in ölartigen Lösungsmitteln ausgewählt sind bei Arbeitstemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen, weitgehend wasserunlöslichen Dialkylethern, Alkoholen, Esterölen und/oder Acetalen sowie Mischungen hiervon, in Konzentrationen zwischen 1 und 45 Gew.-%, eingesetzt werden.
7. Verwendung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für die Guanidiniumsalze Dialkylether mit 6 bis 24 C-Atomen pro Alkylrest verwendet werden, wobei die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sind.
8. Verwendung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für die Guanidiniumsalze ein oder mehrere Acetale auf Basis von einwertigen Aldehyden mit 1 bis 25 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen verwendet werden.
9. Verwendung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für die Guanidiniumsalze Kohlenwasserstoffe in Form von Paraffinöl oder Mineralöl verwendet werden.
10. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Guanidini-

umsalze ungesättigter Fettsäuren in einer Öl-in-Wasser-Emulsion gelöst sind, wobei als Ölphase ein ölartiges Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9 verwendet wird und der Mengenanteil der Ölphase an der Emulsion zwischen 0,5 und 50 Gew.-% und der Anteil der Guanidiniumsalze 1 bis 45 Gew.-% bezüglich der Ölphase beträgt.

- 5
11. Öl-in-Wasser-Emulsion, die als durch Phaseninversion erhältliche Mikroemulsion vorliegt, wobei deren Ölphase ein ölartiges Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, ausgewählt aus bei Arbeitstemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen, weitgehend wasserunlöslichen Dialkylethern, Alkoholen, Esterölen und/oder Acetalen sowie Mischungen hiervon, darstellt und Guanidiniumsalze ein- oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren mit 6 bis 44 Kohlenstoffatomen in Konzentrationen von 1 bis 45 Gew.-% bezüglich der Ölphase gelöst enthält und wobei der Mengenanteil der Ölphase an der Emulsion zwischen 0,5 und 50 Gew.-% beträgt.
- 10

Claims

- 15
1. The use of guanidinium salts of mono- or polyunsaturated fatty acids containing 6 to 44 carbon atoms for obtaining temporary protection against corrosion on metal surfaces.
- 20
2. The use claimed in claim 1, characterized in that the mono- or polyunsaturated fatty acids are selected from native fatty acids and/or from dimer fatty acids.
3. The use claimed in claim 2, characterized in that the native fatty acids are branched or linear, have 1 to 6 double bonds and contain 11 to 28 carbon atoms.
- 25
4. The use claimed in claim 3, characterized in that the native fatty acids are monobasic and are selected from undecylenic acid, myristoleic acid, palmitoleic acid, oleic acid, ricinoleic acid, erucic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidonic acid and mixtures thereof.
- 30
5. The use claimed in claim 2, characterized in that the dimer fatty acids are polybasic and contain 36 to 44 carbon atoms.
- 35
6. The use claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the guanidinium salts are used as solutions in oil-like solvents selected from hydrocarbons liquid at the working temperature, substantially water-insoluble dialkyl ethers, alcohols, ester oils and/or acetals and mixtures thereof, in concentrations of 1 to 45% by weight.
- 40
7. The use claimed in claim 6, characterized in that dialkyl ethers containing 6 to 24 carbon atoms per alkyl group are used as solvents for the guanidinium salts, the alkyl groups independently of one another being linear or branched, saturated or unsaturated groups.
- 45
8. The use claimed in claim 6, characterized in that one or more acetals based on monofunctional aldehydes containing 1 to 25 carbon atoms and monohydric alcohols containing 1 to 25 carbon atoms are used as solvents for the guanidinium salts.
- 50
9. The use claimed in claim 6, characterized in that hydrocarbons in the form of paraffin oil or mineral oil are used as solvents for the guanidinium salts.
- 55
10. The use claimed in one or more of claims 1 to 9, characterized in that the guanidinium salts of unsaturated fatty acids are dissolved in an oil-in-water emulsion, an oil-like solvent or solvent mixture according to one or more of claims 6 to 9 being used as the oil phase and the oil phase making up from 0.5 to 50% by weight of the emulsion and the guanidinium salts making up from 1 to 45% by weight of the oil phase.
11. An oil-in-water emulsion in the form of a microemulsion obtainable by phase inversion, its oil phase being an oil-like solvent or solvent mixture selected from hydrocarbons liquid at room temperature, substantially water-insoluble dialkyl ethers, alcohols, ester oils and/or acetals and mixtures thereof and containing guanidinium salts of mono- or polyunsaturated fatty acids containing 6 to 44 carbon atoms in concentrations of 1 to 45% by weight, based on the oil phase, in dissolved form and the oil phase making up from 0.5 to 50% by weight of the emulsion.

Revendications

1. Utilisation de sels de guanidinium d'acides gras une fois ou plusieurs fois non saturés, ayant de 6 à 44 atomes de carbone, en vue de l'obtention d'une protection temporaire contre la corrosion des surfaces métalliques.
2. Utilisation conformément à la revendication 1, caractérisée en ce que les acides gras une fois ou plusieurs fois non saturés sont choisis parmi les acides gras natifs et/ou les acides gras dimères.
3. Utilisation conformément à la revendication 2, caractérisée en ce que les acides gras natifs sont ramifiés ou linéaires possèdent de une à six double liaisons et renferment de 11 à 28 atomes de carbone.
4. Utilisation conformément à la revendication 3, caractérisée en ce que les acides gras natifs sont monobasiques et sont choisis parmi l'acide undecylénique, l'acide myristoléique, l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide érucique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide arachidonique et leurs mélanges.
5. Utilisation conformément à la revendication 2, caractérisée en ce que les acides gras dimères sont polybasiques et renferment de 36 à 44 atomes de carbone.
6. Utilisation conformément à l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les sels de guanidinium sont mis en oeuvre sous forme de solutions dans des solvants du type huileux choisis parmi les hydrocarbures liquides à la température de travail, les dialkyléthers largement insolubles dans l'eau, les alcools, les huiles estérifiées, et/ou les acétals ainsi que des mélanges de ceux-ci, à des concentrations comprises entre 1 à 45 % en poids.
7. Utilisation conformément à la revendication 6, caractérisée en ce que comme solvant pour les sels de guanidinium on utilise des dialkyléthers ayant de 6 à 24 atomes de carbone par radical alkyle, pour lesquels les radicaux alkyle indépendamment l'un de l'autre, sont à chaîne droite ou ramifiée, saturés ou non saturés.
8. Utilisation conformément à la revendication 6, caractérisée en ce que comme solvant pour les sels de guanidinium on utilise un ou plusieurs acétals à base d'aldéhydes monovalents ayant de 1 à 25 atomes de carbone, et d'alcools monovalents ayant de 1 à 25 atomes de carbone.
9. Utilisation conformément à la revendication 6, caractérisée en ce que comme solvant pour les sels de guanidinium on utilise des hydrocarbures sous forme d'huile de paraffine ou d'huile minérale.
10. Utilisation conformément à une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que les sels de guanidinium d'acide gras non saturés sont dissous dans une émulsion huile dans l'eau dans laquelle comme phase huileuse on utilise un solvant du type huileux ou un mélange de solvants, conformément à une ou plusieurs des revendications 6 à 9, et en ce que la proportion en quantité de la phase huileuse dans l'émulsion s'élève à entre 0,5 et 50 % en poids et la proportion de sels de guanidinium à 1 à 45 % en poids en ce qui concerne la phase huileuse.
11. Emulsion huile dans l'eau qui se présente sous forme de microémulsion que l'on peut obtenir par inversion de phase, dans laquelle leur phase huileuse représente un solvant du type huileux ou un mélange de solvants, choisi

EP 0 786 019 B1

parmi les hydrocarbures liquides à température de travail, les dialkyléthers largement insolubles dans l'eau, les alcools, les huiles estérifiées, et/ou les acétals ainsi que des mélanges de ceux-ci et renferme dissous les sels de guanidinium d'acides gras une fois ou plusieurs fois non saturés ayant de 6 à 44 atomes de carbone, à des concentrations allant de 1 à 45 % en poids en ce qui concerne la phase huileuse, et dans laquelle le pourcentage en quantité de phase huileuse dans l'émulsion s'élève à entre 0,5 et 50 % en poids.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55