

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 823 494 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

11.02.1998 Patentblatt 1998/07

(51) Int. Cl.⁶: **C23F 11/14**

(21) Anmeldenummer: **97113202.2**

(22) Anmeldetag: **31.07.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **08.08.1996 DE 19631959**

(71) Anmelder:

**Solvay Deutschland GmbH
D-30173 Hannover (DE)**

(72) Erfinder:

- **Gerling, Klaus, Dr.
29308 Winsen/Aller (DE)**

• **Rau, Helge**

31303 Burgdorf (DE)

• **Wendler, Kornelia**

31319 Sehnde (DE)

• **Uhlig, Karlheinz**

47802 Krefeld (DE)

(74) Vertreter: **Lauer, Dieter, Dr.**

Solvay Pharmaceuticals GmbH,

Hans-Böckler-Allee 20

30173 Hannover (DE)

(54) **Lactobionsäureamide enthaltende Korrosionsschutzmittel und Korrosions-Inhibitoren**

(57) Die Erfindung betrifft Korrosionsschutzmittel oder korrosionsinhibierenden Mittel, die Lactobionsäure-N-alkylamide, deren über die Amidfunktion gebundene gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe eine Kettenlänge von mehr als 18 Kohlenstoffatome aufweisen, und/oder Lactobionsäurealkylaminamide und/oder Di-Lactobionsäurealkyldiamide enthalten. Weiterhin wird die Verwendung dieser Amide in Korrosionsschutzmitteln, in korrosionsinhibierenden Mitteln sowie Metallbearbeitungsmitteln beschrieben.

EP 0 823 494 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Korrosionsschutzmittel und Korrosions-Inhibitoren, welche Lactobionsäure-N-alkylamide und/oder Lactobionsäurealkylaminamide und/oder Di-Lactobionsäurealkyldiamide enthalten.

Bei vielen Vorgängen der Metallbearbeitung wie z. B. Schneiden, Schleifen oder Bohren werden Korrosionsschutzmittel eingesetzt, um die bearbeiteten Metallgegenstände vor Rostbildung zu schützen. Viele der bisher üblichen Korrosionsschutzmittel enthalten schwefelhaltige Verbindungen wie z. B. Petrolsulfonate oder Alkylarylsulfonsäuren oder stickstoffhaltige Verbindungen wie z. B. sekundäre eine oder Alkanolamine. Schwefelhaltige Korrosionsschutzmittel haben dabei den Nachteil, daß deren Wirkstoffe leicht von schwefelreduzierenden Mikroorganismen modifiziert bzw. abgebaut werden. Bei aminhaltigen Korrosionsschutzmitteln, welche insbesondere sekundäre eine enthalten, besteht die Möglichkeit, daß aus ihnen gesundheitsgefährdende Nitrosamine freigesetzt werden, welche sich zuvor durch unkontrollierte chemische Reaktionen gebildet haben. Es besteht somit immer noch der Bedarf nach neuen Korrosionsschutzmitteln, welche diese Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Hierbei sind insbesondere neue Korrosionsschutzmittel wünschenswert, die als korrosionsinhibierendes Agens einen auch unter Umweltschutzgesichtspunkten günstigen Wirkstoff auf Basis nachwachsender Rohstoffe enthalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Korrosionsschutzmittel und korrosionsinhibierende Agenzien zur Verfügung zu stellen.

Es wurde gefunden, daß Lactobionsäure-N-alkylamide, deren über die Amidfunktion gebundene gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe eine Kettenlänge von mehr als 18, vorzugsweise 19 - 30 Kohlenstoffatome aufweisen, Lactobionsäurealkylaminamide, deren über die Amidfunktion gebundene gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe eine Kettenlänge von 8 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen, und Di-Lactobionsäurealkyldiamide, deren über die Amidfunktion gebundene gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe eine Kettenlänge von 8 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen, eine korrosionsinhibierende Wirkung besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Korrosionsschutzmittel bzw. Korrosionsinhibitoren, die die genannten Verbindungen oder deren Gemische enthalten und die Verwendung der genannten Verbindungen oder deren Gemische als Korrosionsschutzmittel und/oder als Additiv in Metallbearbeitungsmitteln zur Behandlung von Metallen. Die Behandlung der Metalle kann durch Tauchen, Beschichten, Besprühen mit den erfindungsgemäßen Mitteln erfolgen.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die Korrosionsschutzmittel bzw. Inhibitoren Lactobionsäure-N-alkylamide, welche durch die Umsetzung von Lactobionsäure oder reaktiven Lactobionsäurederivaten, vorzugsweise Lactobionsäurelacton, mit einem primären Fettamingemisch erhalten wurden. Als "primäre Fettamine" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung primäre Amine bezeichnet, welche einen dem aliphatischen Rest einer Fettsäure entsprechenden aliphatischen Rest mit mehr als 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere 19 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten. Fettamine können z. B. technisch aus Fettsäuren erhalten werden, in dem diese zunächst in ihre Nitrile überführt werden, welche anschließend zu Aminen reduziert werden. Bevorzugt werden Fettamingemische eingesetzt, welche aus natürlich vorkommenden oder technischen Fettsäuregemischen gewonnen werden. Der Anteil an ungesättigten Fettaminen schwankt dabei in diesen Fettamingemischen zwischen ca. 5 und 85 Gew.-%.

So werden Fettamingemische die aus Rapsöl oder Rizinusöl oder einem technischen Fettsäuregemisch mit einer Kohlenstoffkettenlänge von mehr als 18 Kohlenstoffatome, gewonnen wurden, eingesetzt.

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung werden Lactobionsäurealkylaminamide und/oder Di-Lactobionsäurealkyldiamide, die durch die Umsetzung von Lactobionsäure oder reaktiven Lactobionsäurederivaten, vorzugsweise Lactobionsäurelacton, mit einem α , Ω -primären Diamin oder einem α , Ω -primären Diamingemisch erhalten wurden, verwendet. Als α , Ω -primäre Diamine im Rahmen der Erfindung werden α , Ω -primäre Fettdiamine bezeichnet, die einen aliphatischen Rest einer Fettsäure mit 8 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten. Diese Fettdiamine können z. B. technisch aus Fettsäuren erhalten werden, die in bekannter Weise zu den entsprechenden Diaminen umgesetzt werden. Bevorzugt werden Fettdiamine oder deren Gemische, die aus natürlich vorkommenden oder technischen Fettsäuregemischen gewonnen wurden, eingesetzt. Der Anteil an ungesättigten Fettdiaminen schwankt dabei zwischen ca. 5 und 85 Gew.-%.

Durch Veränderung des stöchiometrischen Verhältnisses von Lactobionsäure, bzw. Lactobionsäurelacton zu α , Ω -Fett-Diamin erhält man die gewünschten Aminamide bzw. Diamide.

Lactobionsäure(=4-(β -D-Galacto)-D-Glukonsäure) und Lactobionsäurelacton sowie deren Herstellung sind bereits bekannt. Lactobionsäure kann beispielsweise auf bekannte Weise durch Oxidation von Lactose erhalten werden.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Korrosionsschutzmittel die Lactobionsäure-N-alkylamide und/oder die Lactobionsäurealkylaminamide und/oder die Di-Lactobionsäurealkyldiamide in Form einer wäßrigen Lösung. Die wäßrigen Lösungen können dabei alleine oder auch im Gemisch mit weiteren Verbindungen als Korrosionsschutzmittel oder -Inhibitor eingesetzt werden. Der Gehalt an Lactobionsäurederivaten, bezogen auf die wäßrige Lösung, kann dabei im für Korrosionsschutzmittel üblichen Konzentrationsbereich, zweckmäßigerweise im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, z. B. im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, liegen.

Die Korrosionsschutzmittel bzw. -Inhibitoren, die Lactobionsäure-N-alkylamide und/oder Lactobionsäurealkylami-

namide und/oder Dilactobionsäurealkyldiamide in einer wäßrigen Lösung enthalten, können vollständig klare Lösungen oder, insbesondere bei Gegenwart anderer Verbindungen, feinverteilte Emulsionen sein, die transparent, opak oder auch milchig trüb sein können.

Die verwendeten Lactobionsäurederivate können mit für Korrosionsschutzmittel üblichen Verbindungen, z. B. Petrolsulfonate, Mineralöle oder andere Additive gemischt werden und zur Behandlung der Metalle verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Lactobionsäurederivate zeigen emulgierende und korrosionsinhibierende Wirkung in mineralöhlhaltigen, wäßrigen Metallbearbeitungsmitteln. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher deren Verwendung in insbesondere wasserhaltigen Metallbearbeitungsmitteln. Unter Metallbearbeitungsmitteln werden dabei alle zur Metallbearbeitung üblichen Flüssigkeiten, insbesondere Kühlschmiermittel, Bohr-, Schneid- und Schleiföle, Entrostungs-, Entlackungs- und Passivierungsmittel verstanden. Es ist daher möglich, Metallbearbeitungsemulsionen herzustellen, welche in hohem Maße Wasser enthalten, ohne daß es dabei zur Rostbildung kommt. Neben einem guten Korrosionsschutz zeichnen sich die erfindungsgemäß verwendeten Lactobionsäurederivate durch eine ausgezeichnete Hautverträglichkeit und hohe biologische Abbaubarkeit aus.

Die korrosionsinhibierende Wirkung der Lactobionsäurederivate wurde mittels des Späne/Filterpapier-Verfahrens nach der DIN 51360, Teil 2, ermittelt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu begrenzen.

Beispiele

Beispiel 1:

Herstellung von langkettigen Lactobionamiden (Lactobiontetracosanamid)

500 g (1,47 mol) Lactobionsäurelacton werden bei 50 bis 60 °C in ca. 1,6 l Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 473 g (1,34 mol) Tetracosanamin unter Rühren eingetragen. Nach 12 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird der gebildete helle Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 bis 50 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 866 g (entspricht 89 % der Theorie) Lactobiontetracosanamid.

Beispiel 2:

Herstellung von Lactobionalkylaminamid (Lactobion-12-amino-dodecanamid)

500 g (1,47 mol) Lactobionsäurelacton werden bei 40 °C in ca. 2 l Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 200 g (1 mol) 1,12 Diaminododecan schnell eingetragen. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wird der entstehende Niederschlag abfiltriert, mit Methanol nachgewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Zur Entfernung von Di-Lactobionsäuredodecandiamid wird eine wäßrige Lösung des Substanzgemisches über einen sauren Ionenaustauscher (z. B. IRA 252) gegeben. Der Durchlauf enthält neben dem unerwünschten Diamid überschüssige Lactobionsäure. Nach Elution des Ionenaustauschers mit 2n NH₄OH-Lösung werden nach Entfernung des Wassers und Trocknung des Produktes im Vakuumtrockenschrank 383 g (entspricht 71 % der Theorie) Lactobion-12-amino-dodecanamid erhalten.

Beispiel 3:

Herstellung von Di-Lactobionsäuredodecan-1,12-diamid

500 g (1,47 mol) Lactobionsäurelacton werden bei 50 bis 60 °C in ca. 1,6 l Methanol gelöst und mit 140 g (0,7 mol) 1,12-Diaminododecan versetzt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird der erhaltene Niederschlag abfiltriert, mit Methanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 bis 50 °C getrocknet. Man erhält 486 g (entspricht 76 % der Theorie) als cremefarbenes Pulver Di-Lactobionsäuredodecandiamid.

Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften:

Die Korrosionsschutzeigenschaften wurden gemäß der DIN-Norm 51360, Teil 2, durchgeführt.

Graugußspäne (Werkstoff DIN 1691-GG30 von etwa 5 mm x 5 mm-Größe) wurden mit Petrolether gewaschen, durch ein Drahtsieb gesiebt und bei ca. 105 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach der Trocknung wurde es vermieden, die Späne mit der Hand zu berühren.

In eine Petri-Schale wurde ein Rundfilter aus Filtrierpapier (Durchmesser 40 mm) gelegt und mit 2 g (\pm 0,1 g) der getrockneten Späne gleichmäßig bestreut. Anschließend wurden die Späne mit 2 ml der zu untersuchenden Lösung

mittels einer Vollpipette gleichmäßig benetzt. Es wurde der Deckel der Petri-Schale aufgelegt und die Petri-Schale für 2 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wurden die Späne vom Rundfilter entfernt, das Rundfilter unter fließendem Wasser abgespült, in Aceton etwa für 5 Sekunden geschwenkt und bei Raumtemperatur getrocknet. Sofort anschließend an das Reinigen und Trocknen des Rundfilters wurde der Korrosionsgrad der Korrosionsabzeichnungen auf dem Rundfilter durch Sichtprüfung festgestellt. In der nachfolgenden Tabelle wird der ermittelte Korrosionsgrad für die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel angegeben. Zur besseren Beurteilung wurde ein Versuch nur mit reinem Leitungswasser ohne weiteren Zusatz durchgeführt. Es wurde jeweils die Korrosionsschutzwirkung für eine mit Leitungswasser angesetzte 3%ige wäßrige Lösung von Lactobiontetracosanamid, Lactobion-12-aminododecanamid und Di-Lactobiondodecan-1,12-diamid ermittelt.

Tabelle 1

	Korrosionsgrad
Wasser	starke Korrosion (Korrosionsgrad IV)
Lactobiontetracosanamid (3 Gew.-% in H ₂ O)	keine Korrosion (Korrosionsgrad 0)
Lactobion-12-aminododecanamid (3 Gew.-% in H ₂ O)	Spuren von Korrosion (Korrosionsgrad 0-I)
Di-Lactobiondodecan-1,12-diamid (3 Gew.-% in H ₂ O)	keine Korrosion (Korrosionsgrad 0)

Die vorstehenden Ergebnisse belegen, daß die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel, Korrosionsschutzeigenschaften entsprechend der DIN-Norm 51360, Teil 2, besitzen.

Patentansprüche

1. Korrosionsschutzmittel oder Korrosionsinhibitor, enthaltend Lactobionsäure-N-alkylamide mit über die Amidfunktion gebundenen gesättigten oder teilweise ungesättigten Alkylresten mit einer Kettenlänge von mehr als 18 Kohlenstoffatomen und/oder Lactobionsäurealkylaminamide mit über die Amidfunktion gebundenen gesättigten oder teilweise ungesättigten Alkylresten mit einer Kettenlänge von 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und/oder Di-Lactobionsäurealkyldiamide mit über die Amidfunktion gebundenen gesättigten oder teilweise ungesättigten Alkylresten mit einer Kettenlänge von 8 bis 30 Kohlenstoffatomen.
2. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Lactobionsäure-N-alkylamide und/oder Lactobionsäurealkylaminamide und/oder Di-Lactobionsäurealkyldiamide in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, enthält.
3. Verwendung eines Korrosionsschutzmittels oder Korrosionsinhibitors gemäß Anspruch 1 und 2 als Additiv in Metallbearbeitungsmitteln.
4. Verwendung von Lactobionsäure-N-alkylamiden mit über die Amidfunktion gebundenen gesättigten oder teilweise ungesättigten Alkylresten mit einer Kettenlänge von mehr als 18, vorzugsweise 19 bis 30 Kohlenstoffatomen und/oder Lactobionsäurealkylaminamide und /oder Di-Lactobionsäurealkyldiamide in Korrosionsschutzmitteln und/oder Metallbearbeitungsmitteln.
5. Verfahren zur Metallbehandlung unter Verwendung von Lactobionsäure-N-alkylamiden als Korrosionsschutzmittel und/oder als Additiv in Metallbearbeitungsmitteln, wobei die Metalle mit einer Mischung die Lactobionsäure-N-alkylamide mit über die Amidfunktion gebundenen gesättigten oder teilweise ungesättigten Alkylresten mit einer Kettenlänge von mehr als 18 Kohlenstoffatomen und/oder Lactobionsäurealkylaminamide mit über die Amidfunktion gebundenen gesättigten oder teilweise ungesättigten Alkylresten mit einer Kettenlänge von 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und/oder Di-Lactobionsäurealkyldiamide mit über die Amidfunktion gebundenen gesättigten oder teilweise ungesättigten Alkylresten mit einer Kettenlänge von 8 bis 30 Kohlenstoffatomen enthält oder daraus besteht, behandelt werden.
6. Verfahren zur Behandlung der Metalle nach Anspruch 1, wobei die Metalle mit einer Mischung die Lactobionsäure-N-alkylamide und/oder Lactobionsäurealkylaminamide und/oder Di-Lactobionsäurealkyldiamide in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, enthält, behandelt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 11 3202

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 550 278 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 7.Juli 1993 * Seite 7, Zeile 10-11; Ansprüche 1,3,11 *	1,2,5,6	C23F11/14
X	EP 0 541 467 A (STEPAN EUROP) 12.Mai 1993 * Seite 10, Zeile 11 *	1,2,5,6	
X	EP 0 688 781 A (KODAK LTD ;EASTMAN KODAK CO (US)) 27.Dezember 1995 * Beispiel 7 *	1,2,5,6	
P,X	EP 0 748 813 A (AKZO NOBEL NV) * Beispiel 7 *	1,2	
P,A	EP 0 726 335 A (SOLVAY DEUTSCHLAND) 14.August 1996 * Anspruch 1 *	1-6	
A	EP 0 550 106 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB))		
A	EP 0 569 869 A (SOLVAY DEUTSCHLAND)		
A	US 5 401 839 A (AU VAN ET AL)		
A	US 2 752 334 A (WALTON H.) 26.Juni 1956		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21.Oktober 1997	Prüfer Torfs, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)