

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 184 486 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

06.03.2002 Patentblatt 2002/10

(51) Int Cl.7: **C23F 11/14**

(21) Anmeldenummer: **01119995.7**

(22) Anmeldetag: **18.08.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Goldschmidt AG**

45127 Essen (DE)

(72) Erfinder:

• **Richter, Michael, Dr.**

59423 Unna (DE)

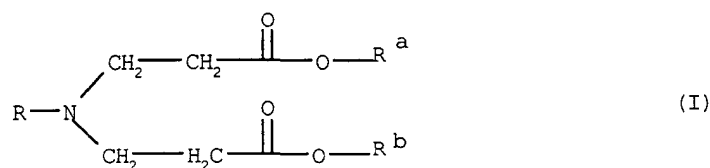
• **Kröller, Thorsten**

46282 Dorsten (DE)

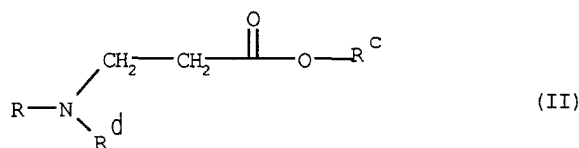
(30) Priorität: **01.09.2000 DE 10043040**

(54) **Verwendung von N-Alkyl-beta-alanin-Derivaten zur Herstellung von reinigenden Korrosionsschutzmitteln**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von N-Alkyl-beta-alanin-Derivaten und deren Salzen der allgemeinen Formel (I)



und/oder



in wässrigen Systemen als Korrosionsschutzmittel mit gleichzeitiger Reinigungswirkung.

EP 1 184 486 A2

Beschreibung

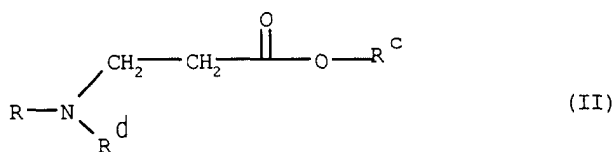
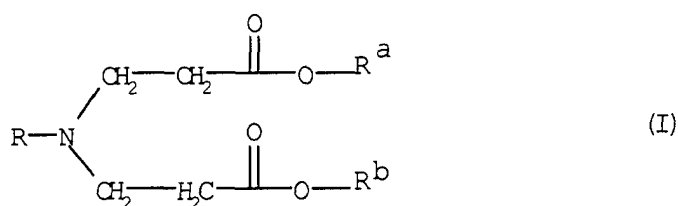
[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von N-Alkyl-beta-alanin-Derivaten und deren Salzen als Korrosionsschutzmittel mit gleichzeitiger Reinigungswirkung.

[0002] Bei der Metallbearbeitung wechseln sich zwei Arbeitsgänge ab: Die Formgebung und die Reinigung. Bei der Formgebung entstehen neue Oberflächen, die besonders empfindlich gegenüber der Einwirkung von Wasser und Sauerstoff sind und damit eine starke Korrosionsneigung aufweisen.

[0003] Es müssen Korrosionsschutzmittel eingesetzt werden, um die Korrosion zurückzudrängen. In einem anschließenden Reinigungsschritt kann mit einer wässrigen Tensidlösung gearbeitet werden. Es handelt sich dabei in der Regel um mehrkomponentige Gemische aus anionischen und nichtionischen Tensiden.

[0004] Es bedeutet unter ökonomischen Gesichtspunkten einen Fortschritt, eine Reinigerlösung einzusetzen, die gleichzeitig das Metall gegen Korrosion schützt. Die Tenside müssen vorteilhafterweise "mild", d. h. nicht als Gefahrstoffe gelistet und leicht biologisch abbaubar sein.

[0005] Es wurde nun gefunden, dass N-Alkyl-beta-alanin-Derivate Entfettungswirkung und Korrosionsschutz verbinden. Beansprucht wird daher die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II)



worin

R ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 C-Atomen ist, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten kann,

R^a, R^b, R^c unabhängig voneinander Kationen der Alkaligruppe, Ammoniumsalze oder der protonierte Rest einesamins sein können,

R^d Wasserstoff oder ein C₁ bis C₁₈ Alkylrest, insbesondere ein C₈ bis C₁₄ Alkylrest ist, der gegebenenfalls verzweigt sein und/oder Doppelbindungen enthalten kann und das Mengenverhältnis der Formeln (I) : (II) zwischen 2 : 0 bis 0 : 2, vorzugsweise zwischen 1,5 : 0,5 bis 1 : 1 liegt, in wässrigen Systemen als Korrosionsschutzmittel mit gleichzeitiger Reinigungswirkung.

[0006] Die erfindungsgemäß mitverwendeten N-Alkyl-beta-alanin-Derivate werden hergestellt durch Umsetzung von Fettaminen mit Acrylsäure in inerten Lösungsmitteln unter an sich bekannten Reaktionsbedingungen. Je nach gewählter Stöchiometrie der Edukte entstehen dabei überwiegend die Mono- oder Diadditionsprodukte. Die technischen Reaktionsmischungen werden in der Regel ohne weitere Isolierung der jeweiligen reinen Komponenten mit einer Base neutralisiert oder im pH-Wert auf höhere Werte eingestellt.

[0007] Die mitverwendeten Fettamine werden nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von Fettsäuren mit NH₃ in Gegenwart von Katalysatoren zum Nitril und anschließender Hydrierung zum primären oder sekundären Amin hergestellt.

[0008] Als Fettsäuren werden einzeln oder in Mischungen Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure, 2-Ethyl-hex-

ansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure (Ricinolsäure), Dihydroxystearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Petroselinolsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure, Gadoleinsäure sowie die bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallenden technischen Mischungen wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, und insbesondere Rapsölfettsäure, Sojaölfettsäure, Sonnenblumenölfettsäure, Tallölfettsäure mitverwendet. Geeignet sind prinzipiell alle Fettsäuren mit ähnlicher Kettenverteilung.

[0009] Der Gehalt dieser Fettsäuren bzw. Fettsäureester an ungesättigten Anteilen, wird - soweit dies erforderlich ist - durch die bekannten katalytischen Hydrierverfahren auf eine gewünschte Jodzahl eingestellt oder durch Abmischung von vollhydrierten mit nichthydrierten Fettkomponenten erzielt.

[0010] Die Jodzahl, als Maßzahl für den durchschnittlichen Sättigungsgrad einer Fettsäure, ist die Jodmenge, welche von 100 g der Verbindung zur Absättigung der Doppelbindungen aufgenommen wird.

[0011] Vorzugsweise werden teilgehärtete $C_{8/18}$ -Kokos- bzw. Palmfettsäuren, Rapsölfettsäuren, Sonnenblumenölfettsäuren Sojaölfettsäuren und Tallölfettsäuren, mit Jodzahlen im Bereich von ca. 80 bis 150 und insbesondere technische $C_{8/18}$ -Kokosfettsäuren eingesetzt, wobei gegebenenfalls eine Auswahl von cis/trans Isomeren wie elaidinsäurereiche $C_{16/18}$ -Fettsäureschnitte von Vorteil sein können. Sie sind handelsübliche Produkte und werden von verschiedenen Firmen unter deren jeweiligen Handelsnamen angeboten.

[0012] Durch Steuerung des Verhältnisses der eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) kann das Entfettungs-/Korrosionsschutzverhalten eingestellt werden. Bei erhöhten Anteilen der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) in der R^d ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Alkylrest oder Alkenylrest mit insbesondere 8 bis 14 C-Atomen ist, werden Formulierungen erhalten, welche neben einem ausreichenden Entfettungsvermögen einen ausgezeichneten Korrosionsschutz ergeben.

[0013] Erfindungsgemäß bevorzugt sind Verbindungen in denen R^a , R^b und R^c = (Na, K oder der protonierte Rest eines Amins, vorzugsweise eines Mono-, Di- oder Trialkanolamins) sind, wie beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, insbesondere Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Methyldiethanolamin, Methyl-ethanol-isopropanolamin oder deren Mischungen.

[0014] Das Verhältnis von Na, K, Ammonium zu protoniertem Rest eines Amins kann in weiten Bereichen schwanken und wird mitbestimmt durch den Rest R und das Mengenverhältnis der Formeln (I) und (II). Es wird in jedem Fall so gewählt, dass die Wasserlöslichkeit der Verbindungen sowie eine ausreichende Reinigungskraft und Korrosionsschutz gewährleistet ist.

[0015] Zur Formulierung der wässrigen Korrosionsschutzmittel werden die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) in Mengen von ca. 0,1 bis ca. 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% mitverwendet. Weiter können alle auf diesem Gebiet üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe in den bekannten üblicherweise angewandten Konzentrationen mitverwendet werden, wie beispielsweise Emulgatoren, Schaumregulierungsmittel, Biocide und Antioxydantien.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

[0016] 98,1 g (0,5 Mol) Kokosamin (handelsübliches Armeen CD) wurden in 47,8 g Isopropanol bei 60°C gelöst. 70,2 g (0,975 Mol) Acrylsäure wurden im Verlauf von 75 Min. zugetropft. Durch die exotherme Reaktion stieg die Temperatur auf 80°C. Bei dieser Temperatur wurde zur Nachreaktion 180 Min. gehalten. Man verdünnte mit 146,3 g (0,98 Mol) Triethanolamin. Das Isopropanol wurde im Vakuum bei 80°C abdestilliert. Das verbleibende Produkt wurde in Wasser gelöst und mit KOH auf einen pH-Wert von 9,8 eingestellt.

Beispiel 2:

[0017] Zu 63,9 g (0,246 Mol) Talgamin in 36,1 g Isopropanol wurden bei 70°C 34,5 g (0,48 Mol) Acrylsäure getropft. Durch die exotherme Reaktion stieg die Temperatur an. Bei 80°C wird die Nachreaktion durchgeführt. Das resultierende Produkt wurde mit 71,5 g Triäthanolamin verdünnt. Das Isopropanol wurde abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit KOH auf einen pH-Wert von 10,9 gebracht.

Beispiel 3:

[0018] In analoger Vorgehensweise wie in Beispielen 1 und 2 (allerdings lösungsmittelfrei) setzte man 95,0 g (0,5 Mol) Kokosamin mit 36,0 g (0,5 Mol) Acrylsäure um. Das entstandene hochviskose Produkt wurde mit 75 g Triethanolamin verdünnt, in Wasser gelöst und mit KOH auf einen pH-Wert von 10,3 eingestellt.

Beispiel 4:

[0019] Entsprechend den Beispielen 1 und 2 setzte man 36,2 g (0,15 Mol) Dioctylamin mit 10,8 g (0,15 Mol) Acrylsäure in Gegenwart von Isopropanol um. Das TEA-Salz wurde in Wasser gelöst und mit KOH auf einen pH-Wert von 10,7 gebracht.

Beispiel 5:

[0020] Entsprechend Beispiel 1 wurden 0,5 Mol einer Mischung aus Octylamin und Stearylamin (1:2) mit 1,0 Mol Acrylsäure umgesetzt. Es wurde im ersten Schritt mit 0,2 Mol Monoethanolamin und im zweiten Schritt mit 0,78 Mol Triethanolamin verdünnt. Nach Abdestillation des Isopropanols wurde das Produkt in Wasser gelöst und mit NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt.

Beispiel 6:

[0021] Entsprechend Beispiel 1 wurden 0,5 Mol Dodecylamin mit 1,0 Mol Acrylsäure umgesetzt. Nach Verdünnung mit 0,08 Mol Monoethanolamin und anschließend mit 0,9 Mol Triethanolamin, Abdestillation des Isopropanols wurde das in Wasser gelöste Produkt mit KOH auf einen pH-Wert von 9,0 eingestellt.

Vergleichsbeispiel:

Entsprechend Beispiel 6 wurde n-Octylamin umgesetzt:

Zur Beurteilung der Entfettungswirkung der erfindungsgemäßen N-Alkyl-beta-alanin-Derivate wird ein Metallentfettungstest durchgeführt:

[0022] In eine 11 Plastik-Schraubdeckelflasche wurden 100 ml der 2%igen Tensidlösung gefüllt. Zwei Edelstahlplättchen (30 x 15 x 5 mm) wurden in Mineralöl getaucht und nach kurzem Abtropfen dazugegeben. Die Flasche wurde verschlossen und 2 Min. auf der Rüttelmaschine mit einer Frequenz von 180 Richtungsänderungen/Min. bewegt. Die Plättchen wurden in ein 50 ml Schraubdeckelfläschchen überführt und mit 15 g Chloroform 3 Min. im Ultraschallbad behandelt. Die Chloroformlösung wurde in einen Rundkolben pipettiert und eingeeengt. Der Kolben wurde vor- und nachher gewogen.

[0023] Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1:

Ra, R ^b , R ^c = Triethanolamin /K-Kation	Auf den Plättchen verbleibende Ölmenge (mg)	Aussehen der Wasserphase
Nullwert	159	Öltröpfchen, keine Emulsion
Vergleichsbeispiel	125,7	Öltröpfchen, keine Emulsion
Beispiel 1	31,5	Feinteilige Emulsion
Beispiel 2	37,2	Emulsion mit sehr wenig Ölaugen
Beispiel 3	54,0	Emulsion mit wenig Ölaugen
Beispiel 4	34,1	Feinteilige Emulsion
Beispiel 5	16	Feinteilige Emulsion
Beispiel 6	28,1	Feinteilige Emulsion

Korrosionsschutztest:

[0024] Es wurde nach dem Späne/Filterpapiertest entsprechend DIN 51360, Teil 2 gearbeitet.

[0025] 1,0 g zu prüfender Substanz wurde in 50, 60 oder 80 g Wasser mit einer Härte von 1,79 mMol/l gelöst. 2,0 g Graugußspäne wurden in eine Petrischale, deren Boden mit einem Rundfilter bedeckt war, eingewogen. Die Späne wurden mit 2,0 g der vorbereiteten Mischung benetzt. Die Petrischale wurde abgedeckt und 2 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach spülte man die Späne mit Wasser von dem Filter ab und ließ es an der Luft trocknen. Die Korrosionsabzeichnungen werden visuell gemäß DIN 51360 Teil 2 beurteilt. Es bedeuten: 0/0 = auf beiden Filterpapieren der Doppelbestimmung keine Rostabbildungen; 4/4 = flächendeckende Rostabbildungen. Die anderen Wer-

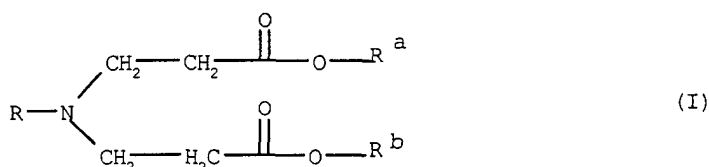
tepaare geben entsprechende Zwischenwerte an.

Tabelle 2:

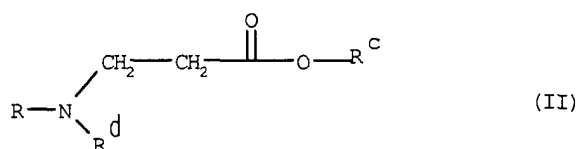
Substanz: Wasser	1:50	1:60	1:80
Vergleichsbeispiel	4/4		
Beispiel 1	0/0	0/1	3/4
Beispiel 2	0/0		4/4
Beispiel 3	0/0	0/1	
Beispiel 4	0/0	0/0	0/0
Beispiel 5	0/0	0/0	2/2
Beispiel 6	0/0	0/0	2/2

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



und/oder



worin

- R ein gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 18 C-Atomen ist, welcher gegebenenfalls substituiert sein kann,
- R^a, R^b, R^c unabhängig voneinander Kationen der Alkaligruppe, Ammoniumsalze oder der protonierte Rest einesamins sein können,
- R^d Wasserstoff oder ein C₁ bis C₁₈ Alkylrest ist, der gegebenenfalls verzweigt sein und/oder Doppelbindungen enthalten kann und das Mengenverhältnis der Formeln (I) : (II) zwischen 2 : 0 bis 0 : 2, vorzugsweise zwischen 1,5 : 0,5 bis 1 : 1 liegt, in wässrigen Systemen als Korrosionsschutzmittel mit gleichzeitiger Reinigungswirkung.

2. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mengenverhältnis der Formeln (I) : (II) zwischen ca. 1,5 : 0,5 bis ca. 1 : 1 liegt.

3. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mengenverhältnis der Formeln (I) : (II) zwischen ca. 0 : 1 bis ca. 1 : 1 liegt, wenn R^d ein C₁ bis C₁₈ Alkylrest ist.

4. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,**

EP 1 184 486 A2

dass der Rest R sich ableitet von Kokosfettsäure, Palmkernfettsäure, Talgfettsäure und/oder Ölsäure.

- 5 5. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reste R, R^d unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltende Kohlenwasserstoffreste mit 8 bis 18 C-Atomen sind.

6. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rest R^d sich ableitet von Kokosfettsäure, Palmkernfettsäure, Talgfettsäure und/oder Ölsäure.

- 10 7. Korrosionsschutzmittel, enthaltend

a) 0,5 bis 5 Gw.-% mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formeln (I) oder (II),

b) 0 bis 2,0 Gw.-% Emulgator,

c) 1 bis 0,5 Gw.-% Entschäumer,

d) ad 100 Gw.-% Wasser.