(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 828 419 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.02.2018 Patentblatt 2018/09

(21) Anmeldenummer: **13709100.5**

(22) Anmeldetag: **13.03.2013**

(51) Int Cl.:
C23F 11/10 *(2006.01)* ***C10M 159/12*** *(2006.01)*
C10G 75/02 *(2006.01)* ***C10M 173/00*** *(2006.01)*
C11D 11/00 *(2006.01)* ***C23G 1/26*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/055074

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/139650 (26.09.2013 Gazette 2013/39)

(54) **WÄSSRIGE OBERFLÄCHENAKTIVE UND KORROSIONSSCHÜTZENDE ZUBEREITUNG SOWIE ÖLHALTIGES, WASSERMISCHBARES EMULSIONSKONZENTRAT FÜR DIE BEHANDLUNG VON METALLOBERFLÄCHEN**

AQUEOUS, SURFACE-ACTIVE, CORROSION PROTECTION FORMULATION, AND AS WELL AS AN OIL-CONTAINING, WATER-MISCIBLE EMULSION CONCENTRATE

FORMULATION AQUEUSE, AGENT DE SURFACE, ANTI-CORROSIVE AINSI QU' UNE ÉMULSION CONCENTRÉE OLÉAGINEUSE MISCIBLE AVEC L'EAU

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **23.03.2012 DE 102012204683**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.2015 Patentblatt 2015/05

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder: **TEMME, Andreas**
40764 Langenfeld (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 656 383
DE-A1-102007 004 325
JP-A- 2005 015 617
US-I5- B 336 566

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 828 419 B1

Beschreibung

[0001] Das Korrosionsschutzsystem umfasst Carbon- und/oder Phosphonsäuren sowie zumindest ein Amin mit mindestens einer Oxybis(alkylamin)-Einheit. Derartige Korrosionsschutzsysteme schützen Metalloberflächen effektiv vor Korrosion und weisen eine hohe Wasserlöslichkeit auf, die für die Formulierung wässriger Konzentrate für Metallbehandlungs- und Metallbearbeitungsflüssigkeiten unabdingbar ist. Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige oberflächenaktive und korrosionsschützende Zubereitung enthaltend das Korrosionsschutzsystem und ein Emulgatorsystem sowie eine ölhaltiges, wassermischbares Emulsionskonzentrat, das durch Verdünnung mit Wasser anwendungsfertige Korrosionsschutz-, Reiniger- und Kühlschmierstoffemulsionen liefert.

[0002] Der Schutz korrosionsgefährdeter Metalle wie beispielsweise Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer oder deren Legierungen vor Korrosion ist eine weitgefächerte technische Aufgabe. Sie stellt sich insbesondere dann, wenn die Metallteile aufgrund ihres Bearbeitungszustandes oder aufgrund ihres Einsatzgebietes nicht oder noch nicht mit einem permanent korrosionsschützenden Überzug wie beispielsweise einem Lack bedeckt sind. Beispiele hierfür sind Metallteile während technischer Bearbeitungsstufen wie beispielsweise spanabhebende oder spanlose Formgebung oder Reinigung sowie fertige Metallbauteile wie beispielsweise Wärmetauscher oder Rohrleitungen, die während ihrer Funktion mit korrosiven wässrigen Medien in Berührung kommen. Um eine Korrosion während oder zwischen den einzelnen Bearbeitungsschritten bzw. während des bestimmungsgemäßen Gebrauchs zu verhindern oder einzudämmen, bringt man die Metalloberflächen mit Korrosionsinhibitoren in Berührung, die einen temporären Korrosionsschutz bewirken. Dabei ist es häufig aus Gründen des Umweltschutzes wünschenswert, dass die Korrosionsinhibitoren in wässriger Phase mit den Metalloberflächen in Kontakt gebracht werden können. Zudem beruhen die meisten Metallbehandlung- oder Metallbearbeitungsflüssigkeiten auf wässrigen Zubereitungen, so dass die Wasserlöslichkeit eines Korrosionsinhibitors für die Formulierung dieser Zubereitungen unabdingbar ist. Daher ist es eine wünschenswerte Eigenschaft von Korrosionsinhibitoren, wasserlöslich zu sein.

[0003] Als wasserlösliche Korrosionsinhibitoren sind eine Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen bekannt. Anorganische Korrosionsinhibitoren können beispielsweise auf Chromaten, Nitriten oder Phosphaten aufgebaut sein, die jedoch aus toxikologischen und aus ökologischen Gründen mehr oder weniger nachteilig sind. Organische Korrosionsinhibitoren basieren häufig auf Carboxylaten, Aminen, Amiden oder auf stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen. Carbonsäuren als solche erweisen sich in der Praxis jedoch als nicht hinreichend langzeitwirksam, wenn durch einen Säureeintrag in die Inhibitorbäder oder durch mikrobiologische Prozesse der pH-Wert soweit abgesenkt wird, dass die Carbonsäuren statt in der Salzform in der weniger wirksamen Säureform vorliegen. Korrosionsinhibierende Carbonsäuren werden daher häufig in Form ihrer Salze eingesetzt bzw. als Korrosionsschutzsystem bestehend aus der Carbonsäure und einer Base. Im Stand der Technik bekannt sind insbesondere Korrosionsschutzsysteme bestehend aus Carbonsäuren und Alkanolaminen, die im Vergleich zu Systemen aus Carbonsäure und Alkalien auf Basis von Natronlauge oder Ammoniak eine erhöhte Inhibitorwirkung aufweisen.

[0004] Die DE 102007004325 beschreibt ein Emulgatorsystem für die Herstellung von Kühlschmierstoffemulsionen, die geeignet sind, um bei der Bearbeitung von Leichtmetallen oder aluminiumlegierten Metallen eingesetzt zu werden. Das Emulgatorsystem umfasst dabei ein Korrosionsschutzsystem bestehend aus Leichtmetallinhibitoren wie Carbonsäuren und Phosphonsäuren, welches zusätzlich zur Vermeidung der sogenannten Brunnenschwärze chelatbildende tertiäre organische Aminverbindungen mit Phosphonsäuregruppen enthält. Weiterhin enthält das Korrosionsschutzsystem Alkanolamine, vorzugsweise Mono- und Trialkanolamine, als Basen zur Bereitstellung von besonders wirksam inhibierenden Carbon- und Phosphonsäuresalzen.

[0005] Die DE 4444878 offenbart ein wasserlösliches Inhibitorsystem basierend auf Monocarbonsäuren und aromatischen Hydroxyverbindungen mit einem pK_S-Wert für die Hydroxy-Gruppe im Bereich von 7,0 bis 11, wobei beide Komponenten in einem bestimmten Gewichtsverhältnis zueinander stehen. Die JP2005015617 offenbart eine wässrige korrosionsschützende Zubereitung für die Metallbearbeitung, die eine aliphatische Carbonsäure in Kombination mit einem Amin, vorzugsweise Bis(2-dimethylaminoethyl)ether bzw. N,N, N', N'-Tetramethyl-2,2'-oxybis(ethylamin), enthält. Die DE 19747895 offenbart ein Korrosionsschutzsystem für den neutralen pH-Bereich basierend auf einer Kombination aus einer oder mehreren Carbonsäuren und einer oder mehreren Stickstoffverbindungen ausgewählt aus organischen Aminen oder stickstoffhaltigen Heterocyklen, wobei die Stickstoffverbindungen einen pK_S-Wert für zumindest eine Protolysestufe im Bereich von 6 bis 9 haben, wobei beide Komponenten in einem bestimmten Gewichtsverhältnis zueinander stehen. Bevorzugte Stickstoffverbindungen können beispielsweise ausgewählt sein aus linearen oder cyclischen Alkylendiaminen, Alkylentriaminen und Alkylentetraaminen.

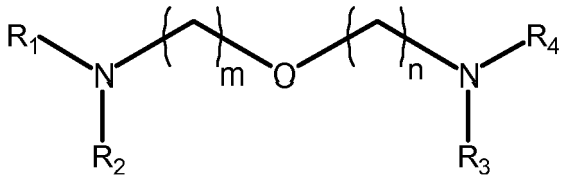
[0006] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine wässrige oberflächenaktive und korrosionsschützende Zubereitung geeignet für die Herstellung wässriger Metallbehandlungs- und Metallbearbeitungsflüssigkeiten, insbesondere von Reinigern und Schmiermitteln, bereitzustellen, dass Metalle, insbesondere Eisen und Eisenlegierungen, im Vergleich zum Stand der Technik bei Kontakt mit der Behandlungs- und Bearbeitungsflüssigkeit effektiver vor Korrosion schützt.

[0007] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine wässrige oberflächenaktive und korrosionsschützende Zubereitung ge-

mäß dem vorliegendem Anspruch 1. Das erfindungsgemäße wässrige oberflächenaktive und korrosionsschützende Zubereitung bewirkt einen hervorragenden Schutz vor Korrosion von Eisen und Eisenlegierungen sowie von Aluminium und Aluminiumlegierungen bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere Flüssigkeiten zur Metallbehandlung oder Metallbearbeitung. Weiterhin zeichnet sich das Korrosionsschutzsystem (I) durch seine gute Wasserlöslichkeit aus, die es erlaubt das Korrosionsschutzsystem in Form hochkonzentrierter wässriger Zubereitungen zu vertreiben.

[0008] Jede Zubereitung, beispielsweise eine anwendungsfertige Metallbehandlungs- oder Metallbearbeitungsflüssigkeit oder deren Konzentrat, die die beiden Komponenten a) und b) enthält, umfasst damit das Korrosionsschutzsystem (I). Üblicherweise wird eine Lösung des Korrosionsschutzsystems zu einer Metallbehandlungs- oder Metallbearbeitungsflüssigkeit hinzuformuliert, um die gewünschten Korrosionsschutzeigenschaften zu vermitteln. Erfindungsgemäß sind daher für eine gute Kompatibilität mit wässrigen Metallbehandlungs- und Metallbearbeitungsflüssigkeiten Korrosionsschutzsysteme, die die Komponenten a) und b) in wässriger Phase bevorraten.

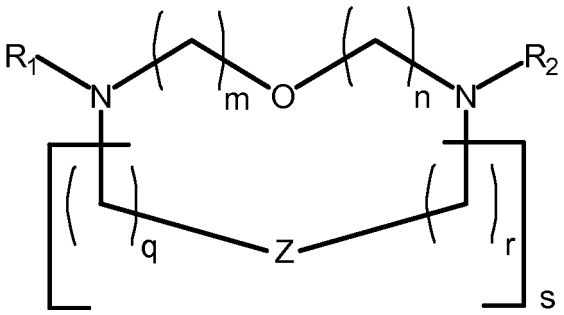
[0009] In einem bevorzugten Korrosionsschutzsystem (I) ist als Komponente b) zumindest ein Amin der folgenden Strukturformel (1) enthalten:



(1)

wobei die Reste R_1, R_2, R_3 und R_4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen und $-((CH_2)_o-X)_p-R_5$, wobei o eine natürliche ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3, p eine natürliche ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 ist, X entweder ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom ist und der Rest R_5 ausgewählt ist aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl; mit m und n als natürliche ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 3.

[0010] Alternativ können die Reste R_1, R_2, R_3 und R_4 der Strukturformel (1) aus solchen Resten ausgewählt sein, die die beiden Stickstoffatome der Oxybis(alkylamin)-Einheit verbrücken, so dass der Rest R_1 und/oder der Rest R_2 jeweils strukturidentisch mit dem Rest R_3 oder R_4 ist, wobei verbrückende Reste R_1 oder R_2 bzw. R_3 oder R_4 ausgewählt sind aus Alkylenen, Polyoxyalkylenen oder Polyaminoalkylenen mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen. Ein solches bevorzugtes verbrücktes Amin in einem Korrosionsschutzsystem (I) hat folgende allgemeine Strukturformel (1a):



(1a)

wobei die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen und $-((CH_2)_o-X)_p-R_5$, wobei o eine natürliche ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3, p eine natürliche ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 ist, X entweder ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom ist und der Rest R_5 ausgewählt ist aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl; mit m und n als natürliche ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 3; und wobei q, r und s ganze natürliche Zahlen im Bereich von 1 bis 3 sind und Z entweder ein Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Stickstoffatom ist.

[0011] Besonders bevorzugt sind Amine der Strukturformel (1a) für die die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen, für die m, n, q und r gleich 2 sind, und s nicht größer als 3 ist, wobei Z ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom ist. Insbesondere bevorzugte verbrückte Amine sind N,N'-Dimethyl-1,7-dioxa-4,10-diazacyclododecan, N,N'-Diethyl-1,7-dioxa-4,10-diazacyclododecan, N,N'-Dimethyl-1,4,10-trioxa-7,13-diazacyclopentadecan und N,N'-Diethyl-1,4,10-trioxa-7,13-diazacyclopentadecan.

[0012] Besonders bevorzugt sind die Reste R_1, R_2, R_3 und R_4 der Strukturformel (1) unabhängig voneinander ausgewählt aus verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatom, besonders bevorzugt nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen, wobei die natürlichen ganzen Zahlen m und n gleich 2 sind. Insbesondere bevorzugt

sind N,N,N',N'-Tetramethyl-2,2'-oxybis(ethylamin) und N,N,N',N'-Tetraethyl-2,2'-oxybis(ethylamin).

[0013] Ein bevorzugtes Korrosionsschutzsystem (I) enthält zu zumindest 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu zumindest 80 Gew.-%, nur solche organischen Amine gemäß Komponente b), die ausgewählt sind aus Aminen der allgemeinen Strukturformel (1) gemäß der Komponente b), besonders bevorzugt aus solchen Aminen der allgemeinen Strukturformel (1) gemäß der Komponente b), für die die Reste R_1, R_2, R_3 und R_4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit nicht mehr als 4 Kohlenstoffatom, wobei die natürlichen ganzen Zahlen m und n gleich 2 sind, und insbesondere bevorzugt ausgewählt sind aus N,N,N',N'-Tetramethyl-2,2'-oxybis(ethylamin) und/oder N,N,N',N'-Tetraethyl-2,2'-oxybis(ethylamin).

[0014] Die aliphatischen Carbonsäuren gemäß Komponente a) des Korrosionsschutzsystems (I) mit zumindest 6, jedoch nicht mehr als 14 Kohlenstoffatomen können ein- oder mehrbasische, gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Carbonsäuren darstellen, vorzugsweise sind sie jedoch ausgewählt aus aliphatischen Monocarbonsäuren mit zumindest 6, jedoch nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere aus Caprylsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure und/oder Isodecansäure.

[0015] Als Carbonsäuren gemäß Komponente a) mit in die Kohlenstoffkette eingeschobenen Sauerstoff-Heteroatomen wählt man vorzugsweise Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel $R\text{-}(O\text{-}C_2H_4)_n\text{-}OCH_2COOH$, wobei R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 darstellt und R und n so aufeinander abzustimmen sind, dass die Summe der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome unter Vernachlässigung der Carboxylgruppe nicht größer als 25 ist. Dabei können die Ethercarbonsäuren technische Gemische aus Molekülen mit unterschiedlichen Resten R und unterschiedlichen Werten für n sein. Ein Beispiel hierfür ist die technische Laurylethercarbonsäure, bei der R für ein Gemisch aus linearen, gesättigten Alkylgruppen mit 12 und 14 Kohlenstoffatomen steht und n etwa 2,5 ist.

[0016] Die im Korrosionsschutzsystem (I) gemäß Komponente a) enthaltenen aliphatischen Phosphonsäuren mit zumindest 4, jedoch nicht mehr als 18 Kohlenstoffatomen, können ein- oder mehrbasische, gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Phosphonsäuren darstellen, vorzugsweise sind sie jedoch ausgewählt aus gesättigten geradkettigen oder verzweigten Monophosphonsäuren. Gemische unterschiedlicher Säuren können besonders vorteilhaft sein, wobei die Alkylmonophosphonsäuren besonders in ihrer geradkettigen Form geeignet sind. Weiterhin bevorzugt sind Alkylmonophosphonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0017] Die Verwendung von Carbonsäuren als Komponente a) ist aus ökologischen Gründen immer dann zu bevorzugen, wenn die Verwendung von Phosphonsäuren den temporären Korrosionsschutz bei der Metallbehandlung oder Metallbearbeitung nicht signifikant zu verbessern vermag.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform des Korrosionsschutzsystems (I) ist die Komponente a) daher ausgewählt aus aliphatischen Monocarbonsäuren mit zumindest 6, jedoch nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere aus Caprylsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure und/oder Isodecansäure, und/oder Carbonsäuren mit in die Kohlenstoffkette eingeschobenen Sauerstoff-Heteroatomen, die zwischen 6 und 26 Atome in der Kohlenstoff-Heteroatomkette aufweisen, insbesondere Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel $R\text{-}(O\text{-}C_2H_4)_n\text{-}OCH_2COOH$, wobei R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 16 C-Atomen steht, n eine Zahl im Bereich von 1 bis 5 darstellt und R und n so aufeinander abzustimmen sind, dass die Summe der C- und O-Atome unter Vernachlässigung der Carboxylgruppe nicht größer als 25 ist.

[0019] In einem besonders bevorzugten Korrosionsschutzsystem (I) ist die Komponente a) ausgewählt aus aliphatischen Monocarbonsäuren mit zumindest 6, jedoch nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere aus Caprylsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure und/oder Isodecansäure.

[0020] Diesbezüglich besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform des Korrosionsschutzsystems, bei dem der gewichtsbezogene Anteil von Carbonsäuren gemäß Komponente a) ausgewählt aus aliphatischen Monocarbonsäuren mit zumindest 6, jedoch nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere der gewichtsbezogene Anteil von Caprylsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure und/oder Isodecansäure, am Gesamtanteil an Carbonsäuren und Phosphonsäuren im Korrosionsschutzsystem, also auch solchen Carbonsäuren und Phosphonsäuren, die keine Verbindungen gemäß Komponente a) sind, zumindest 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 80 Gew.-% beträgt.

[0021] Dem Fachmann ist bekannt, dass die Komponenten a) und b) des Korrosionsschutzsystems (I) miteinander Säure-Base Reaktionen eingehen können und in wässriger Lösung zudem im Protolyse-Gleichgewicht mit ihrer jeweiligen deprotonierten bzw. protonierten Form stehen.

[0022] Es hat sich in diesem Zusammenhang gezeigt, dass sowohl die Wasserlöslichkeit als auch die Korrosionschutzwirkung positiv durch die Anwesenheit von Ammoniumsalzen, die aus der Neutralisationsreaktion der Komponenten a) und b) hervorgehen, beeinflusst wird. Erfindungsgemäß ist daher, dass das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Carboxyl- und/oder Phosphonsäure-Gruppen der Komponenten a) zu Oxybis(alkylamin)-Einheiten des zumindest einen Amins der Komponente b) nicht kleiner als 1 : 3 ist, um zu gewährleisten, dass eine Mindestmenge des Amins gemäß Komponente b) im Korrosionsschutzsystem als Ammoniumsalz vorliegt. Besonders bevorzugt ist dieses molare Verhältnis nicht kleiner als 2 : 3. Umgekehrt sollte die Gesamtmenge an Carboxyl- und/oder Phosphonsäure-Gruppen der Komponenten a) relativ zum Anteil der Amine gemäß Komponente b) keine Werte überschreiten, für die die Effektivität

des Korrosionsschutz deutlich abnimmt. Hierfür ist erfindungsgemäß, dass das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Carboxyl- und/oder Phosphonsäure-Gruppen der Komponenten a) zu Oxybis(alkylamin)-Einheiten des zumindest einen Amins der Komponente b) nicht größer als 5 : 1, besonders bevorzugt nicht größer als 3 : 1, insbesondere bevorzugt nicht größer als 2 : 1 ist.

[0023] In besonderem Maße ist das Korrosionsschutzsystem (I) geeignet, um in wässrigen Emulsionen, speziell in Reinigungs-, Korrosionsschutz- und Kühlschmierstoffemulsionen, zur Verhinderung der Metallkorrosion verwendet zu werden. Ein Vorteil der Verwendung eines Korrosionsschutzsystems basierend auf den Komponenten a) und b) besteht darin, dass für eine hinreichenden Korrosionsschutz eine vergleichsweise geringe Menge dieser beiden Aktivkomponenten im wässrigen System zur Metallbearbeitung und Metallbehandlung enthalten sein muss.

[0024] Die vorliegende Erfindung umfasst daher eine wässrige oberflächenaktive und korrosionsschützende Zubereitung, die neben Wasser und dem zuvor beschriebenen Korrosionsschutzsystem enthaltend die Komponenten a) und b), als Korrosionsschutzsystem (I) bezeichnet, wobei das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Carboxyl- und/oder Phosphonsäure-Gruppen der Komponenten a) zu Oxybis(alkylamin)-Einheiten des zumindest einen Amins der Komponente b) nicht grösser als 5:1, jedoch nicht kleiner als 1:3 ist, ein Emulgatorsystem (II) bestehend aus

c) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und
d) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder dem Destillationsrückstand dieser Fettalkohole enthält.

[0025] In einem weiteren Aspekt enthält das Emulgatorsystem (II) der erfindungsgemäßen wässrigen oberflächenaktiven und korrosionsschützenden Zubereitung zur Verbesserung der Filtrierbarkeit von aus diesen Zubereitungen hergestellten Emulsionen zusätzlich alkoxylierte Fettamine als Komponente e). Hierfür werden bevorzugt alkoxylierte Fettamine bestehend aus einem oder mehreren alkoxylierten gesättigten und/oder ungesättigten aliphatischen Aminen mit einer aliphatischen Kettenlänge von mindestens 8, vorzugsweise mindestens 10 und besonders bevorzugt mindestens 12, allerdings nicht mehr als 20, vorzugsweise nicht mehr als 18 und besonders bevorzugt nicht mehr als 16 Kohlenstoffatomen verwendet. Die verwendeten Fettamine sollten mit mindestens 8, vorzugsweise mit mindestens 10, aber nicht mit mehr als 16, vorzugsweise nicht mit mehr als 14 und besonders bevorzugt mit 12 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert sein. Insbesondere eignet sich zur Erhöhung der Filtrierbarkeit von aus diesen Zubereitungen hergestellten anwendungsfertigen Emulsionen 12fach ethoxyliertes Kokosamin.

[0026] Der Anteil der Komponenten a) bis e) der erfindungsgemäßen Zubereitung liegt für eine anwendungsfertige korrosionsschützende Reinigerlösung vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, wobei der Gesamtanteil der Komponenten a) und b) des Korrosionsschutzsystems (I) vorzugsweise bei zumindest 0,1 Gew.-% liegt.

[0027] Die erfindungsgemäße Zubereitung kann jedoch auch ein Konzentrat für die Herstellung von korrosionsschützenden Reinigerlösungen darstellen, bei dem der Anteil der Komponenten a) bis e) vorzugsweise im Bereich von 40 bis 95 Gew.-% liegt, wobei der Gesamtanteil der Komponenten a) und b) des Korrosionsschutzsystems (I) in der erfindungsgemäßen Zubereitung vorzugsweise bei zumindest 10 Gew.-% liegt.

[0028] Der wässrigen oberflächenaktiven und korrosionsschützenden Zubereitung kann als Konzentrat mit einem Wasser Anteil von nicht mehr als 60 Gew.-% zusätzlich eine Ölkomponente (III) hinzugegeben werden, so dass insgesamt ein ölhaltiges, wassermischbares Emulsionskonzentrat für die Metallbearbeitung, insbesondere ein Konzentrat für eine Kühlschmierstoff- oder Korrosionsschutzemulsion, realisiert vorliegt.

[0029] Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein erfindungsgemäßes ölhaltiges, wassermischbares Emulsionskonzentrat enthaltend

i) 2 bis 20 Gew.-% eines Korrosionsschutzsystem (I) bestehend aus

a) zumindest einer aliphatischen Carbonsäure mit zumindest 6, jedoch nicht mehr als 14 Kohlenstoffatomen und/oder zumindest einer Carbonsäure mit in die Kohlenstoffkette eingeschobenen Sauerstoff-Heteroatomen, die zwischen 6 und 26 Atome in der Kohlenstoff-Heteroatomkette aufweist, und/oder zumindest einer aliphatischen Phosphonsäure mit zumindest 4, jedoch nicht mehr als 18 Kohlenstoffatomen,
b) zumindest einem Amin, das zumindest eine Oxybis(alkylamin)-Einheit mit tertiären Amino-Gruppen aufweist, wobei die Alkylketten dieser Einheit jeweils aus nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen bestehen,

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten a) und b) von 1 : 0,2 bis 0,3 : 1 variieren kann,

ii) 2 bis 50 Gew.-% eines Emulgatorsystems (II) bestehend aus

c) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und

d) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder dem Destillationsrückstand dieser Fettalkohole,

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten c) und d) von 1 : 0,3 bis 0,3 : 1 variieren kann, und

iii) 5 bis 50 Gew.-% einer Ölkomponente (III),

und gegebenenfalls weitere Hilfs- und Wirkstoffe (IV), wobei die Summe der Bestandteile I) bis IV) 60 bis 95 Gew.-% ausmacht und der verbleibende Gewichtsanteil Wasser darstellt.

[0030] Bezüglich des Korrosionsschutzsystems (I) und des Emulgatorsystems (II) der erfindungsgemäßen ölhaltigen, wassermischbaren Emulsionskonzentrates sind die bevorzugten Ausführungsformen identisch mit denen, die für das Korrosionsschutzsystem und die erfindungsgemäße wässrige oberflächenaktive und korrosionsschützende Zubereitung beschrieben wurden.

[0031] Insofern kann das Emulgatorsystem (II) des erfindungsgemäßen ölhaltigen, wassermischbaren Emulsionskonzentrates, wie zuvor für die wässrigen oberflächenaktiven und korrosionsschützenden Zubereitung beschrieben, alkoxylierte Fettamine als Komponente e) enthalten, vorzugsweise mit einem Gewichtsanteil im Konzentrat von mindestens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 2 Gew.-%, aber vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 8 Gew.-%.

[0032] Die Ölkomponente (III) des erfindungsgemäßen ölhaltigen, wassermischbaren Emulsionskonzentrates ist vorzugsweise ausgewählt aus paraffinischen oder naphtenischen Mineralölen, Dialkylethern mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Esterölen.

[0033] Als fakultative weitere Hilfs- oder Wirkstoffe sind zu nennen: Schmieradditive allgemein und insbesondere sogenannte "Extreme-Pressure"-Additive (sogenannte EP-Additive) sowie Biozide jeweils in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% im Konzentrat; Puffersysteme, insbesondere auf Basis von Borsäure, in einer Menge bezogen auf die jeweilige Säureform von vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% im Konzentrat; Neutralisationsmittel auf Basis von Alkanolaminen, Lösevermittler wie beispielsweise Glykole, Glycerin oder Na-Cumolsulfonat jeweils in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-% im Konzentrat.

[0034] Weiterhin betrifft die Erfindung die anwendungsfertige Öl-in-Wasser-Emulsion, die dadurch erhältlich ist, dass man etwa 0,5 bis etwa 10 Gewichtsteile des vorstehend beschriebenen ölhaltigen, wassermischbaren Konzentrats mit etwa 99,5 bis etwa 90 Gewichtsteile Wasser versetzt. Aufgrund der selbstemulgierenden Eigenschaften des Emulsionskonzentrats bildet sich die anwendungsfertige Emulsion beim Versetzen mit Wasser spontan oder nach geringfügiger mechanischer Bewegung wie beispielsweise Rühren. Diese Emulsion kann beispielsweise als Reinigungs-, Korrosionsschutz- oder Kühlschmierstoffemulsion eingesetzt werden.

[0035] Das erfindungsgemäße ölhaltige, wassermischbare Emulsionskonzentrat sowie die daraus durch Verdünnung mit Wasser herstellbaren anwendungsfertigen Öl-in-Wasser-Emulsionen eignen sich insbesondere für die Behandlung und Bearbeitung von Eisen und Eisenlegierungen sowie von Aluminium und Aluminiumlegierungen.

[0036] Im Folgenden wird die Wirkungsweise des Korrosionsschützsystem (I) beispielhaft dargestellt und mit im Stand der Technik bekannten Systemen verglichen. Durchgeführt wird hierfür ein Korrosionsschutztest nach DIN 51360-2 bei dem Graugussspäne (Typ GG25) auf einem Rundfilter mit frisch hergestellten verdünnten wässrigen Lösungen enthaltend verschiedene Korrosionsschutzsysteme auf Basis eines Amins und Isononansäure benetzt werden.

[0037] In der Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen konzentrierter wässriger Korrosionsschutzsysteme (Stammlösungen) auf Basis eines Amins und Isononansäure aufgeführt.

Tab.1

Stammlösungen der Korrosionsschutzsysteme mit einem Aktivkomponentenanteil von jeweils 20 Gew.-% in Wasser mit einer Härte von 20°dH (3,04 mmol $CaCl_2$; 0,54 mmol $MgSO_4$)

	Amin-Komponente	Gew.-%	Carbonsäure	Gew.-%
B1	N,N,N',N'-Tetramethyl-2,2'-oxybis (ethylamin)	10,07	Isononansäure	9,93
V1	Monoethanolamin	5,57	Isononansäure	14,43
V2	Triethanolamin	9,71	Isononansäure	10,29
V3	N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexamethylendiamin	10,43	Isononansäure	9,57

[0038] Die Stammlösungen der Tabelle 1 wurden mit Wasser mit einer Härte von 20°dH (3,04 mmol $CaCl_2$; 0,54 mmol $MgSO_4$) weiter verdünnt und die Graugussspäne auf dem Filterpapier mit dieser verdünnten Lösung benetzt.

[0039] Tabelle 2 gibt den Grad der Rostbildung in Abhängigkeit vom Aktivgehalt der Lösungen anhand der Beurteilung der Korrosionsabzeichnungen auf dem Filterpapier nach zweistündiger Exposition der Späne bei 20 °C wieder.

[0040] Anhand der in der Tabelle 2 dargelegten Korrosionsergebnisse wird deutlich, dass das Korrosionsschutzsystem (I) enthaltend das Amin mit einer Oxybis(alkylamin)-Einheit bereits ab einem Gewichtsanteil von 6% bezogen auf die Stammlösung B1 eine deutliche Korrosionsschutzwirkung zeigt. Bei einem Gewichtsanteil von zumindest 7% bezogen auf die Stammlösung B1 sind nur noch leichte Korrosionserscheinungen auf dem Filterpapier nachweisbar, während für die übrigen Korrosionschutzsysteme weiterhin eine mäßige (V3) bis weiterhin starke (V1, V2) Korrosion zu beobachten ist. Das Korrosionsschutzsystem (B1) enthaltend das Amin mit der Oxybis(alkylamin)-Einheit ist auch dem Korrosionsschutzsystem (V3) enthaltend das Hexamethylen-verbrückte tertiäre Diamin überlegen.

Tab. 2

Korrosionsergebnisse im Filterversuch nach DIN 51 360 von jeweils 2 Proben von Graugussspänen (Typ GG25), die mit unterschiedlich verdünnten Stammlösungen gemäß Tab. 1 in Kontakt gebracht wurden

	Anteil an Stammlösung in Gew.-%			
	5	6	7	8
B1	4/4	3/3	2/1	0/0
V1	4/4	4/4	4/4	2/2
V2	4/4	4/4	4/4	4/4
V3	4/4	4/4	3/3	1/1

[0041] Beurteilung der Korrosion gemäß DIN 51 360:

0 keine Korrosion / unverändert
1 Spuren von Korrosion / höchstens 3 Korrosionsabzeichnungen
2 leichte Korrosion / nicht mehr als 1 % der Oberfläche verfärbt
3 mäßige Korrosion / nicht mehr als 5% der Oberfläche verfärbt
4 starke Korrosion / über 5% der Oberfläche verfärbt

Patentansprüche

1. Wässrige oberflächenaktive und korrosionsschützende Zubereitung enthaltend neben Wasser

i) ein Korrosionsschutzsystem (I) umfassend

a) aliphatische Carbonsäuren mit zumindest 6, jedoch nicht mehr als 14 Kohlenstoffatomen und/oder Carbonsäuren mit in die Kohlenstoffkette eingeschobenen Sauerstoff-Heteroatomen, die zwischen 6 und 26 Atome in der Kohlenstoff-Heteroatomkette aufweisen, und/oder aliphatische Phosphonsäuren mit zumindest 4, jedoch nicht mehr als 18 Kohlenstoffatomen,
b) zumindest ein Amin, das zumindest eine Oxybis(alkylamin)-Einheit mit tertiären Amino-Gruppen aufweist, wobei die Alkylketten dieser Einheit jeweils aus nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen bestehen,

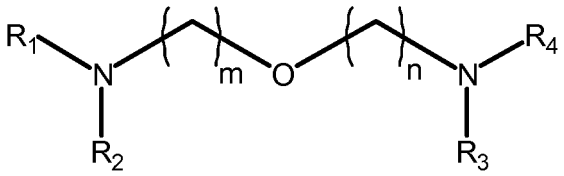
wobei das molare Verhältnis der Gesamtmenge an Carboxyl- und/oder Phosphonsäure-Gruppen der Komponenten a) zu Oxybis(alkylamin)-Einheiten des zumindest einen Amins der Komponente b) nicht größer als 5 : 1, jedoch nicht kleiner als 1 : 3,
ii) ein Emulgatorsystem (II) bestehend aus

c) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und
d) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder dem Destillationsrückstand dieser Fettalkohole.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** molare Verhältnis der Gesamtmenge an Carboxyl- und/oder Phosphonsäure-Gruppen der Komponenten a) zu Oxybis(alkylamin)-Einheiten des zumindest einen Amins

der Komponente b) jeweils des Korrosionsschutzsystems (I) nicht größer als 3 : 1, jedoch nicht kleiner als 2 : 3 ist.

3. Zubereitung nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Komponente b) des Korrosionsschutzsystems (I) zumindest ein Amin der folgenden Strukturformel (1) enthalten ist:



(1)

wobei die Reste R_1, R_2, R_3 und R_4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen und $-((CH_2)_x-O)_y-R_5$, wobei x eine natürliche ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3, y eine natürliche ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 ist und der Rest R_5 ausgewählt ist aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl;
und/oder wobei die Reste R_1, R_2, R_3 und R_4 aus solchen Resten ausgewählt sind, die die beiden Stickstoffatome der Oxybis(alkylamin)-Einheit verbrücken, so dass der Rest R_1 und/oder der Rest R_2 jeweils strukturidentisch mit dem Rest R_3 oder R_4 ist, wobei verbrückende Reste R_1 oder R_2 bzw. R_3 oder R_4 ausgewählt sind aus Alkylenen, Polyoxyalkylenen oder Polyaminoalkylenen mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen; mit m und n als natürliche ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 3.

4. Zubereitung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Komponente b) des Korrosionsschutzsystems (I) zumindest ein Amin der Strukturformel (1) enthalten ist, bei dem die Reste R_1, R_2, R_3 und R_4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit nicht mehr als 8, vorzugsweise nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen, und bei dem die natürlichen ganzen Zahlen m und n gleich 2 sind.

5. Zubereitung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Amine der Komponente b) des Korrosionsschutzsystems (I) zu zumindest 50 Gew.-%, vorzugsweise zu zumindest 80 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil der Amine gemäß Komponente b) des Korrosionsschutzsystems (I) ausgewählt sind aus Aminen der Strukturformel (I) gemäß einem der Ansprüche 3 oder 4.

6. Zubereitung nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente a) des Korrosionsschutzsystems (I) ausgewählt ist aus aliphatischen verzweigten oder unverzweigten Monocarbonsäuren, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Caprylsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure und Isodecansäure.

7. Ölhaltiges, wassermischbares Emulsionskonzentrat enthaltend

i) 2 bis 20 Gew.-% eines Korrosionsschutzsystems (I) umfassend

a) aliphatische Carbonsäuren mit zumindest 6, jedoch nicht mehr als 14 Kohlenstoffatomen und/oder Carbonsäuren mit in die Kohlenstoffkette eingeschobenen Sauerstoff-Heteroatomen, die zwischen 6 und 26 Atome in der Kohlenstoff-Heteroatomkette aufweisen, und/oder aliphatische Phosphonsäuren mit zumindest 4, jedoch nicht mehr als 18 Kohlenstoffatomen,
b) zumindest ein Amin, das zumindest eine Oxybis(alkylamin)-Einheit mit tertiären Amino-Gruppen aufweist, wobei die Alkylketten dieser Einheit jeweils aus nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen bestehen,

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten a) und b) von 1 : 0,2 bis 0,3 : 1 variieren kann
ii) 2 bis 50 Gew.-% eines Emulgatorsystems (II) bestehend aus

c) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und
d) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder dem Destillationsrückstand dieser Fettalkohole,

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten c) und d) von 1 : 0,3 bis 0,3 : 1 variieren kann, und
iii) 5 bis 50 Gew.-% einer Ölkomponente (III),

und gegebenenfalls weitere Hilfs- und Wirkstoffe (IV), wobei die Summe der Bestandteile I) bis IV) 60 bis 95 Gew.-% ausmacht und der verbleibende Gewichtsanteil Wasser darstellt.

8. Ölhaltiges, wassermischbares Emulsionskonzentrat gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Ölkomponente (III) paraffinisches oder naphtenisches Mineralöl, Dialkylether mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder Esteröle verwendet werden.

Claims

1. An aqueous, surface-active and anti-corrosion preparation containing, in addition to water,

i) a corrosion protection system (I) comprising

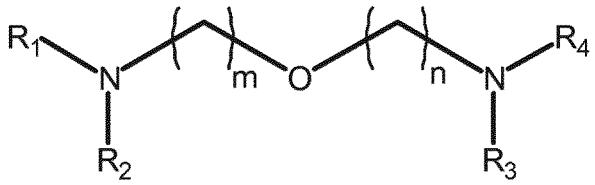
a) aliphatic carboxylic acids having at least 6 but no more than 14 carbon atoms and/or carboxylic acids having oxygen heteroatoms inserted in the carbon chain, which have between 6 and 26 atoms in the carbon heteroatom chain, and/or aliphatic phosphonic acids having at least 4 but no more than 18 carbon atoms,
b) at least one amine which has at least one oxybis(alkylamine) unit having tertiary amino groups, wherein the alkyl chains of this unit each consist of no more than 4 carbon atoms, wherein the molar ratio of the total amount of carboxyl acid groups and/or phosphonic acid groups of components a) to oxybis(alkylamine) units of the at least one amine of component b) is no greater than 5:1 but no smaller than 1:3,

ii) an emulsifier system (II) consisting of

c) ethoxylates/propoxylates of fatty alcohols having from 8 to 18 carbon atoms in the alcohol having from 2 to 6 ethylene oxide units and from 4 to 8 propylene oxide units and
d) fatty alcohols and/or fatty alcohol propoxylates having from 12 to 24 C atoms in the alcohol and from 0 to 3 propylene oxide units and/or the distillation residue of these fatty alcohols.

2. The preparation according to claim 1, **characterized in that** the molar ratio of the total amount of carboxyl acid groups and/or phosphonic acid groups of components a) to oxybis(alkylamine) units of the at least one amine of component b) of the relevant corrosion protection system (I) is no greater than 3:1 but no smaller than 2:3.

3. The preparation according to one or both of the preceding claims, **characterized in that** at least one amine of the following structural formula (1) is contained as component b) of the corrosion protection system (I):



(1)

the functional groups R_1, R_2, R_3 and R_4 being selected, independently of one another, from branched or unbranched alkyl functional groups having no more than 8 carbon atoms and - $((CH_2)_x\text{-}O)_y\text{-}R_5$, where x is a natural integer in the range of from 1 to 3, y is a natural integer in the range of from 1 to 6 and the functional group R_5 is selected from hydrogen, methyl, ethyl or propyl;
and/or the functional groups R_1, R_2, R_3 and R_4 being selected from functional groups of this kind which bridge the two nitrogen atoms of the oxybis(alkylamine) unit such that the functional group R_1 and/or the functional group R_2 are each structurally identical to the functional group R_3 or R_4, bridging functional groups R_1 or R_2 and R_3 or R_4 being selected from alkylenes, polyoxyalkylenes or polyaminoalkylenes having no more than 6 carbon atoms; where m and n are natural integers in the range of from 1 to 3.

4. The preparation according to claim 3, **characterized in that** at least one amine of structural formula (1) is contained as component b) of the corrosion protection system (I), functional groups R_1, R_2, R_3 and R_4 being selected, independently of one another, from branched or unbranched alkyl functional groups having no more than 8, preferably no more than 4, carbon atoms, and the natural integers m and n being equal to 2.

5. The preparation according to one or more of the preceding claims, **characterized in that**, based on the total proportion of the amines according to component b) of the corrosion protection system (I), at least 50 wt.%, preferably at least 80 wt.%, of the amines of component b) of the corrosion protection system (I) are selected from amines of structural formula (I) according to one of claims 3 or 4.

6. The preparation according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** component a) of the corrosion protection system (I) is selected from aliphatic branched or unbranched monocarboxylic acids, which are preferably selected from caprylic acid, ethylhexanoic acid, isononanoic acid and isodecanoic acid.

7. An oil-containing, water-miscible emulsion concentrate containing

i) from 2 to 20 wt.% of a corrosion protection system (I) comprising

a) aliphatic carboxylic acids having at least 6 but no more than 14 carbon atoms and/or carboxylic acids having oxygen heteroatoms inserted in the carbon chain, which have between 6 and 26 atoms in the carbon heteroatom chain, and/or aliphatic phosphonic acids having at least 4 but no more than 18 carbon atoms,
b) at least one amine which has at least one oxybis(alkylamine) unit having tertiary amino groups, wherein the alkyl chains of this unit each consist of no more than 4 carbon atoms, wherein the weight ratio of components a) and b) can vary from 1:0.2 to 0.3:1

ii) from 2 to 50 wt. % of an emulsifier system (II) consisting of

c) ethoxylates/propoxylates of fatty alcohols having from 8 to 18 carbon atoms in the alcohol having from 2 to 6 ethylene oxide units and from 4 to 8 propylene oxide units and
d) fatty alcohols and/or fatty alcohol propoxylates having from 12 to 24 carbon atoms in the alcohol and from 0 to 3 propylene oxide units and/or the distillation residue of these fatty alcohols, wherein the weight ratio of components c) and d) can vary from 1:0.3 to 0.3:1, and

iii) from 5 to 50 wt.% of an oil component (III), and optionally further auxiliary agents and active ingredients (IV), wherein the sum of the constituents I) to IV) makes up from 60 to 95 wt.% and the remaining weight proportion is water.

8. The oil-containing, water-miscible emulsion concentrate according to claim 7, **characterized in that** paraffinic or naphthenic mineral oils, dialkyl ethers having from 12 to 20 carbon atoms and/or ester oils are used as the oil component (III).

Revendications

1. Préparation aqueuse tensio-active et anti-corrosion contenant, outre de l'eau

i) un système anti-corrosion (I) comprenant

a) des acides carboxyliques aliphatiques ayant au moins 6, mais au maximum 14 atomes de carbone et/ou des acides carboxyliques ayant des hétéro-atomes d'oxygène insérés dans la chaîne carbone, qui présentent entre 6 et 26 atomes dans la chaîne d'hétéro-atomes carbone, et/ou des acides phosphoniques aliphatiques ayant au moins 4, mais au maximum 18 atomes de carbone,
b) au moins une amine qui présente au moins une unité d'oxybis(alkylamine) ayant des groupes amino tertiaires, dans laquelle les chaînes alkyle de cette unité sont constituées chacune d'au maximum 4 atomes de carbone, dans lequel le rapport molaire de la quantité totale de groupes d'acides carboxyliques et/ou d'acides phosphoniques des constituants a) aux unités oxybis(alkylamine) de ladite amine du constituant b) n'est pas supérieur à 5 : 1, mais au minimum égal à 1 : 3,

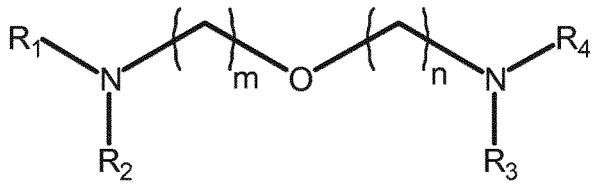
ii) un système émulsifiant (II) constitué

c) d'éthoxylates/de propoxylates d'alcools gras ayant de 8 à 18 atomes de carbone dans l'alcool, avec de 2 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et de 4 à 8 unités oxyde de propylène et
d) d'alcools gras et/ou des propoxylates d'alcools gras ayant de 12 à 24 atomes de carbone dans l'alcool

et de 0 à 3 unités d'oxyde de propylène et/ou du résidu de distillation de ces alcools gras.

2. Préparation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le rapport molaire de la quantité totale de groupes d'acides carboxyliques et/ou d'acides phosphoniques des constituants a) aux unités oxybis(alkylamine) de ladite amine du constituant b) du système anti-corrosion (I) n'est pas supérieur à 3 : 1, mais au minimum égal à 2 : 3.

3. Préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes ou les deux revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle contient en tant que constituant b) du système anti-corrosion (I) au moins une amine de formule structurelle (1) suivante :



(1)

dans laquelle les radicaux R_1, R_2, R_3 et R_4 sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi des radicaux alkyle ramifiés ou non-ramifiés ayant au maximum 8 atomes de carbone et $-((CH_2)_x-O)_y-R_5$, où x est un nombre entier naturel dans la plage allant de 1 à 3, y est un nombre entier naturel dans la plage allant de 1 à 6 et le radical R_5 est choisi parmi l'hydrogène, le méthyle, l'éthyle ou le propyle ;
et/ou dans laquelle les radicaux R_1, R_2, R_3 et R_4 sont choisis parmi les radicaux qui relient les deux atomes d'azote de l'unité d'oxybis(alkylamine), de sorte que le radical R_1 et/ou le radical R_2 sont chacun de structure identique au radical R_3 ou R_4, lesdits radicaux de liaison R_1 ou R_2 et R_3 ou R_4 sont choisis parmi les alkylènes, les polyoxyalkylènes ou les polyaminoalkylènes ayant au maximum 6 atomes de carbone ; m et n étant des nombres entiers naturels dans la plage allant de 1 à 3.

4. Préparation selon la revendication 3, **caractérisée en ce qu'**elle contient en tant que constituant b) du système anti-corrosion (I) au moins une amine de formule structurelle (1), dans laquelle les radicaux R_1, R_2, R_3 et R_4 sont choisis, indépendamment les uns des autres, parmi les radicaux alkyle ramifiés ou non-ramifiés ayant au maximum 8, de préférence au maximum 4 atomes de carbone, et dans laquelle les nombres entiers naturels m et n sont égaux à 2.

5. Préparation selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les amines du constituant b) du système anti-corrosion (I) représentent au moins 50 % en poids, de préférence au moins 80 % en poids, par rapport à la quantité totale d'amines du constituant b) du système anti-corrosion (I) et sont choisies parmi les amines de formule structurelle (I) selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4.

6. Préparation selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le constituant a) du système anti-corrosion (I) est choisi parmi les acides monocarboxyliques aliphatiques ramifiés ou non-ramifiés, lesquels sont de préférence choisis parmi l'acide caprylique, l'acide éthylhexanoïque, l'acide isononanoïque et l'acide isodécanoïque.

7. Concentré en émulsion huileux hydrophile contenant

i) de 2 à 20 % en poids d'un système anti-corrosion (I), comprenant

a) des acides carboxyliques aliphatiques ayant au moins 6, mais au maximum 14 atomes de carbone et/ou des acides carboxyliques ayant des hétéro-atomes d'oxygène insérés dans la chaîne carbone, qui présentent entre 6 et 26 atomes dans la chaîne d'hétéro-atomes carbone, et/ou des acides phosphoniques aliphatiques ayant au moins 4, mais au maximum 18 atomes de carbone,
b) au moins une amine qui présente au moins une unité d'oxybis(alkylamine) ayant des groupes amino tertiaires, dans laquelle les chaînes alkyle de cette unité sont constituées chacune d'au maximum 4 atomes de carbone, dans lequel le rapport en poids des constituants a) et b) peut varier de 1 : 0,2 à 0,3 : 1

ii) de 2 à 50 % en poids d'un système émulsifiant (II) constitué

c) d'éthoxylates/de propoxylates d'alcools gras ayant de 8 à 18 atomes de carbone dans l'alcool, avec de

2 à 6 unités d'oxyde d'éthylène et de 4 à 8 unités d'oxyde de propylène et
d) d'alcools gras et/ou de propoxylates d'alcools gras ayant de 12 à 24 atomes de carbone dans l'alcool et de 0 à 3 unités d'oxyde de propylène et/ou du résidu de distillation de ces alcools gras, dans lequel le rapport en poids des constituants c) et d) peut varier de 1 : 0,3 à 0,3 : 1, et

iii) de 5 à 50 en % poids d'un constituant huileux (III), et éventuellement d'autres adjuvants et substances actives (IV), dans lequel la somme des éléments I) à IV) équivaut à 60 à 95 % en poids, le pourcentage en poids restant représentant de l'eau.

8. Concentré en émulsion huileux hydrophile selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'**on utilise, en tant que constituant huileux (III), de l'huile minérale paraffinique ou naphténique, de l'éther de dialkyle ayant de 12 à 20 atomes de carbone et/ou des huiles d'esters.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102007004325 **[0004]**
- DE 4444878 **[0005]**
- JP 2005015617 B **[0005]**
- DE 19747895 **[0005]**