



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207675

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 09 D 5/08

- (22) Přihlášeno 18 09 78
(21) (PV 6030-78)
- (32) (31)(33) Právo přednosti od 19 09 77
(11419/77) Švýcarsko
- (40) Zveřejněno 15 09 80
- (45) Vydáno 15 06 84

- (72) Autor vynálezu DIERY HELMUT dr., KELKHEIM/TS., HELWERTH RAINER dr., ESCHBORN, FRÖHLICH HORST dr., EPPSTEIN/TS. a LORKE HORST, LIEDERBACH (NSR)
- (73) Majitel patentu HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Prostředek proti korozi

Vynález se týká prostředků chránících proti korozi, mísitelných s vodou, pro železné kovy a jejich použití pro chladicí kapaliny při vrtání, soustružení a frézování a při válcování, jakož také jako prostředků chránících proti korozi v oběhových chladicích systémech a v chladicí vodě používané při lisování.

Je známo, že soli alkylsulfonamidokarboxylových kyselin s dlouhým řetězcem mají protikorozi působení a používá se jich při procesech opracování kovů. Sloučeniny tohoto typu, které jsou popsány v DE patentovém spisu č. 900 041, jsou obecně používány v důsledku způsobu své přípravy ve směsi s výchozími uhlovodíky a používá se jich hlavně ve formě vodných emulzí, popřípadě za přísady minerálních olejů. V důsledku citlivosti takových emulzí proti cizím solím, vyšší teplotě a napadání bakteriemi byly vyvinuty prostředky pro opracování kovů prosté oleje, které jsou popsány v DE patentovém spise číslo 1 298 672 a v DE zveřejňovacím spise DOS číslo 1 771 548. Tyto ve vodě rozpustné prostředky pro obrábění kovů nemají sice nedostatky emulzí, jsou však obzvláště ve tvrdé vodě jen nedokonale účinné; vylučování vápenatých solí vede k vytváření lepivých zbytků na strojích a k ochuzování roztoku o účinnou látku.

Ke zlepšení protikorozi působení se do kapalin pro opracování kovů často přidává natriumnitrit. Taková přísada se pro závažné akutní jedovaté působení na lidi, jakož také pro nebezpečí vytváření nitroaminů z nitritu a z aminů obsažených v mnohých protikorozi prostředcích, přičemž nitrosaminy byly shledány jako kancerogenní, již více nepřipouští.

Je dále známo, že směsi kyseliny borité a alkanolaminů, do kterých se popřípadě přidávají nenasyčené mastné kyseliny s 18 až 22 atomy uhlíku, poskytují ve vodě rozpustné kapaliny pro soustružení a frézování; nedostatkem těchto kapalin je nedostatečné protikorozi působení a kromě toho ještě pění (viz US patentový spis číslo 2 999 064).

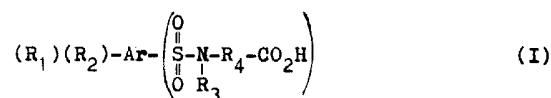
Je dále známo, že piperazinové deriváty, které se připravují kondenzační reakcí aminoalkoholů, kyseliny borité a karboxylových kyselin při vysoké teplotě, jsou použitelné jako prostředky proti korozi, chladicí kapaliny, mazací prostředky a prostředky pro frézování a soustružení (viz DE patentový spis číslo 1 620 447), jejich ochranné působení proti korozi není však větší než známých produktů.

Zlepšení ochranného působení proti korozi zvláště v případech ve vodě rozpustných prostředků pro obrábění kovů má však velký význam, jelikož se tak umožní snížit používané množství, což je kromě jiného žádoucí i z hlediska odpadních vod.

Nyní se zjistilo, že směsi určitých arylsulfonamidokarboxylových nebo alkylsulfonamidokarboxylových kyselin s reakčními produkty kyseliny borité a diethanolaminu mají překvapivě výhodné ochranné působení proti korozi, které je vyšší, než by odpovídalo aditivnímu působení jednotlivých složek.

Předmětem tohoto vynálezu jsou prostředky chránící proti korozi pro železné kovy, které jsou vyznačeny tím, že obsahují směs

50 až 90 % hmotnostních reakčních produktů kyseliny borité a diethanolaminu a
10 až 50 % hmotnostních arylsulfonamidokarboxylových kyselin obecného vzorce I



kde znamená

- R_1 a R_2 atom vodíku, atom fluoru, chloru nebo bromu, alkylovou skupinu nebo alkoxy skupinu vždy s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž suma atomů uhlíku R_1 a R_2 nesmí přesáhnout číslo 7,
Ar benzenový, naftalenový nebo antracenový zbytek,
 R_3 atom vodíku, alkylovou skupinu s až 4 atomy uhlíku, beta-kyanoethylovou skupinu nebo hydroxyalkylovou skupinu s 2 až 4 atomy uhlíku,
 R_4 popřípadě jednou nebo několika methylovými nebo ethylovými skupinami substituovanou alkylenovou skupinou s 4 až 6 atomy uhlíku,
n číslo 1 nebo 2,

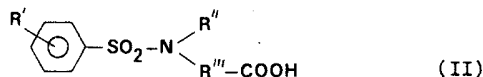
nebo alkylsulfonamidokarboxylových nebo cykloalkylsulfonamidokarboxylových kyselin, které se získají sulfochlorací nasycených alifatických a/nebo cykloalifatických uhlovodíků s 12 až 22 atomy uhlíku a o teplotě varu 200 až 350 °C, následnou reakcí s amoniakem a následnou kondenzací s chloroctovou kyselinou.

Vynález se dále týká způsobu použití shora uvedených prostředků proti korozi ve formě vodných přípravků jako podstatného podílu vodných kapalin pro vrtání, frézování a soustružení a pro lisování a jako přísad bránících korozi v oběhových chladicích systémech a v chladicí vodě používané pro lisování.

Reakční produkty kyseliny borité a diethanolaminu se mohou připravovat o sobě známým způsobem mícháním jednoho molu kyseliny borité nebo poloviny molu kysličníku boritého asi s 1 až 4 moly diethanolaminu. Reakce probíhá již při teplotě místnosti; k urychlení reakce je však účelné používat vyšších teplot, až asi 175 °C. Při reakci dochází v rovnovážné reakci částečně k odštěpování vody za vytváření výšemolekulárních esterů. Při použití produktu ve vodné fázi se poloha rovnováhy v důsledku hydrolýzy částečně posunuje zpět. Při reakci může molový poměr kyseliny borité k diethanolaminu kolísat v hranicích 1:1 až 1:4 bez podstatnějšího nepříznivého důsledku pro působení produktu. S výhodou se však používá nadbytku nad ekvimolárním poměrem 1:1,5 se zřetelem na diethanolamin. Tento nadbytek

diethanolaminu by měl být účelně alespoň tak velký, aby stačil pro neutralizaci sulfonamidokarboxylové kyseliny, druhé složky prostředku proti korozi podle vynálezu.

Arylsulfonamidokarboxylové kyseliny obecného vzorce I a způsob jejich přípravy jsou popsány v DE patentovém spise č. 1 298 672. Pro protikorozní prostředky podle tohoto vynálezu přicházejí v úvahu především arylsulfonamidokarboxylové kyseliny obecného vzorce II,



kde znamená

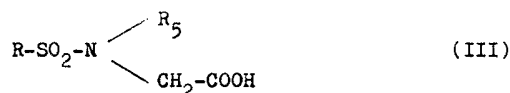
R' atom vodíku, methylovou nebo ethylovou skupinu,

R'' atom vodíku, methylovou skupinu, ethylovou skupinu, beta-kyanoethylovou skupinu nebo hydroxymethylovou skupinu,

R''' alkylenovou skupinu s 4 až 6 atomy uhlíku.

Jakožto výhodné příklady takových arylsulfonamidokarboxylových kyselin se uvádějí ε-[benzensulfonyl-N-methylamino]-n-kapronová kyselina a ε-[toluensulfonyl-N-methylamino]-n-kapronová kyselina.

V případě alkylsulfonamidokarboxylových a cykloalkylsulfonamidokarboxylových kyselin jde v podstatě o sloučeniny obecného vzorce III,



kde znamená

R nasycený alifatický nebo cykloalifatický uhlovodíkový zbytek s 12 až 22 atomy uhlíku a

R₅ atom vodíku nebo zbytek vzorce -CH₂-COOH.

Způsob přípravy těchto alkylsulfonamidokarboxylových nebo cykloalkylsulfonamidokarboxylových kyselin je popsán například v DE patentovém spise číslo 900 041; připravují se sulfochlorací nasycených uhlovodíků s 12 až 22 atomy uhlíku, které sestávají v podstatě z n-parafinů, které však mohou obsahovat také rozvětvené a/nebo cyklické podíly a které mají teplotu varu 200 až 350 °C, následnou reakcí s amoniakem a následnou kondenzací s chloroctovou kyselinou. Tyto produkty obsahují v důsledku nedokonale proběhlé sulfochlorace ještě podíly nezreagovaných parafinů a/nebo chlorparafinů; mají obecné číslo kyselosti asi 40 až 60.

Protikorozní prostředky podle vynálezu se připravují tak, že se složky jednoduše smíchají při teplotě místnosti nebo při mírně zvýšené teplotě až při teplotě 100 °C. Protikorozní prostředky podle vynálezu sestávají obecně převážně z reakčních produktů kyseliny borité a diethanolaminu. Podíl složky B/, arylsulfonamidokarboxylové nebo alkylsulfonamidokarboxylové kyseliny v protikorozním prostředku je obecně 10 až 50 % hmotnostních, s výhodou 10 až 30 % hmotnostních. Tyto údaje se vztahují také v případě použití alkylsulfonamidokarboxylových nebo cykloalkylsulfonamidokarboxylových kyselin na čisté kyseliny; tyto sulfonamidokarboxylové kyseliny doprovázející podíl nezreagovaných uhlovodíků nebo chlorparafinů se po smíšení s reakčními produkty kyseliny borité a diethanolaminu vyloučí dělením fází. K urychlení dělení fází se ponechá účelně usazovat při zvýšené teplotě, s výhodou při teplotě 50 až 70 °C.

Prostředky proti korozi podle vynálezu se ve vodě rozpouštějí na čiré roztoky, popřípadě představují viskózní kapaliny, které se snadno emulgují ve vodě. Protikorozních prostředků

podle vynálezu lze používat obzvláště výhodně jako protikorozičních přísad do vodných chladicích prostředků, zvláště do chladicích kapalin pro vrtání, soustružení a frézování a pro válcování, dále jakožto protikorozičních přísad do oběhových chladicích systémů a do vody používané při lisování.

Pro přípravu vodných chladicích prostředků se protikoroziční prostředky vnášejí do vody v potřebném množství. Používané koncentrace nových protikorozičních prostředků ve vodných prostředcích je obecně 0,5 až 10 % hmotnostních, s výhodou 2 až 5 % hmotnostních. Popřípadě se mohou do vodných chladicích mazacích prostředků přidávat ještě další, pro tento účel známé účinné látky. Nové vodné chladicí prostředky představují nízkopěnicí, čiré, vodné roztoky až kapaliny typu emulze, které se vyznačují obzvláště tím, že mají i ve tvrdé vodě dobré protikoroziční působení a pro vyšší stálost proti látkám způsobujícím tvrdost vody mají dobré konzervační vlastnosti.

Následující příklady praktického provedení vynález objasňují; v příkladech se popisuje způsob přípravy protikorozičního prostředku.

P ř í k l a d 1

315 g (3 moly) diethanolaminu a 61,8 g (1 mol) práškovité kyseliny borité se smíchají při teplotě místnosti a míchají se při teplotě místnosti až do vzniku čiré žluté, viskózní kapaliny, asi po dobu 8 hodin.

Do 160 g takto získaného produktu se přidá 40 g ϵ -[benzensulfonylmethylamino]-n-kapronové kyseliny a míchá se až do vzniku čiré, žluté, viskózní kapaliny, které se může použít jako protikorozičního prostředku do vodných kapalin.

P ř í k l a d 2

315 g (3 moly) diethanolaminu se zahřeje na teplotu 100 °C a vnese se 61,8 g (1 mol) kyseliny borité, po 10 až 20 minutách se získá čirá žlutá kapalina.

Do 160 g této kapaliny se za míchání při teplotě 60 °C přimíchá 40 g ϵ -[benzensulfonylmethylamino]-n-kapronové kyseliny. Získaná čirá, viskózní kapalina se používá jako protikoroziční prostředek.

P ř í k l a d 3

a) 315 g (3 moly) diethanolaminu se zahřeje na teplotu 100 °C a vnese se 61,8 g (1 mol) kyseliny borité, teplota se v průběhu jedné hodiny zvýší na 175 °C a přitom se za použití sestupného chladiče oddestiluje asi 50 ml vody. Získá se čirá žlutá, při teplotě místnosti vysoce viskózní kapalina.

b) 160 g této kapaliny se smíchá při teplotě 60 °C se 40 g ϵ -[benzensulfonylmethylamino]-n-kapronové kyseliny.

c) Do 160 g kapaliny, získané podle odstavce a), se přidá při teplotě 60 °C za míchání 66 g alkylsulfonamidové kyseliny obsahující parafinový olej, připravené způsobem popsaným v DE patentovém spise číslo 900 041, příklad 1, přičemž se však vychází ze směsi uhlovodíků, která obsahuje rozvětvené, nerozvětvené a cyklické parafiny s 12 až 22 atomy uhlíku a má teplotu varu 244 až 332 °C a index lomu n_D^{20} 1,445. Ze získané směsi se oddělí při 60 °C po 90 minutách stání vylučující se olejová fáze (26 g).

d) Do 180 g kapaliny, získané podle odstavce a), se přidá 33 g alkylsulfonamidové kyseliny podle odstavce c) a olejová fáze se oddělí při teplotě 60 °C (13 g).

e) Do 140 g kapaliny, získané podle odstavce a), se přidá při teplotě 60 °C za míchání 60 g ϵ -[benzensulfonylmethylamino]-n-kapronové kyseliny.

f) Do 140 g kapaliny, získané podle odstavce a), se přidá 100 g alkylsulfonamidoctové kyseliny podle odstavce c) a oddělí se olejová fáze (40 g) při teplotě 60 °C.

g) Do 160 g kapaliny, získané způsobem podle odstavce a), se přidá při teplotě 60 °C 66 g alkylsulfonamidoctové kyseliny, připravené způsobem popsaným v DE patentovém spise čísla 900 041, příklad 1, avšak z uhlovodíků sestávajících z nerozvětvených parafinů s 14 až 17 atomy uhlíku, s teplotou varu 237 až 288 °C a s indexem lomu n_D^{20} 1,432. Oddělí se ze směsi při teplotě 60 °C po 90 minutách vyloučená olejová fáze (26 g).

Do vždy 160 g kapaliny, připravené způsobem podle odstavce a), se přidá při teplotě 60 °C za míchání vždy 40 g následujících arylsulfonylamidokarboxylových kyselin uvedených v odstavci h) až n):

- h) ϵ -[benzensulfonyl-N-hydroxymethylamino]-n-kapronová kyselina,
- i) ϵ -[benzensulfonyl-N-beta-kyanosthylamino]-n-kapronová kyselina,
- k) ϵ -[acetylbenzensulfonyl-N-methylamino]-n-kapronová kyselina,
- l) ϵ -[benzensulfonyl-N-ethylamino]-n-kapronová kyselina,
- m) ϵ -[toluensulfonyl-N-methylamino]-n-kapronová kyselina,
- n) ϵ -[benzensulfonylamino]-n-kapronová kyselina.

Takto získaných produktů se používá jako účinných látek při dále popsaných zkouškách koroze, produkty se zkoušejí a porovnávají.

P ř í k l a d 4

a) Do 240 g (4 moly) diethanolaminu se vnese při teplotě 100 °C za míchání 61,8 g (1 mol) kyseliny borité a pak se postupuje způsobem popsaným v příkladu 3, odstavce a). Získá se žlutavá čirá kapalina.

b) Do 160 g takto získaného produktu se při teplotě 60 °C vnese 40 g ϵ -[benzensulfonylmethylamino]-n-kapronové kyseliny za míchání.

c) Do 160 g kapaliny, získané způsobem podle odstavce a), se přidá při teplotě 60 °C za míchání 66 g alkylsulfonamidoctové kyseliny obsahující parafinový olej, připravené způsobem podle DE patentového spisu číslo 900 041, příklad 1, avšak ze směsi uhlovodíků, která obsahuje rozvětvené, nerozvětvené a cyklické parafiny s 12 až 22 atomy uhlíku, o teplotě varu 244 až 332 °C a s indexem lomu n_D^{20} 1,445. Ze získané směsi se oddělí při teplotě 60 °C po 90 minutovém stání vyloučená olejová fáze (26 g).

P ř í k l a d 5

a) Do 210 g (2 moly) diethanolaminu se při teplotě 100 °C za míchání vnese 61,8 g (1 mol) kyseliny borité, načež se postupuje způsobem popsaným v příkladu 3, odstavec a). Získá se čirá žlutá kapalina.

b) Do 160 g kapaliny, připravené způsobem podle odstavce a), se vmíchá při teplotě 60 °C 40 g ϵ -[benzensulfonylmethylamino]-n-kapronové kyseliny.

c) Do 160 g kapaliny, připravené způsobem popsaným v odstavci a), se při teplotě 60 °C za míchání přidá 66 g alkylsulfonamidoctové kyseliny obsahující parafinový olej, připravené způsobem podle DE patentového spisu číslo 900 041, příklad 1, avšak z uhlovdíkové směsi, která obsahuje nerozvětvené, rozvětvené a cyklické parafiny s teplotou tání 244 až 332 °C a s indexem lomu n_D^{20} 1,445. Ze získané směsi se oddělí při teplotě 60 °C po 90 minutovém stání vyloučená olejová fáze (26 g).

Protikoroziční působení produktů připravených způsoby popsanými v příkladech se posuzuje podle DIN 51 360, list 2, a porovnává se. Pro zkoušky se používají vodné přípravky s obsahem účinné látky 1,0 %, 1,5 %, 2,0 % a 3,0 %. Pro srovnání použito těchto produktů.

Srovnávací produkt A:

ϵ -[benzensulfonylmethylamino]-n-kapronová kyselina 35 %, triethanolamin 50 %, voda 15 %. (Na podíl vody brán zřetel při ředění produktu.)

Srovnávací produkt B:

Alkylsulfonamidoctová kyselina podle příkladu 3, odstavec a) ve formě sodné soli.

Srovnávací produkt C:

Piperazinový derivát připravený kondenzací diethanolaminu s kyselinou boritou a olejovou podle DE patentového spisu číslo 1 620 447, příklad 6.

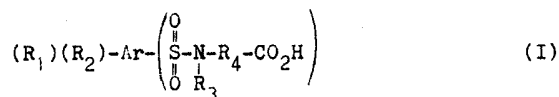
Výsledky zkoušek jsou uvedeny v následující tabulce.

T a b u l k a

Účinná látka	Koroziční stupeň podle DIN 51 360, list 2			
koncentrace	1,0 %	1,5 %	2,0 %	3,0%
srovnávací produkt A	4	2 až 3	1 až 2	0
srovnávací produkt B	4	4	4	3
srovnávací produkt C	4	3 až 4	2	1
podle příkladu 1	4	2	0	0
podle příkladu 2	3 až 4	1 až 2	0	0
podle příkladu 3a (srovnávací)	4	4	3	2
podle příkladu 3b	1 až 2	1	0	0
podle příkladu 3c	3	2 až 3	1	0
podle příkladu 3d	4	2	1	0
podle příkladu 3e	4	1	0	0
podle příkladu 3f	4	1	0	0
podle příkladu 3g	3	2	0	0
podle příkladu 3h	4	2 až 3	0	0
podle příkladu 3i	3	0	0	0
podle příkladu 3k	3	0	0	0
podle příkladu 3l	3	0	0	0
podle příkladu 3m	2	0	0	0
podle příkladu 3n	4	1	0	0
podle příkladu 4a (srovnávací)	4	3	3	2
podle příkladu 4b	3	2	0	0
podle příkladu 4c	2 až 3	2	0	0
podle příkladu 5a (srovnávací)	3 až 4	3	2 až 3	2
podle příkladu 5b	4	1	0	0
podle příkladu 5c	3	2	0	0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek proti korozi, vyznačený tím, že obsahuje směs 50 až 90 % hmotnostních reakčních produktů kyseliny borité a diethanolaminu a 10 až 50 % hmotnostních arylsulfonamidokarboxylových kyselin obecného vzorce I,



kde znamená

R_1 a R_2 atom vodíku, atom fluoru, chloru nebo bromu, alkylovou skupinu nebo alkoxy skupinu, vždy s 1 až 4 atomy uhlíku, přičemž suma atomů uhlíku R_1 a R_2 nesmí přesáhnout číslo 7,

Ar benzenový, naftalenový nebo antracenový zbytek,

R_3 atom vodíku, alkylovou skupinu s až 4 atomy uhlíku, beta-kyanoethylovou skupinu nebo hydroxyalkylovou skupinu s 2 až 4 atomy uhlíku,

R_4 popřípadě jednou nebo několika methylovými nebo ethylovými skupinami substituovaný alkylenový zbytek s 4 až 6 atomy uhlíku,

n číslo 1 nebo 2,

nebo alkylsulfonamidokarboxylových nebo cykloalkylsulfonamidokarboxylových kyselin, které se získají sulfochlorací nasycených alifatických a/nebo cykloalifatických uhlovodíků s 12 až 22 atomy uhlíku a o teplotě varu 200 až 350 °C, následnou reakcí s amoniakem a následnou kondenzací s chloroctovou kyselinou.

2. Prostředek proti korozi podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje směs 50 až 90 % hmotnostních reakčních produktů kyseliny borité a diethanolaminu a 10 až 50 % hmotnostních arylsulfonamidokarboxylových kyselin obecného vzorce II,



kde znamená

R' atom vodíku, methylovou nebo ethylovou skupinu,

R'' atom vodíku, methylovou, ethylovou, beta-kyanethylovou nebo hydroxyethylovou skupinu,

R''' alkylenovou skupinu s 4 až 6 atomy uhlíku.

3. Prostředek proti korozi podle bodů 1 až 2, vyznačený tím, že podíl reakčního produktu kyseliny borité a diethanolaminu je 70 až 90 % hmotnostních.