

(12) **PATENTSKRIFT**Patent- og
Varemærkestyrelsen(51) Int.Cl.: **C 09 D 5/08** **C 09 D 5/08** **C 07 D 277/70** **C 07 D 277/70**(21) Patentansøgning nr: **PA 1989 06503**(22) Indleveringsdag: **1989-12-20**(24) Løbedag: **1989-12-20**(41) Alm. tilgængelig: **1990-06-22**(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2002-10-14**(30) Prioritet: **1988-12-21 GB 8829828** **1989-02-08 GB 8902738**(73) Patenthaver: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Klybeckstr. 141, CH-4057 Basel, Schweiz**(72) Opfinder: **Emyr Phillips, 1 Hill Top View, Tingley, Wakefield, West Yorkshire, Storbritannien**
Adalbert Braig, Zollstrasse 1/1, 7858 Weil-Friedlingen, Tyskland(74) Fuldmægtig: **Budde, Schou & Ostenfeld A/S, Vester Søgade 10, 1601 København V, Danmark**(54) Benævnelse: **Korrosionshæmmende overtrækssammensætning samt aminosalte af en alifatisk mono-, di- tri- eller tetracarboxylsyre**(56) Fremdragne publikationer:
JP A 63301271
EP A 129506

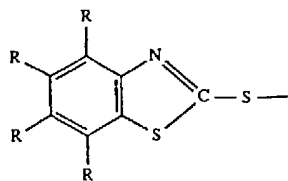
(57) Sammendrag:

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer en korrosionshæmmende overtrækssammensætning, der omfatter

a) en syrefølsom filmdanner og

b) som korrosionsinhibitor en effektiv mængde af et salt af

i) en alifatisk eller cycloalifatisk mono-, di-, tri- eller tetracarboxylsyre, som i sit aliphatiske eller cycloaliphatiske radikal er substitueret med mindst én gruppe med formlen

**I**

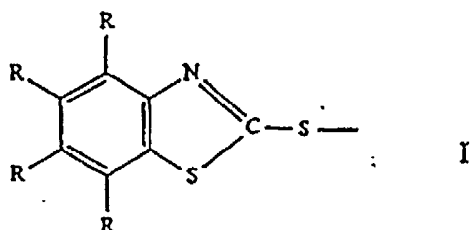
hvor i hvert R uafhængigt af de øvrige betyder hydrogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfonyl, cycloalkyl, phenyl, alkylphenyl, phenylalkyl, halogen, -CN, -NO₂, -COOH, -COO-alkyl, -OH eller en primær, sekundær eller tertiær amino- eller carbamoylgruppe, med ii) n molækvivalenter af en amin med formlen



hvor i X, Y og Z er ens eller forskellige og hver betyder hydrogen, alkyl eventuelt afbrudt af et eller flere oxygenatomer eller alkyl substitueret med hydroxy eller betyder phenyl, phenylalkyl eller alkylphenyl, og n betyder 1, 2, 3 eller 4 afhængigt af antallet af carboxylsyregrupper i carboxylsyren bi).

Opfindelsen angår korrosionshæmmende overtrækssammensætning omfattende

- a) en syrefølsom filmdanner og
- 5 b) som korrosionsinhibitor en effektiv mængde af et salt af
 - i) en alifatisk eller cycloalifatisk mono-, di-, tri- eller tetracarboxylsyre, som er substitueret i den aliphatiske eller cycloaliphatiske rest
 - 10 med mindst én gruppe med formlen



- 15 hvori hvert R uafhængigt af de øvrige betyder hydrogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfonyl, cycloalkyl, phenyl, alkylphenyl, phenylalkyl, halogen, -CN, -NO₂, -COOH, -COOalkyl, -OH eller en primær, sekundær eller tertiær amino- eller carbamoylgruppe,

med

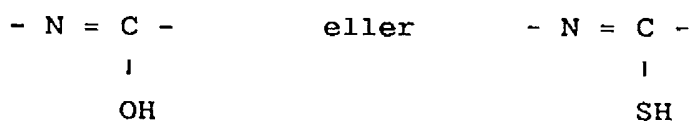
- 20 ii) n molækvivalenter af en amin, hvor n er 1, 2, 3 eller 4 afhængigt af antallet af carboxylgrupper i carboxylsyren b i).

25 Korrosionsbeskyttelse er en af de vigtigste funktioner af organiske overtræksmaterialer til metalsubstrater. I litteraturen findes mange forslag til forbedring af beskyttelsen af overtræk mod korrosion, f.eks. i H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, bind V, Stuttgart 1977, side 46-103.

På den ene side kan overtræksmaterialets spærrefunktion

forbedres for at holde korrosive midler, såsom oxygen, vand og ioner, borte fra metaloverfladen. På den anden side er det muligt at anvende korrosionshæmmende pigmenter, som griber kemisk eller elektrokemisk ind i korrosionsprocessen, f.eks. ved dannelse af uopløselige afsætninger med korrosionsprodukter eller ved passivering (polarisering) af metaloverfladen. Metalchromater og blyforbindelser er blandt de mest effektive korrosionshæmmende pigmenter. Metalchromater er ofte blevet anvendt, især fordi de inhiberer både anodisk og katodisk korrosion. Nu til dags er der visse indvendinger mod anvendelsen af chromater på grund af deres potentielle carcinogene virkning. Tilsvarende er der protester mod anvendelsen af blyforbindelser på grund af deres kroniske toksicitet.

Metalsalte af organiske forbindelser er også ofte foreslået som korrosionsinhibitorer. Således anbefaler f.eks. europæisk patentskrift nr. 3.187 anvendelsen af zink- eller blysalte af hydroxy- eller mercaptoforbindelser af 5-leddede eller 6-leddede heterocycliske forbindelser, der indeholder den karakteristiske gruppe

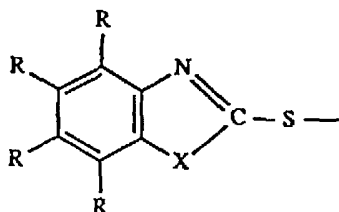


Typiske eksempler på disse er zink- eller blysaltene af 2-mercaptobenzothiazol.

For nylig er der i europæisk patentansøgning nr. 128.862 beskrevet korrosionsinhiberende overtræksmaterialer indeholdende :

- a) en filmdanner og
- b) som korrosionsinhibitor en effektiv mængde af en alifatisk eller cycloalifatisk mono-, di-, tri- eller tetracarboxylsyre, som i sit aliphatiske radikal er sub-

stitueret med mindst én gruppe med formlen



hvor X betyder oxygen, svovl eller NH, og

- 5 hvert R uafhængigt af de øvrige betyder hydrogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfonyl, cycloalkyl, phenyl, alkylphenyl, phenylalkyl, halogen, -CN, -NO₂, -COOH, -COOalkyl, -OH eller en primær, sekundær eller tertiær amino- eller carbamoylgruppe, idet R ikke
 10 betyder -NH₂ i tilfælde af en monocarboxylsyre, hvor X betyder svovl, og desuden baseadditionssalte af disse forbindelser.

- Overtræksmaterialerne ifølge europæisk patentansøgning nr. 128.862 giver udmærket korrosionsbeskyttelse, når filmdanneren, komponent a), ikke indeholder en syrefølsom bestanddel.
 15

- Når overtræksmaterialet ifølge europæisk patentskrift nr. 128.862 imidlertid omfatter en filmdannende bestanddel a), en syrefølsom bestanddel, f.eks. når filmdanneren a) er en epoxyharpiks, en polyurethanharpiks eller den indeholder
 20 et basisk bindemateriale, kan der forekomme uacceptable viskositetsforandringer og/eller koagulation og/eller misfarvning i overtræksmaterialet.

- Fra JP offentliggørelsesskrift nr. 63-301271 kendes visse
 25 vandopløselige overtrækssammensætninger, hvor korrosionsinhibitoren er et C(1-8)-alkylaminsalt af benzothiazol-2-yl-thioravsyre. JP offentliggørelsesskriftet indeholder ingen oplysninger om, at korrosionsinhibitorens virkning er afhængig af den anvendte filmdanners syrefølsomhed.

Det har vist sig, at disse potentielle problemer med visse
filmdannere kan overvindes ved anvendelse af et æminsalt
af den aliphatiske eller cycloaliphatiske mono-, di-,
5 tri- eller tetracarboxylsyre som defineret i europæisk
patentansøgning nr. 128.862.

I overensstemmelse hermed er den korrosionshæmmende
overtrækssammensætning ifølge opfindelsen ejendommelig
ved, at aminen b ii) har formlen



hvor X er usubstitueret C(10-24)-alkyl eller C(2-24)-
alkyl afbrudt af et eller flere oxygenatomer, og Y og Z
er ens eller forskellige og hver for sig betyder hydrogen,
alkyl eventuelt afbrudt af et eller flere oxygenatomer
15 eller alkyl substitueret med hydroxy, eller betyder
phenyl, phenylalkyl eller alkylphenyl.

Som alkyl, alkoxy, alkylthio eller alkylsulfonyl inde-
holder R fortrinsvis 1-12 carbonatomer, især 1-6 carbon-
atomer. Eksempler på disse er methyl, ethyl, propyl,
20 isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl
octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl og de tilsvarende
alkoxy-, alkylthio- og alkylsulfonylradikaler. Som
cycloalkyl indeholder R fortrinsvis 5-8 carbonatomer.
Eksempler på disse er cyclopentyl, cyclohexyl eller
25 cyclooctyl.

Som halogenalkyl indeholder R fortrinsvis 1-4 carbonatomer
og 1-3 fluor-, eller chloratomer. Eksempler på disse er
chlormethyl, fluormethyl, difluormethyl, trifluormethyl
eller 2-chlorethyl.

30 Som alkylphenyl indeholder R fortrinsvis 7-16 carbonatomer

og kan eksempelvis være tolyl, xylyl, 4-isopropylphenyl, 4-tert-butylphenyl, 4-octylphenyl eller 4-decylphenyl. Som phenylalkyl indeholder R fortrinsvis 7-9 carbonatomer og
 5 kan f.eks. være benzyl, 1-phenylethyl, 2-phenylethyl, α,α -dimethylbenzyl eller 3-phenylpropyl.

Som halogen betyder R fortrinsvis fluor, chlor eller brom. Hvis R betyder -COOalkyl, har alkylgruppen fortrinsvis 1-4 carbonatomer.

- 10 Som en aminogruppe eller carbamoylgruppe har R fortrinsvis op til 20 carbonatomer. Eksempler på disse er -NH₂, -NHCH₃, -NHC₁₂H₁₅, -NH-cyclohexyl, -NH-phenyl, -N(CH₃)₂, -N(C₄H₉)₂, -N(CH₃)(benzyl), morpholino, piperidino, -CONH₂, -CONHphenyl, -CONHC₈H₁₇, -CON(C₂H₅)₂,
 15 -CON(CH₂CH₂OH)₂, morpholinocarbonyl og piperidinocarbonyl.

Fortrinsvis betyder en af substituenterne R hydrogen, C(1-4)-alkyl eller C(1-4)-alkoxy, og de øvrige tre R betyder hydrogen. Det foretrækkes især, at alle fire R betyder hydrogen.

- 20 Som alkyl indeholder X, Y og Z fortrinsvis 1-24 carbonatomer, især 6-24 carbonatomer, specielt 8-14 carbonatomer. Eksempler er methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, octyl, nonyl, decyl, dodecyl, decyl, tetradecyl, hexadecyl,
 25 octadecyl, eicosyl og tetraeicosyl. Alkylgrupper X, Y og Z afbrudt af et eller flere oxygenatomer omfatter methoxymethyl, 1-methoxyethyl, 2-ethoxypropyl, 1-methoxybutyl, n-butoxymethyl og 4-isopropoxybutyl. Alkylgrupper X, Y og Z substitueret med hydroxy er f.eks. hydroxymethyl, 1-
 30 hydroxyethyl, 1-hydroxypropyl, 2-propoxypropyl og 1-hydroxybutyl.

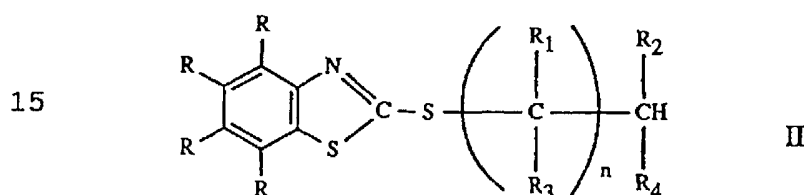
Som phenylalkyl indeholder X, Y og Z fortrinsvis 7-9 carbonatomer og kan f.eks. være benzyl, 1-phenylethyl,

2-phenylethyl, α,α -dimethylbenzyl eller 3-phenylpropyl.

Komponent bi) er fortrinsvis en mono- eller dicarboxylsyre, især en dicarboxylsyre. Substituenten med formelen I er fortrinsvis i β -stilling i forhold til en carboxylgruppe.

Komponent bi) er fortrinsvis en alifatisk mono- eller polycarboxylsyre, der har 2-20 carbonatomer, eller en cycloalifatisk mono- eller polycarboxylsyre, der har 4-12, især 6-8 carbonatomer, og som er substitueret med en gruppe med formelen I. Foruden gruppen med formelen I kan carboxylsyren også have andre substituenten, f.eks. hydroxy, alkoxy, halogen eller aryl.

De foretrukne komponenter bi) er forbindelser med formelen



hvor

R har den ovenfor angivne betydning,

n betyder 0 eller 1, og

20 R_1 , R_2 , R_3 og R_4 uafhængigt af hinanden betyder hydrogen, alkyl, hydroxyalkyl, halogenalkyl, alkoxyalkyl, carboxyalkyl, carboxyl eller phenyl eller phenylalkyl, der er usubstitueret, monosubstitueret eller disubstitueret, eller R_1 og R_2 eller R_1 og R_3 tilsammen betyder ligekædet eller forgrenet alkyl, som kan være substitueret med en eller to carboxylgrupper, eller R_1 og R_2 udgør tilsammen

25 en direkte binding, og mindst en af substituenterne R_1 , R_2 , R_3 og R_4 er en carboxyl- eller carboxyalkylgruppe.

I formelen II er n fortrinsvis 1.

Som alkyl betyder R_1 , R_2 , R_3 og R_4 fortrinsvis C(1-18)-

alkyl, f.eks. methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, octyl, dodecyl eller octadecyl. Som hydroxyalkyl eller halogenalkyl har disse
5 substituenten fortrinsvis 1-4 carbonatomer. Eksempler på disse er hydroxymethyl, 1-hydroxyethyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, 3-hydroxypropyl, chlormethyl, bromethyl eller bromisopropyl. Som alkoxyalkyl har disse substituenter fortrinsvis 2-10 carbonatomer. Eksempler på disse
10 er methoxymethyl, 1-methylethyl, 2-ethoxypropyl, 1-methoxybutyl, n-butoxymethyl eller 4-isopropoxybutyl.

Som carboxyalkyl betyder R_1 , R_2 , R_3 og R_4 fortrinsvis C(2-12)-carboxyalkyl, f.eks. carboxymethyl, 1-carboxyethyl, 2-carboxyethyl, 3-carboxypropyl, 2-carboxy-
15 isopropyl, 1-carboxybutyl, 2-carboxybutyl, 1-, 2- eller 3-carboxyhexyl, 1,2-dicarboxyethyl eller 2,3,4-tricarboxy-1-butyl. Som substitueret eller usubstitueret phenyl eller phenylalkyl kan de samme substituenten f.eks. være 4-chlorphenyl, 3-nitrophenyl, tolyl, xylyl, 3-methoxy-
20 phenyl, 4-isopropylphenyl, 3-carboxyethyl, 4-hydroxyphenyl, 4-brombenzyl, 4-tert-butylbenzyl, 2-phenylethyl eller 3-phenylpropyl, men er fortrinsvis phenyl eller benzyl.

Hvis R_1 og R_2 eller R_1 og R_3 tilsammen betyder alkylen,
25 betyder de fortrinsvis C(3-4)-alkylen, og de danner sammen med de carbonatomer, hvortil de er bundet, en cycloalkanring, fortrinsvis en cyclopentan- eller cyclohexanring, der kan være substitueret med alkylgrupper, fortrinsvis C(1-4)-alkylgrupper, eller med en eller to carboxyl-
30 grupper.

Hvis R_1 og R_2 tilsammen danner en direkte binding, er forbindelserne med formlen II umættede carboxylsyre.

R_1 , R_2 , R_3 og R_4 betyder fortrinsvis hydrogen, C(1-4)-alkyl, carboxyl eller C(2-6)-carboxyalkyl. Det foretræk-

kes især, at R_4 er en carboxylgruppe. Forbindelser med
formlen II, hvori mindst to af substituenterne R_1 , R_2 , R_3
og R_4 er en carboxyl- eller carboxyalkylgruppe, foretræk-
5 kes også.

Følgende er eksempler på komponent bi):

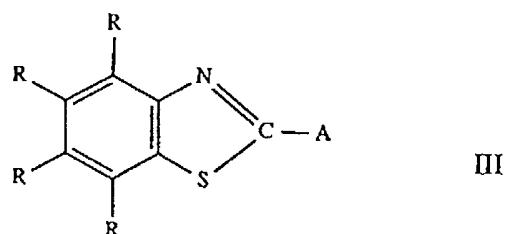
- benzothiazol-2-ylthioeddikesyre,
- 5-carboxybenzothiazol-2-ylthioeddikesyre,
- 3-(benzothiazol-2-ylthio)-propionsyre,
- 10 5-trifluormethylbenzothiazol-2-ylthiopropionsyre,
- 4-(benzothiazol-2-ylthio)-smørsyre,
- 3-(benzothiazol-2-ylthio)-smørsyre,
- 3-(benzothiazol-2-ylthio)-methylsmørsyre,
- benzothiazol-2-ylthiomalonsyre,
- 15 benzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-methylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 6-ethylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 4-isopropylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 7-t-butylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 20 5-n-hexylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-benzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 6-cyclohexylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 7-benzylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 6-methoxybenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 25 6-ethoxybenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 7-ethoxybenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-methoxybenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 4-methylthiobenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 4-fluorbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 30 5-chlorbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 7-brombenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 6-chlorbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 4-phenylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-trifluormethylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 35 5-carboxybenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 6-methylsulfonylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-cyanobenzothiazol-2-ylthioravsyre,

- 6-nitrobenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-cyanobenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 7-hydroxybenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5 6-chlor-4-methylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-chlor-6-n-butylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 4-brom-5-n-hexylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-nitro-6-n-propylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-brom-6-n-propoxybenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 10 6-aminobenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 6-methylaminobenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-dimethylaminobenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 7-phenylaminobenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 6-diphenylaminobenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 15 4-benzylaminobenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 4-morpholinobenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-carbamoylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-methylcarbamoylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5-diethylcarbamoylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 20 6-phenylcarbamoylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 5,6-dimethylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 4,5,6-triethylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 4,5,6,7-tetramethylbenzothiazol-2-ylthioravsyre,
- 1-(benzothiazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarboxylsyre,
- 25 3-(benzothiazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarboxylsyre,
- 3-(6-trifluormethylbenzothiazol-2-ylthio)-propan-1,2-di-
carboxylsyre,
- 3-(6-methoxycarbonylbenzothiazol-2-ylthio)-propan-1,2-di-
carboxylsyre,
- 30 3-(6-aminobenzothiazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarboxyl-
syre,
- 3-(5-ethylaminobenzothiazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarb-
oxylsyre,
- 3-(4-dibutylaminobenzothiazol-2-ylthio)-propan-1,2-di-
35 carboxylsyre,
- 4-(morpholinobenzothiazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarb-
oxylsyre,
- 1-(4-phenylbenzothiazol-2-ylthio)-propan-1,2-dicarb-

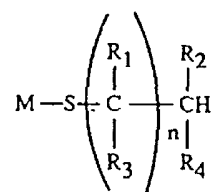
- oxylsyre,
 1-(benzothiazol-2-ylthio)-propan-1,3-dicarboxylsyre,
 1-(6-ethylbenzothiazol-2-ylthio)-propan-1,3-dicarboxyl-
 5 syre,
 2-(benzothiazol-2-ylthio)-propan-1,3-dicarboxylsyre,
 2-(5-carboxybenzothiazol-2-ylthio)-propan-1,3-dicarb-
 oxylsyre,
 3-(benzothiazol-2-ylthio)-3-phenylpropan-1,2-dicarboxyl-
 10 syre,
 3-(benzothiazol-2-ylthio)-3-(4-carboxyphenyl)-propan-
 1,2-dicarboxylsyre,
 3-(benzothiazol-2-ylthio)-3-(2,4-dicarboxyphenyl)-propan-
 1,2-dicarboxylsyre,
 15 3-(benzothiazol-2-ylthio)-3,3-diphenylpropan-1,2-dicarb-
 oxylsyre,
 1-(benzothiazol-2-ylthio)-butan-1,2-dicarboxylsyre,
 1-(4-methoxy-6-hydroxybenzothiazol-2-ylthio)-butan-1,2-
 dicarboxylsyre,
 20 3-(4,5-dimethyl-7-propoxybenzothiazol-2-ylthio)-propan-
 1,2-dicarboxylsyre,
 1-(benzothiazol-2-ylthio)-2-methylpropan-1,2-dicarboxylsyre,
 2-(benzothiazol-2-ylthio)-butan-2,3-dicarboxylsyre,
 1-(benzothiazol-2-ylthio)-butan-2,4-dicarboxylsyre,
 25 4-(benzothiazol-2-ylthio)-butan-1,2,3-tricarboxylsyre,
 4-(benzothiazol-2-ylthio)-butan-1,4-dicarboxylsyre,
 1-(benzothiazol-2-ylthio)-pentan-1,5-dicarboxylsyre,
 3-(benzothiazol-2-ylthio)-hexan-1,2-dicarboxylsyre,
 8-(benzothiazol-2-ylthio)-octan-1,3,5,7-tetracarboxyl-
 30 syre,
 1-(benzothiazol-2-ylthio)-cyclohexan-1,2-dicarboxylsyre,
 4-(benzothiazol-2-ylthio)-cyclohexan-1,2-dicarboxylsyre,
 1-(benzothiazol-2-ylthio)-propan-1,2,3-tricarboxylsyre,
 1-(benzothiazol-2-ylthio)-3-chlorpropan-1,2-dicarboxyl-
 35 syre,
 1-(benzothiazol-2-ylthio)-3-methoxypropan-1,2-dicarboxyl-
 syre,
 1-(benzothiazol-2-ylthio)-3-hydroxypropan-1,2-dicarboxyl-

- syre,
1-(benzothiazol-2-ylthio)-2-phenylravsyre,
1-(benzothiazol-2-ylthio)-2-benzylravsyre,
5 1-(benzothiazol-2-ylthio)-3-methylbutan-1,3-dicarboxyl-
syre,
3-(benzothiazol-2-ylthio)-hexan-3,4-dicarboxylsyre,
2,3-bis-(benzothiazol-2-ylthio)-butan-1,4-dicarboxylsyre
og blandinger heraf.
- 10 Følgende er eksempler på komponent bii):
n-decylamin
n-dodecylamin
iso-dodecylamin
t-dodecylamin
15 n-tridecylamin
iso-tridecylamin
t-tridecylamin
n-tetradecylamin
iso-tetradecylamin
20 t-tetradecylamin
n-octadecylamin
iso-octadecylamin
t-octadecylamin
n-nonadecylamin
25 iso-nonadecylamin
t-nonadecylamin
n-eicosamin
iso-eicosamin
t-eicosamin
30 n-heneicosamin
iso-heneicosamin
t-heneicosamin
n-docosamin
iso-docosamin
35 t-docosamin
n-tridosamin
isotricosamin

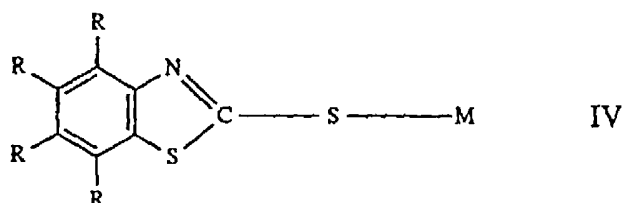
- t-tricosamin
 n-tetracosamin
 iso-tetracosamin
 5 t-tetracosamin
 di-n-dodecylamin
 di-n-eicosylamin
 di-n-tetraeicosylæamin
 methoxymethylamin
 10 methoxyethylamin
 butoxypropylamin
 hexoxybutylamin
 nonyloxypropylamin
 og blandinger deraf.
- 15 Fremstillingen af forbindelserne kan udføres i overensstemmelse med en fremgangsmåde beskrevet i europæisk patentansøgning nr. 129.506 ved omsætning af en forbindelse med formlen



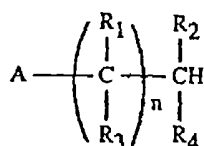
- 20 hvori A er en afgangsgruppe, f.eks. chlor, brom, iod eller p-tosyloxy, med en forbindelse med formlen



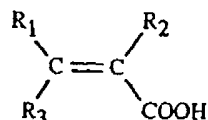
- hvori M betyder hydrogen eller en kation, f.eks. en alkalimetalkation, en jordalkalimetalkation eller en ammoniumkation. Alternativt kan en forbindelse med formlen
- 25



omsættes med en forbindelse med formlen



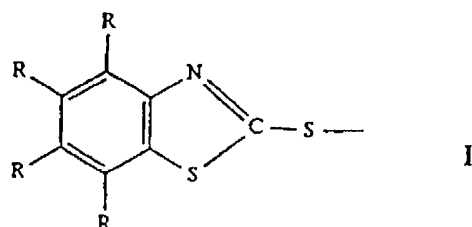
- 5 Forbindelser med formlen II, hvori R_4 betyder carboxyl, kan også fremstilles ved omsætning af VI, hvori M betyder hydrogen, med en α, β -umættet syre med formlen



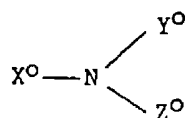
- i overensstemmelse med en fremgangsmåde, der er beskrevet
10 i USA-patentskrift nr. 4.612.378.

Salte kan fremstilles ud fra forbindelserne bi) og bii) ved, at komponenterne opvarmes sammen ved 30-130°C, fortrinsvis ved 50-60°C, eventuelt i et opløsningsmiddel, f.eks. methanol, xylene eller tetrahydrofuran.

- 15 Opfindelsen angår tillige salte af i) en aliphatisk eller cycloaliphatisk mono-, di-, tri- eller tetracarboxylsyre, som er substitueret i den aliphatiske eller cycloaliphatiske rest med mindst én gruppe med formlen



hvor i hvert R uafhængigt af de øvrige betyder hydrogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfonyl, cycloalkyl, phenyl, alkylphenyl, phenylalkyl, halogen, -CN, -NO₂, -COOH, -COOalkyl, -OH eller en primær, sekundær eller tertiær amino- eller carbamoylgruppe, med ii) n molækvivalenter af en amin, hvor n er 1, 2, 3 eller 4 afhængigt af antallet af carboxylgrupper i carboxylsyre- delen i). Saltene ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at aminen ii) har formlen



hvor i X^0 er usubstitueret C(10-24)-alkyl eller C(2-24)-alkyl afbrudt af et eller flere oxygenatomer, og Y^0 og Z^0 hver for sig betyder hydrogen, usubstitueret C(1-24)-alkyl eller C(2-24)-alkyl afbrudt af et eller flere oxygenatomer eller substitueret med hydroxy, eller betyder phenyl eller C(7-9)-phenylalkyl.

Komponent a) kan være enhver ønsket syrefølsom filmdanner, såsom de som bindemidler i overtræksmaterialer kendte. Specielt kan den være en epoxyharpiks, en polyurethanharpiks, en aminoplastharpiks eller en blanding af sådanne harpikser eller en basisk vandig dispersion eller opløsning af en sur harpiks. Den filmdannende komponent a) kan være en opløsning af binderharpiks i et organisk

opløsningsmiddel, den kan være en vandig opløsning eller dispersion eller den kan være et fast pulver. Af særlig industriel vigtighed er overtræksmaterialer med højt faststofindhold ("high solids coatings") indeholdende en begrænset mængde organisk opløsningsmiddel. Egnede epoxyharpikser er de, der har gennemsnitligt mere end én epoxidgruppe pr. molekyle, f.eks. bis-(2,3-epoxypropylcyclohexyl)-ether, 4-epoxyethylcyclohexenoxid eller 2-methyl-4,5-epoxycyclohexylmethylesteren af 2-methyl-4,5-epoxycyclohexancarboxylsyre, diglycidyl- og polyglycidylestere af aliphatiske polyoler, f.eks. 1,4-butandiol eller polyalkylenglycoler, diglycidyl- eller polyglycidylethere af cycloaliphatiske polyoler, f.eks. 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propaner, diglycidyl- og polyglycidylethere af aromatiske polyoler, f.eks. resorcinol, bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)-propan, 1,1,2,2-tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan eller kondensationsprodukter af phenoler med formaldehyd, såsom phenol- eller cresol-novolakker, β -methylglycidylethere af polyoler, glycidylestere af polybasiske carboxylsyre, f.eks. phthal-, terephthal-, tetrahydrophthal- eller hexahydrophthalsyre, N-glycidylderivater eller aminer, amider eller nitrogen-heterocycliske forbindelser, f.eks. N,N-diglycidylanilin, N,N-diglycidyltoluidin eller N,N,N',N'-tetraglycidyl-bis-(4-aminophenyl)-methan, triglycidylisocyanurat, N,N'-diglycidylethylenurinstof, N,N'-diglycidyl-5,5-diethylhydantoin, N,N'-diglycidyl-5-isopropylhydantoin eller N,N'-diglycidyl-5,5-dimethyl-6-isopropyl-5,6-dihydrouracil.

Foretrukne epoxyharpikser er de på aromatiske polyoler baserede, især bisphenoler. Epoxyharpikserne anvendes i forbindelse med et hærdemiddel. Det sidstnævnte kan især være en amino- eller hydroxyforbindelse, en syre eller et syreanhydrid eller en Lewis-syre. Eksempler på disse er polyaminer, polyaminoamider, polysulfidpolymerer, poly-

phenoler, borfluorid og komplekser deraf, polycarboxylsyrer, 1,2-dicarboxylsyreanhydrider eller pyromellitsyredianhydrid.

- 5 Foruden komponenterne a) og b) kan overtræksmaterialerne indeholde yderligere bestanddele, f.eks. pigmenter, farvestoffer, strækkemidler og andre additiver, som er gængse i overtræksmaterialer. Pigmenterne kan være organiske, uorganiske eller metalliske pigmenter, f.eks.
- 10 titandioxid, jernoxid, aluminiumbronze, phthalocyaninblåt osv. Det er også muligt samtidigt at anvende antikorrosionspigmenter, f.eks. pigmenter indeholdende phosphater eller borater, metalpigmenter og metaloxidpigmenter (jf. Farbe und Lack 88 (1982), 183) eller de i europæisk
- 15 offentliggørelsesskrift nr. 54.267 beskrevne pigmenter. Eksempler på strækkemidler, der kan anvendes samtidigt, er talkum, kridt, aluminiumoxid, baryt, glimmer eller siliciumdioxid. Eksempler på yderligere additiver er flydere-
- 20 guleringshjælpemidler, dispergeringsmidler, thixotrope midler, klæbefremmere, antioxidant, lysstabilisatorer eller hærdningskatalysatorer.

- Særlig betydning har tilsætningen af basiske strækkemidler eller pigmenter. I visse bindersystemer, f.eks. i acryl- og alkydharpikser giver disse en synergistisk
- 25 virkning på korrosionsinhiberingen. Eksempler på sådanne basiske strækkemidler eller pigmenter er calciumcarbonat, magnesiumcarbonat, zinkoxid, zinkcarbonat, zinkphosphat, magnesiumoxid, aluminiumoxid, aluminiumphosphat eller blandinger deraf. Eksempler på pigmenter er
- 30 de på aminoanthraquinon baserede.

- Endelig kan korrosionsinhibitoren også påføres på en neutral bærer. Egnede bærere er specielt pulverformige strækkemidler eller pigmenter. Denne teknik er beskrevet mere detaljeret i tysk offentliggørelsesskrift nr.
- 35 3.122.907.

Foruden komponent b) kan overtræksmaterialet også indeholde en anden organisk, metalorganisk eller uorganisk korrosionsinhibitor, f.eks. salte af nitroisophthalsyre, tannin, phosphorsyreestere, tekniske aminer, substituerede benzotriazoler eller substituerede phenoler, såsom de i tysk offentliggørelsesskrift nr. 3.146.265 beskrevne.

Overtræksmaterialerne ifølge opfindelsen anvendes fortrinsvis som primer på metalliske substrater, især på jern, stål, kobber, zink og aluminium. Her kan de tjene som såkaldte konversionsovertræk, idet kemiske reaktioner finder sted ved grænselaget mellem metallet og overtrækket. Påføringen af overtrækkene kan udføres ved gængse metoder, såsom sprøjtning, påstrygning, valseovertrækning, dypning eller elektroafsætning, især katodisk afsætning. Afhængigt af, om filmdanneren er en harpiks, der tørrer fysisk eller kan hærdes ved varme eller bestråling, udføres hærden af overtrækkene ved stuetemperatur, ved ovnbehandling eller ved bestråling.

Korrosionsinhibitorerne kan sættes til overtræksmaterialet under det sidstnævntes fremstilling, f.eks. under fordelingen af pigmentet ved formaling, eller inhibitorerne opløses i forvejen i et opløsningsmiddel, og opløsningen røres i overtræksmaterialet. Inhibitoren anvendes i en mængde på 0,01 til 20 vægt-%, fortrinsvis 0,1 til 5 vægt-%, beregnet på overtræksmaterialets faststofindhold.

De følgende eksempler beskriver overtræksmaterialerne ifølge opfindelsen og deres anvendelse mere detaljeret.

Eksempel 1.

11,9 dele benzothiazol-2-ylthioravsyre, suspenderet i 28,7 dele xylen, behandles med 16,8 dele tert-tridecylamin. Den fremkomne opslæmning opvarmes til 60°C, hvilket giver en bleggul opløsning. Inddampning af denne opløsning giver 39

dele bis-(tert-tridecylammonium)-benzothiazol-2-ylthio-succinat som viskøs gul olie.

Potentiometrisk analyse viser, at saltet indeholder 42,4%
5 benzothiazol-2-ylthioravsyre og 57,6% tert-tridecylamin, et molforhold på 1:2,03.

Eksempel 2.

160,8 dele isononyloxypropylamin sættes til en opløsning af 113,2 dele benzothiazol-2-ylthioravsyre i 100 dele
10 tetrahydrofuran. Inddampning af denne opløsning giver 274 dele bis-(isononyloxypropylammonium)-benzothiazol-2-ylthiosuccinat som brun olie.

Potentiometrisk titrering viser, at saltet indeholder 39,75% benzothiazol-2-ylthioravsyre og 60,25% isononyl-
15 oxypropylamin, et molforhold på 1:2.

Eksempel 3.

104,3 dele tert-eicosylamin og 99 dele benzothiazol-2-ylthioravsyre blandes og opvarmes til 50°C, hvilket giver 203 dele bis-(tert-eicosylammonium)-benzothiazol-2-ylthio-
20 succinat.

Potentiometrisk analyse viser, at saltet indeholder 34,5% benzothiazol-2-ylthioravsyre og 65,5% tert-eicosylamin, et molforhold på 1:2.

Eksempel 4-6.

25 En epoxyprimer i to pakninger fremstilles med følgende sammensætning:

- 16,0 vægtdele "Araldite"®GT 6071 som 75%'s opløsning i en blanding af toluen og n-butanol,
 37,1 vægtdele rødt jernoxid,
 5 20,1 vægtdele findelt talkum.
 16,1 vægtdele propylenglycol-monomethylether,
 6,9 vægtdele isopropanol,
 3,2 vægtdele Solvesso 100 og
 0,6 vægtdele sojalecithin.
- 10 1,88 vægtdele (3%) af et produkt ifølge eksempel 1-3 dispergeres i en separat prøve af epoxydelen på en kuglemølle. Koncentrationen af korrosionsinhibitor ifølge opfindelsen er beregnet på faststofindholdet i hele systemet (herunder polyaminoamidhærderen). Sammensæt-
- 15 ningens faststofindhold er 62,6%, beregnet for 100 g færdig maling inklusive hærder.

Efter dispergeringsproceduren tilsættes 50 vægtdele polyaminoamidhærder (HY 815 som 50%'s opløsning).

- De således opnåede malingers viskositetsegenskaber fremgår
 20 af den nedenstående tabel I.

Tabel I

Eks.	Additiv	% Add.	Begyndelses- viskositet (poise)	Viskositet efter 30 min. (poise)
25	- Kontrol	intet	2,9	3,0
4	Produkt eks.1	3%	3,3	3,2
5	Produkt eks.2	3%	2,2	2,9
6	Produkt eks.3	3%	3,1	3,0

- Som det ses, forårsager inkorporering af en aminsalt-
 30 korrosionsinhibitor ifølge opfindelsen ingen signifikant viskositetsforandring. Når den anvendes i samme tilsætningsniveau, forårsager den frie carboxylsyre, som mod-

svarer aminsaltene i eksemplerne 1-3 en uacceptabel viskositetsforøgelse.

De respektive, således opnåede malinger påføres koldval-
5 sede stålplader (10 x 15 cm) i en tykkelse af tør film på
75 µm. Filmen hærdes i 7 dage ved 20°C. Derpå påføres et
hvidt polyurethantopovertræk og hærdes ved 80°C i 45
minutter.

Den hærdede malingoverflade ridses (7 x 0,05 cm), indtil
10 metallet nås, idet der anvendes et apparatur til ridsning
af bindemidler på kryds og tværs. Et kantbeskyttelses-
middel ("Icosit"®255) påføres kanterne for at beskytte
dem.

Prøverne udsættes nu for et saltsprøjteforsøg som
15 specificeret i ASTM B 117 i 1000 timer. Overtrækkets
tilstand bedømmes efter hver 200 timers påvirkning, især
graden af blæredannelse (som specificeret i DIN 53.209) på
den ridsede og på den malede overflade og desuden af
graden af rust (som specificeret i DIN 53.210) på hele
20 overfladen.

Ved forsøgets slutning fjernes overtrækket, og metallets
korrosion, hvor det er ridset (som specificeret i DIN
53.167), og desuden over resten af overfladen bedømmes. I
hvert tilfælde udføres bedømmelsen på grundlag af en
25 6-trinsskala. Korrosionsbeskyttelsesværdien CP fås som
summen af bedømmelsen af overtrækket og bedømmelsen af
metaloverfladen. Jo højere denne værdi er, desto mere
effektiv er inhibitoren under forsøget.

Resultaterne er anført i tabel II.

Tabel II

Eks.	Additiv	% Additiv	Bedømmelse af overtræk	Bedømmelse af metal	CP
5	- Kontrol	intet	2,6	4,3	6,9
4	Produkt eks.1	1,0	4,0	4,3	8,3
5	Produkt eks.2	1,0	4,0	4,6	8,6
6	Produkt eks.3	1,0	4,0	4,0	8,0

Eksempel 7-9.

- 10 En epoxiestermaling med 50% faststofindhold fremstilles ved anvendelse af følgende sammensætning:

32,90 vægt-% "Duroxyn"®EF900 (60% i xylene), en epoxy-harpiksester leveret af Hoechst A.G.

2,24 vægt-% rødt jernoxid

- 15 4,48 vægt-% findelt talkum

11,22 vægt-% bariumsulfat

1,49 vægt-% aluminiumsilicat

10,46 vægt-% titandioxid

0,29 vægt-% antiskinnemiddel

- 20 0,10 vægt-% koboltnaphthenat (8%)

36,82 vægt-% 4:1-blanding af mineralsk terpentin og aromater.

1,5 g (3% af det totale faststofindhold) af et produkt ifølge eksempel 1-3 dispergeres i separate prøver i den

- 25 således fremstillede maling.

Hver malingsprøve påføres derpå koldvalsede stålplader (10 x 15 cm) i en tør filmtykkelse på 55-60 μ m. Filmen hærdes i 7 dage ved 20°C.

- De respektive plader ridses derpå og underkastes salt-sprøjteforsøgsproceduren (600 timer) som beskrevet i eksempel 4-6. Resultaterne er anført i tabel III.
- 30

Tabel III

Eks.	Additiv	% Additiv	Bedømmelse af overtræk	Bedømmelse af metal	CP
5	- Kontrol	intet	4,2	2,5	6,7
7	Produkt eks.1	3	4,2	4,9	9,1
8	Produkt eks.2	3	4,0	4,6	8,4
9	Produkt eks.3	3	4,4	4,8	9,2

Eksempel 10-12.

- 10 En vandig basisk malingssammensætning med et faststofindhold på 56,15 vægt-% fremstilles med følgende sammensætning:

- 60,03 vægt-% "Bayhydrol"[®]B30 (30% i vand), en vandig alkydharpiks leveret for Bayer AG
- 15 0,14 vægt-% "Servosyn"[®]WEB (8%), et sikkativ (Servo B.B)
- 0,28 vægt-% "Ascinin"[®]R
- 21,13 vægt-% "Bayferrox"[®]130M, et rødt jernoxid (Bayer AG)
- 5,15 vægt-% "Heladol"[®]10 (calciumcarbonat)
- 20 10,6 vægt-% findelt talkum
- 0,2 vægt-% "Aerosil"[®]300 (et thixotrop middel fra Degussa)
- 1,06 vægt-% ZnO
- 0,9 vægt-% butylglycol
- 25 0,05 vægt-% alimiumoctoat
- 0,46 vægt-% vand.
- 0,56 vægt-% (1 vægt-% af faststofindholdet) af et produkt ifølge eksempel 1-3 dispergeres i separate prøver i malingssammensætningen.
- 30 Hver malingsprøve påføres koldvalsede stålplader i en lagtykkelse på 55-60 μ m og tørres i 72 timer ved 20°C. De malede plader anbringes derpå i et tæt lukket kammer og

udsættes i 700 timer for fortættet fugtighed ved 40°C/100% relativ fugtighed. Resultaterne er sammenfattet i den følgende tabel IV:

5 Tabel IV

Eks.	Additiv	% Additiv	Bedømmelse af overtræk	Bedømmelse af metal	CP
-	Kontrol	intet	5,4	1,7	7,1
10	Produkt eks.1	1	5,8	5,0	10,8
10	11 Produkt eks.2	1	6,0	5,0	11,0
12	Produkt eks.3	1	5,4	4,9	10,3

Eksempel 13-15.

En polyurethanprimer i to pakninger fremstilles med følgende sammensætning:

15	57,9	vægt-% "Macrynal"®5M 510n (en acrylharpiks indeholdende hydroxylgrupper, Hoechst AG)
	0,3	vægt-% "Aerosil"®R972 (silicium-antiudfældningsmiddel)
	26,3	vægt-% titandioxid RN59
20	8,5	vægt-% butylglycolacetat
	0,07	vægt-% zinkoctoat
	4,03	vægt-% "Solvesso"®100 (blanding af aromatiske opløsningsmidler fra Esso A.G.)
	2,1	vægt-% methylisobutylketon
25	0,2	vægt-% BYK 344 (glansforbedringsmiddel, Byk-Mallinckrodt)
	0,6	vægt-% BYK O (et antiskummiddel).

De ovennævnte bestanddele dispergeres på en kuglemølle, og derpå tilsættes 23,3 g "Desmodur"®N75. De således fremkomne malingers viskositetsegenskaber er anført i tabel V.

Tabel V

5	Eks.	Additiv	% Add.	Begyndelses-	Viskositet
				viskositet (poise)	efter 20 min. (poise)
	-	Kontrol	intet	4,1	4,6
	13	Produkt eks.1	2%	5,2	5,9
	14	Produkt eks.2	2%	4,8	5,2
	15	Produkt eks.3	2%	5,1	5,5

- 10 Som det fremgår, opnås der ingen væsentlig viskositetsforøgelse med aminsalte ifølge opfindelsen i modsætning til de tilsvarende frie carboxylsyrer, der forårsager en hurtig forøgelse i viskositet.

- 15 Efter fortynding til sprøjteviskositet påføres de respektive malinger koldvalsede stålplader og bages i 45 minutter ved 80°C og overbages derpå i 60 minutter ved 130°C for at sikre nogen gulning. Resultaterne er sammenfattet i tabel VI.

Tabel VI

20	Eks.	Additiv	Gulhedsindeks efter	
			80°C/45 min.	80°C/45 min. + 130°C/60 min.
	-	Kontrol	3,3	3,4
	13	Produkt iflg. eks.1	4,2	5,5
25	14	Produkt iflg. eks.2	4,0	4,8
	15	Produkt iflg. eks.3	4,1	5,6

Langt mere alvorlig gulning bemærkes, når aminsaltene ifølge opfindelsen erstattes med de tilsvarende carb-oxylsyrer.

Eksempel 16.

- 60 dele eicosylamin sættes til en opløsning af 28,3 dele benzothiazol-2-ylthioravsyre i 100 dele tetrahydrofuran.
- 5 Inddampning af denne opløsning giver 86,9 dele bis-(eicosylammonium)-benzothiazol-2-ylthiosuccinat som brun olie med følgende analyse: C 69,6, H 10,87, N 5,06%.

Eksempel 17.

- En vandig basisk malingssammensætning fremstilles som beskrevet i eksempel 10-12.

De malede plader anbringes i et tæt lukket kammer og udsættes i 800 timer for fortættet fugtighed ved 40°C og 100% relativ fugtighed.

Resultaterne er sammenfattet i tabellen VII.

15 Tabel VII

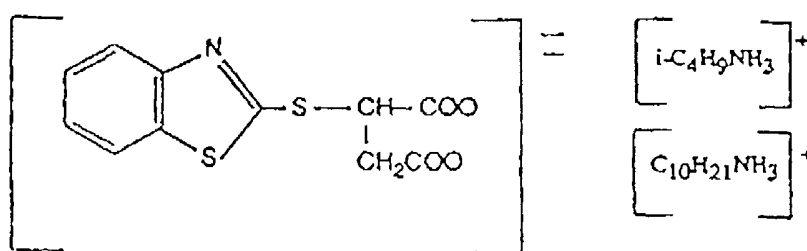
Eks.	Additiv	% Additiv	Bedømmelse af overtræk	Bedømmelse af metal	CP
-	Kontrol	intet	5,4	1,9	7,1
17	Produkt eks.16	2	5,9	1,7	7,6

20 Forsøg A

- Under anvendelse af den almene fremgangsmåde beskrevet i eksempel 7 i JP offentliggørelsesskrift nr. 63-301271 omsættes benzothiazol-2-yl-thioravsyre og to mol-ækvivalenter isobutylamin til dannelselse af bis(isobutylammonium)-benzothiazol-2-yl-thiosuccinat.

Forsøg B

Under anvendelse af den ovenfor i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde omsættes benzothiazol-2-yl-thioravsyre og to
 5 molækvivalenter af en blanding af isobutylamin og decylamin (molforhold 1:1) til dannelse af aminsaltet med formlen



Under anvendelse af den ovenfor i eksempel 4-6 beskrevne
 10 fremgangsmåde overtrækkes koldvalsede stålplader (Q-panel S) med en epoxy/polyamid-primer til opnåelse af en tørfilmtykkelse på 0,0508 mm, hvorpå der påføres et hvidt polyurethanyderlag til en tørfilmtykkelse på 0,0584 mm.

De overtrukne plader underkastes derefter 96 timers
 15 fugtighedstesten ifølge ASTM D 4585-87. Resultaterne er anført i nedenstående tabel.

Tabel VIII

			Katodisk delaminering (mm)	Udseende af ikke-ridset område/metal- overflade
5	Additiv fra forsøg	Vægt-%*		
	Intet	-	>50	helt rustet, kraftig over- fladerust
10	A	1	>50	kraftig over- fladerust
	A	2	19-20	få rustpletter
	A	3	12	uændret
	B	1	20-30	få rustpletter
15	B	2	8	uændret
	B	3	6-7	uændret

* baseret på samlet faststofindhold

De overtrukne plader underkastes også saltsprøjteforsøget ifølge ASTM B 117 i 240 timer. Resultaterne er anført i
20 nedenstående tabel.

Tabel IX

5	Additiv fra forsøg	Vægt-%*	Katodisk delaminering	Synlig korro- sion langs ridse
			(mm)	(mm)
	Intet	-	33	2-4
	A	1	29	3-6
	A	2	25	2-4
10	A	3	19	2-4
	B	1	27	0-3
	B	2	22	0-3
	B	3	18	0-3

* baseret på samlet faststofindhold

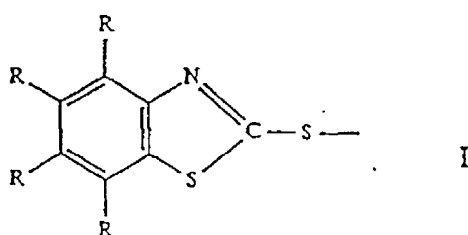
- 15 I fugtighedstesten udviser den ifølge forsøg B fremstillede forbindelse langt bedre virkning end forbindelsen fremstillet i forsøg A i alle forsøgskoncentrationerne, men forbindelsen ifølge forsøg A udviser stigende effektivitet med stigende koncentration af aminsaltet.
- 20 I saltsprøjteforsøget er forskellen mellem de to forbindelser mindre udtalt, selv om forbindelsen fremstillet ifølge forsøg B hele tiden bevirker en noget lavere delaminering fra ridsen og mindre synlig korrosion langs ridselinien end forbindelsen fremstillet ifølge forsøg A.
- 25 Det skal bemærkes, at som følge af den højere molekylvægt af forbindelsen, som indgår i overtrækssammensætningen ifølge opfindelsen, end forbindelsen, som indgår i det kendte overtræk, er den faktiske koncentration af benzothiazol-2-yl-thiodelen (det aktive princip) i sammensætningen ifølge opfindelsen mindre end i den kendte sammensætning, hvilket forstærker den større effektivitet af sammensætningen ifølge opfindelsen i forhold til den
- 30

kendte sammensætning.

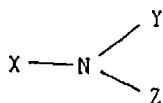
Der er kun foretaget forsøg med sammensætninger baseret på korrosionsinhibitorer afledt af benzothiazol-2-yl-thiorav-
5 syre. Det fremgår imidlertid af EP 129.506, f.eks. tabel I og tabel II, at forskellige kernesubstituerede derivater af benzothiazol-2-yl-thioravsyre og beslægtede forbindelser med modificerede sidekæder virker lige så godt som korrosionsinhibitorer. For en fagmand er der derfor ingen
10 grund til at antage, at de analoge salte, som indgår i overtrækssammensætningen ifølge opfindelsen, giver tilsvarende resultater.

P A T E N T K R A V

1. Korrosionshæmmende overtrækssammensætning omfattende
- 5 a) en syrefølsom filmdanner og
- b) som korrosionsinhibitor en effektiv mængde af et salt af
- i) en alifatisk eller cycloalifatisk mono-, di-, tri- eller tetracarboxylsyre, som er substitueret i den aliphatiske eller cycloaliphatiske rest
- 10 med mindst én gruppe med formlen



- hvor i hvert R uafhængigt af de øvrige betyder hydrogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfonyl, cycloalkyl, phenyl, alkylphenyl, phenylalkyl, halogen, -CN, -NO₂, -COOH, -COOalkyl, -OH eller en primær, sekundær eller tertiær amino- eller carbamoylgruppe,
- 15 med
- 20 ii) n molækvivalenter af en amin, hvor n er 1, 2, 3 eller 4 afhængigt af antallet af carboxylgrupper i carboxylsyren b i), kendetegnet ved, at aminen b ii) har formlen



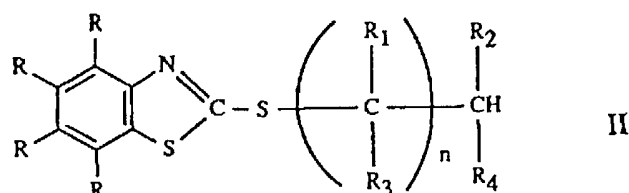
- 25 hvori X er usubstitueret C(10-24)-alkyl eller

5 C(2-24)-alkyl afbrudt af et eller flere oxygen-
 atomer, og Y og Z er ens eller forskellige og
 hver for sig betyder hydrogen, alkyl eventuelt
 afbrudt af et eller flere oxygenatomer eller
 alkyl substitueret med hydroxy, eller betyder
 phenyl, phenylalkyl eller alkylphenyl.

2. Sammensætning ifølge krav 1, kendetegnet ved, at
 en af substituenterne R er hydrogen, C(1-4)-alkyl eller
 10 C(1-4)-alkoxy, og de tre andre substituent R er
 hydrogen.

3. Sammensætning ifølge krav 2, kendetegnet ved, at
 alle fire substituent R er hydrogen.

4. Sammensætning ifølge krav 1, kendetegnet ved, at
 15 komponent b i) er en forbindelse med formlen II



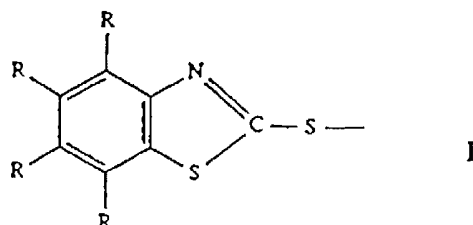
hvor R har den i krav 1 angivne betydning, n er nul eller
 ét, og R₁, R₂, R₃ og R₄ uafhængigt af hinanden betyder
 hydrogen, alkyl, hydroxyalkyl, halogenalkyl, alkoxyalkyl,
 20 carboxyalkyl, carboxyl eller phenyl eller phenylalkyl, der
 er usubstitueret, monosubstitueret eller disubstitueret,
 eller R₁ og R₂ eller R₁ og R₃ tilsammen betyder ligekædet
 eller forgrenet alkylen, som kan være substitueret med 1
 eller 2 carboxylgrupper, eller R₁ og R₂ tilsammen betyder
 25 en direkte binding, og mindst én af substituenterne R₁,
 R₂, R₃ og R₄ er en carboxyl- eller carboxyalkylgruppe.

5. Sammensætning ifølge krav 4, kendetegnet ved, at n er 1.

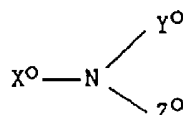
6. Sammensætning ifølge krav 4, kendetegnet ved, at R₄ er en carboxylgruppe.

7. Salte af i) en alifatisk eller cycloalifatisk mono-, di-, tri- eller tetracarboxylsyre, som er substitueret i den aliphatiske eller cycloaliphatiske rest med mindst én gruppe med formlen

10



hvor i hvert R uafhængigt af de øvrige betyder hydrogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfonyl, cycloalkyl, phenyl, alkylphenyl, phenylalkyl, halogen, -CN, -NO₂, -COOH, -COOalkyl, -OH eller en primær, sekundær eller tertiær amino- eller carbamoylgruppe, med ii) n molækvivalenter af en amin, hvor n er 1, 2, 3 eller 4 afhængigt af antallet af carboxylgrupper i carboxylsyredelen i), kendetegnet ved, at aminen ii) har formlen



20 hvor i X⁰ er usubstitueret C(10-24)-alkyl eller C(2-24)-alkyl afbrudt af et eller flere oxygenatomer, og Y⁰ og Z⁰ hver for sig betyder hydrogen, usubstitueret C(1-24)-alkyl eller C(2-24)-alkyl afbrudt af et eller flere oxygenatomer eller substitueret med hydroxy, eller betyder phenyl eller

C(7-9)-phenylalkyl.

8. Salte ifølge krav 7, kendetegnet ved, at en af substituenterne R er hydrogen, C(1-4)-alkyl eller C(1-4)-alkoxy, og de øvrige substituent R er hydrogen.
9. Salte ifølge krav 8, kendetegnet ved, at alle fire substituent R er hydrogen.
10. Salte ifølge krav 7, kendetegnet ved, at x^0 er C(10-18)-alkyl, og y^0 og z^0 er hydrogen eller C(1-18)-alkyl.
11. Bis(tert.-tridecylammonium)-benzothiazol-2-yl-thiosuccinat ifølge krav 7.
12. Bis(isononyloxypropylammonium)-benzothiazol-2-yl-thiosuccinat ifølge krav 7.