

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 151 185

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³
(11)	151 185	(44)	08.10.81
(21)	AP C 23 F / 220 947	(22)	08.05.80
(31)	37418	(32)	09.05.79
		(33)	US

(71) siehe (72)

(72) Conner sen., Alvin J., US

(73) siehe (72)

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Nicht auf Erdöl basierende Metallkorrosionsschutz-
zusammensetzung

(57) Es wird ein nicht auf Erdöl basierendes Korrosionsschutzmittel zur Verfügung gestellt. Bei dem Schutzmittel handelt es sich um eine Lösung von Verbindungen, die in bestimmten Anteilen zur Bildung einer nicht auf Erdöl basierenden Beschichtung zur Verhinderung oder Inhibition der Oxydation von Metallen miteinander vermischt werden. Die Lösung wird aus aliphatischen, einbasischen Säuren, aromatischen Säuren, einem Schmiermittel, Aminen und Wasser hergestellt. Eine Beschichtung mit der Lösung hemmt die Oxydation von Metallflächen, bietet Fettigkeit und braucht vor dem Anstreichen nicht von den Metallflächen entfernt zu werden. Es wird außerdem ein nicht auf Erdöl basierendes Korrosionsschutzmittel ohne das Schmiermittel zur Verfügung gestellt.

13026 55

Korrosionsverhindernde Zusammensetzung

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die die Korrosion oder Oxydation von Metallflächen verhindern. Genauer gesagt betrifft die Erfindung ein nicht auf Erdöl basierendes Metallkorrosionsinhibitionsmittel.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Die Metallindustrie und vor allem die Stahlindustrie werden mit dem Problem der Korrosion, z. B. dem Rosten von Metallzeugnissen, und da besonders von Blechen, konfrontiert. Durch die verbesserten Verfahren zur Erzeugung hochwertigerer Stahlbleche für den Einsatz für Kraftfahrzeuge, Haushaltgeräte und für verwandte Industriezweige ist das Rosten während des Herstellungsprozesses, der Lagerung und dem Versand zu einem schwerwiegenden Problem geworden.

Zur Verhütung dieser Schwierigkeiten wurden und werden die verschiedensten Mittel eingesetzt. Inhibierte, auf Erdöl basierende Öle werden umfassend als Anstriche für den Korrosionsschutz bei verschiedenen Stählen verwendet. Diese Art des Schutzes verliert jedoch wegen der Kosten, der Gefahrenquellen bei der Verwendung der auf Erdöl basierenden Anstriche, der schwierigen Entfernung der Anstriche und der Schwierigkeiten, das Öl nach seiner Entfernung vom Stahl vernichten zu müssen, immer mehr an praktischer Bedeutung. Außerdem entsteht häufig ein sogenanntes Verschmieren durch die Polymerisation und Oxydation der auf Erdöl basierenden Inhibitorzusammensetzungen. Da die Oberfläche von Stahl mikroskopisch porös ist, wird so viel Öl in der Oberfläche absorbiert, daß dieses Verschmieren selbst nach der Entfernung des auf Erdöl basierenden Inhi-

bitors noch verursacht wird. Trotz dieser Schwierigkeiten werden diese Ölanstriche weiter aufgebracht, da sie den verlangten Korrosionsschutz bieten und auch zur Schaffung einer Schmierung dienen.

Ziel der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein nicht auf Erdöl basierendes Metallkorrosionsschutzmittel zur Verfügung zu stellen, das Schutz gegen Oxydation und Fettigkeit bietet, wodurch es den auf Erdöl basierenden Schutzmitteln bei der Aufbringung auf Metalloberflächen gleichwertig oder besser als diese ist, aber nicht die unerwünschten Eigenschaften derartiger Schutzmittel besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Erfindungsgemäß wird eine Metallkorrosionsschutzzusammensetzung zur Verfügung gestellt, die eine auf Wasser basierende Lösung folgender Stoffe ist:

- (1) einer aliphatischen, einbasischen C_8-C_{20} -Säure;
- (2) eines Schmiermittels;
- (3) eines Aminoalkylalkanolamins;
- (4) einer aromatischen Mono- oder Polycarbonsäure; und
- (5) eines Amins, das ein wasserlösliches Salz mit den Säuren bildet.

Die Zusammensetzung kann auf die Metalle durch Aufspritzen oder Walzen aufgebracht werden.

Als eine andere Ausführungsform wird eine Metallkorrosionsschutzzusammensetzung zur Verfügung gestellt, bei der es sich um eine auf Wasser basierende Lösung der aliphatischen einbasischen Säure, der aromatischen Säure und von Aminen handelt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird im allgemeinen in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung hergestellt, die etwa 25 bis etwa 65 Masse% nichtwäßrige Bestandteile enthält. Für die Aufbringung auf Metallflächen wird dieses Konzentrat im allgemeinen mit der etwa fünffachen Wassermenge verdünnt, d. h. 5 Teile Wasser auf 1 Teil Konzentrat. Die Zusammensetzung bietet einen Schutz gegen Oxydation bei Aluminium, verzinktem oder feuerverzinktem Stahl, aluminisiertem Stahl, feuerverzinktem Stahl, nicht-rostendem Stahl, Elektro Stahl mit hohem Kohlenstoffanteil, kaltgewalztem Kohlenstoffstahl und dergleichen.

Die erfindungsgemäße, nicht auf Erdöl basierende Korrosionsschutzzusammensetzung, einschließlich einer bevorzugten Zusammensetzung, die eine geringfügige Menge eines Öls auf Erdölbasis enthält, ist vermutlich eine wäßrige Lösung eines Reaktionsgemischs der verschiedenen Bestandteile. Der genaue Bildungsmechanismus der Lösung ist allerdings unbekannt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen, nicht auf Erdöl basierenden Zusammensetzung werden aliphatische, einbasische Säuren mit relativ hohem Molekulargewicht verwendet. Aliphatische Säuren mit etwa 8 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen haben sich für die Herstellung der Zusammensetzung als brauchbar erwiesen. Diese Säuren umfassen Fettsäuren, sowohl gesättigte als auch ungesättigte, wie n-Caprylsäure, Palmitinsäure, Stearin-

säure, Oleinsäure und Linolsäure, sowie Harzsäuren wie Abietinsäure und damit isomere Säuren. Diese Säuren können alleine oder in Kombination verwendet werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Gemisch von Tallölfettsäuren und Terpentinharz wegen der Verfügbarkeit und Kosten und der Eigenschaften der gewonnenen Korrosionsschutzzusammensetzung in der Zusammensetzung als die aliphatische Säurekomponente mit hohem Molekulargewicht verwendet. Solche Gemische werden als Nebenprodukt in der Papierindustrie von Tallöl gewonnen, das gewöhnlich aus der Schwarzlauge von Kiefernholz zurückgewonnen wird. Olein- und Linolsäure sind die Hauptbestandteile der Tallölfettsäuren, wobei Säuren wie Palmitinsäure, Isostearinsäure und Stearinsäure in verhältnismäßig kleinen Mengen vorhanden sind. In einem für die Erfindung nützlichen typischen Gemisch von Tallölfettsäuren und Terpentinharz bilden Oleinsäure und Linolsäure etwa 45 Masse% bzw. 35 Masse% der Fettsäuren. Das Terpentinharz ist vorwiegend in isomeren Formen von Abietinsäure vorhanden. Das Terpentinharz kann in einer Menge von etwa 5 bis 40 Masse%, vorzugsweise von 10 bis 40 Masse% in dem Tallölfettsäure/Terpentinharzgemisch enthalten sein. Gemische mit weniger als 5 Masse% Terpentinharz können nicht verwendet werden, da sich Probleme hinsichtlich der Viskosität ergeben. Höhere Terpentinharzmengen verringern möglicherweise die Viskosität der Korrosionsschutzzusammensetzung. Gemische, die mehr als etwa 40 % Terpentinharz enthalten sind unwirtschaftlich.

Andere Gemische aliphatischer Säuren wie Talg, deren Hauptbestandteile Olein-, Palmitin-, Stearin-, Myristin- und Linolsäure sind, können gleichfalls zur Herstellung der erfindungsgemäßen nicht auf Erdöl basierenden Korrosionsschutzzusammensetzungen herangezogen werden. Die hochmolekulare, aliphati-

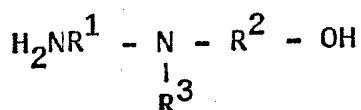
sche, einbasische Säurekomponente der Korrosionsschutzzusammensetzung wird in einer Menge von etwa 5 bis 20 Masseteilen in bezug auf etwa 100 Masseteile konzentrierter Lösung verwendet.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält im allgemeinen eine geringfügige Menge eines Schmiermittels, das entweder ein Erdöl- oder ein Nicht-Erdölprodukt sein kann. Man geht davon aus, daß alle zur Zeit in den auf Erdöl basierenden Korrosionsschutzzusammensetzungen für Stahl verwendeten Öle auf Erdölbasis für die vorliegende Zusammensetzung geeignet sind. Gute Ergebnisse wurden mit einem Öl auf Erdölbasis mit einer Viskosität von 100 SSU erzielt. Anstelle von Öl auf Erdölbasis können Ester wie Butylstearat, Dioctylstearat, Butylbenzoat oder alle leichten Alkylester mit Siedetemperaturen über 350 °F als Schmiermittel herangezogen werden. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Öl auf Erdölbasis als Schmiermittel verwendet. Zur Erzielung einer haltbaren wäßrigen Lösung der Zusammensetzung ist die Menge der hochmolekularen Säure begrenzt. Das Schmiermittel wird vorwiegend in einer Menge verwendet, die etwa 10 bis 20 % der aliphatischen Säure ausmacht, d. h. 0,5 bis 4 Masseteile je 100 Masseteile konzentrierte Lösung. Über 20 % betragende Mengen werden in der Zusammensetzung nicht vollständig solubilisiert.

In Anwendungsfällen, in denen hinsichtlich der Schmierung keine hohen Anforderungen gestellt werden, kann das Schmiermittel in der Metallkorrosionsschutzzusammensetzung fehlen. Derartige Zusammensetzungen liefern Anstriche, die einen guten Korrosionsschutz bieten und eine beispielsweise dem Seifenwasser ähnliche Fettigkeit haben. Man nimmt an, daß sich diese Fettigkeit aus den Aminseifen oder -salzen der in den

Zusammensetzungen verwendeten aliphatischen oder aromatischen Säuren ergibt.

Das Aminoalkylalkanolamin der erfindungsgemäßen Metallkorrosionsschutzzusammensetzungen hat folgende allgemeine Strukturformel:



worin R^1 und R^2 unabhängig Alkyliden mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind und R^3 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist. Eines oder mehrere dieser Aminoalkylalkanolamine kann in der erfindungsgemäßen, nicht auf Erdöl basierenden Zusammensetzung verwendet werden. Gegenwärtig wird Aminoäthyläthanolamin wegen seines Preises und der damit erzielbaren guten Ergebnisse bevorzugt. Der spezielle Einsatz des Aminoalkylalkanolamins scheint zur Gewinnung einer haltbaren, schmiermittelhaltigen Zusammensetzung, die vollkommen klar ist, keine Schichten bildet oder sich absetzt und die bis zum Fünffachen ihrer Masse mit Wasser verdünnt werden kann, wichtig zu sein. Die Menge des normalerweise verwendeten Aminoalkylalkanolamins beträgt 0,5 bis 4 Masseteile auf 100 Masseteile konzentrierte Lösung. Größere Mengen sind für die Haltbarkeit nicht erforderlich und vom Kostenstandpunkt nicht vertretbar.

Wenn in der Metallkorrosionsschutzzusammensetzung auf ein Schmiermittel verzichtet wird, scheint die spezielle Verwendung des Aminoalkylalkanolamins zur Erzielung von klaren haltbaren Lösungen, die gute Korrosionsschutzanstriche ergeben, nicht erforderlich zu sein.

Die erfindungsgemäße Metallkorrosionsschutzzusammensetzung enthält als Korrosionsinhibitions-mittel ein wasserlösliches Amins-
salz einer aromatischen Säure. Als aromatische Säure kann eine aromatische Monocarbonsäure wie Benzoesäure, oder eine aromatische Polycarbonsäure wie Phthal-, Isophthal-, Terephthal- oder Trimellitsäure verwendet werden. Es können auch Gemische der aromatischen Säuren in Frage kommen. Wenn es auch nicht bewiesen ist, so wird doch angenommen, daß die aromatischen Säuren auch andere funktionelle Gruppen wie Hydroxy- und niedere Alkylgruppen enthalten können, die die Bildung des wasserlöslichen Salzes nicht inhibieren. Gute Korrosionsschutzwirkungen wurden bei der Anwendung von etwa 10 bis 35 Teilen und besonders von 24 bis 35 Teilen aromatischer Säure je 100 Masseteile konzentrierte Lösung erzielt.

Tatsächlich kann jedes primäre, sekundäre, tertiäre oder zyklische Amin, welches das wasserlösliche Salz mit der aromatischen Säure bildet, für die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Verleihung von Korrosionsschutzeigenschaften verwendet werden. Besonders gute Ergebnisse wurden beim Einsatz von (niederen C_2-C_4)-Alkanolaminen und besonders von Monoäthanolamin und Diäthanolamin erzielt. Andere geeignete Amine sind Triäthanol, Diisopropylamin, Cyclohexylamin und Morpholin. Die Amine können alleine oder in Kombination verwendet werden. Die in der erfindungsgemäßen Metallkorrosionsschutzzusammensetzung verwendeten Amine dienen auch zur Neutralisierung der aliphatischen Säure und scheinen die Solubilisierung der Schmiermittelkomponente zu unterstützen. Die Gesamtmenge der in der Zusammensetzung verwendeten Amine, einschließlich der Menge von Aminoalkylalkanolamin, ist daher im allgemeinen geringfügig größer als die zum Neutralisieren, d. h. zur Salzbildung mit den aliphatischen und aromatischen Säuren, erforderliche Menge. Je nach den Anteilen der verwendeten aliphatischen und aromatischen Säuren wird diese Menge der Aminkom-

ponente normalerweise im Bereich von 5 bis 25 Masseteilen je 100 Masseteile konzentrierte Lösung liegen. Bei bevorzugten Ausführungsbeispielen liegt die Menge im Bereich von 15 bis 20 Masseteilen je 100 Masseteile Konzentrat.

Wenn auch die Gesamtmenge von hochmolekularer, aliphatischer, einbasischer Säure, Schmiermittel, aromatischer Säure und salzbildenden Aminen innerhalb der oben genannten Bereiche bei der praktischen Anwendung als Konzentrat schwanken wird, werden die nicht-wäßrigen Bestandteile der Zusammensetzungen in einer Menge von 25 bis 65 Teilen je 100 Masseteile Konzentrat eingesetzt. In besonders bevorzugten Zusammensetzungen werden die nicht-wäßrigen Bestandteile in einer Menge von 55 bis 65 Teilen je 100 Masseteile Konzentrat verwendet, wobei der Rest des Konzentrates Wasser bildet. Zur leichteren Aufbringung der Korrosionsschutzzusammensetzungen auf Metalloberflächen werden die konzentrierten Lösungen bis zur fünffachen, vorzugsweise mit der vierfachen Wassermenge verdünnt, d. h. es werden bis zu 500 Teile Wasser je 100 Teile Konzentrat verwendet.

Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Bestandteile scheint zur Gewinnung eines fertigen Erzeugnisses, das klar und haltbar ist und das zur Gewinnung eines haltbaren Produktes für den Endverbrauch verdünnt werden kann, eine wichtige Rolle zu spielen.

Im allgemeinen wird das Gemisch aus der oben beschriebenen aliphatischen, einbasischen Säurekomponente und dem Schmiermittel dem Wasser unter Rühren in einem passenden Mischgerät zugesetzt. Darauf folgt die Zugabe des Aminoalkylalkanolamins, was zur Bildung einer trüben Emulsion führt. Es wird anschlie-

Bend das Amin (welches das wasserlösliche Salz mit der aromatischen Säure bildet) in einer größeren Menge zugesetzt, als sie zur Bildung einer klaren Lösung aus der trüben Emulsion erforderlich ist, worauf die aromatische Säure und der Rest des salzbildenden Amins folgen. Bei einer anderen Ausführungsart kann eine Lösung der aromatischen Säure und des salzbildenden Amins zu einer Lösung von aliphatischer Säure - Schmiermittel - Aminoalkylalkanolamin gegeben werden. Ein einmaliges Merkmal der Erfindung ist es, daß mit Hilfe dieser Verfahrensweise ein Schmiermittel, gleich ob natürlich oder synthetisch, in Wasser vollständig solubilisiert werden kann, wenn die Anteile der einzelnen Bestandteile der nicht auf Erdöl basierenden Inhibitorzusammensetzung innerhalb der oben beschriebenen Bereiche gehalten werden.

Die Herstellung typischer 55-Gallonen-Chargen einer konzentrierten Lösung des nicht auf Erdöl basierenden Korrosionsschutzmittels wird im folgenden beschrieben (annähernde Massenstehen in Klammern):

(1) 30 Gallonen^{x)} Wasser (250 lbs^{x)}) mit 120 °F werden in einen Behälter gepumpt und gerührt. 10 Gallonen Tallölfettsäure/Terpentinharzgemisch (80 lbs), das unter dem Warenzeichen Unitol-DT-40 von Union Camp gehandelt wird, und 1 oder 2 Gallonen Öl auf Erdölbasis mit einer Viskosität von 100 SSU (7 bis 14 lbs) werden zugegeben. Das Öl löst sich in dem Tallöl/Terpentinöl-Gemisch, aber weder das Öl auf Erdölbasis noch das Tallölfettsäure/Terpentinharzgemisch werden sich in Wasser lösen. Unter Rühren wird eine Gallone Aminoäthyläthanolamin (8 lbs) zugesetzt. Es bildet sich eine Öl-in-Wasser-Emulsion. Diese Emulsion ist milchig und völlig undurchsichtig. Es werden 8 Gallonen Monoäthanolamin (64 lbs) zugegeben, und das Gemisch wird klar und haltbar. 100 Pounds Benzoesäure werden zugesetzt, und das Gemisch wird durch den Anteil der Benzoesäure, der

nicht zu einem löslichen Salz neutralisiert wurde, trübe. Zur vollständigen Neutralisation der Benzoesäure wird mehr Monoäthanolamin (oder Morpholin, Cyclohexylamin usw.) zugesetzt, bis die Lösung vollkommen klar ist und einen pH-Wert von 8,0 bis 9,5 aufweist. Das Mischen wird 30 Minuten lang fortgesetzt und der pH-Wert erneut geprüft. Wenn der pH-Wert unter 8,0 abfällt, wird noch mehr Monoäthanolamin zugegeben, um ihn auf 9,0 zu bringen. ^{x)} 1 gal (engl.) = 4,55 dm³, (USA) = 3,79 dm³, 1 lb = 0,45 kg.

(2) 30 Gallonen Wasser (250 lbs) mit 110 bis 120 °F werden in einen Behälter gegossen, 10 Gallonen Tallölfettsäuren, die 8 bis 12 % Terpentinharzsäuren enthalten, werden zugegeben. Unter Rühren wird ein Quart (1,136 l (England), 1,102 l (USA)) Aminoäthanolamin zugesetzt. Das Tallöl/Terpentinharz-Gemisch emulgiert (die Lösung wird milchig). Anschließend werden 2 1/2 Gallonen Diäthanolamin hinzugefügt, und die Lösung wird klar und dick. Unter Rühren werden langsam 45 Pounds Terephthalsäure zugegeben. Die Lösung bleibt klar und die Viskosität nimmt ab. Es wird auf 55 bis 58 Gallonen mit Wasser aufgefüllt und das Rühren fortgesetzt, bis die gesamte Terephthalsäure gelöst ist. Die Viskosität der fertigen Lösung wird bei 100 °F etwa die gleiche wie die eines handelsüblichen Schmiermittelöles von 30 wt sein.

Für die Verwendung in Walzwerken oder Fertigungsbetrieben wird ein Teil einer wie oben beschrieben hergestellten Zusammensetzung mit bis zu 5 Teilen Wasser verdünnt und entweder als Rostschutzmittel und/oder als Schmiermittel aufgebracht. Das empfohlene Verdünnungsverhältnis beträgt 1 Teil Konzentrat auf etwa 4 Teile Wasser.

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen werden durch die aufeinanderfolgende Zugabe der folgenden Verbindungen zu 250 lbs (etwa 30 Gallonen) Wasser unter Rühren hergestellt (die Massen sind angenäherte Werte):

(a) Tallölfettsäuren/Terpentinharz	80 lbs
(b) Öl auf Erdölbasis (Viskosität 100 SSU)	7 - 14 lbs
(c) Aminoäthyläthanolamin	8 lbs
(d) Monoäthanolamin	16 lbs
(e) Benzoesäure	150 - 200 lbs
(f) Monoäthanolamin	75 - 100 lbs
und	
(a) Tallölfettsäuren/Terpentinharz	40 lbs
(b) Öl auf Erdölbasis	3,5 - 7 lbs
(c) Aminoäthyläthanolamin	41 lbs
(d) Monoäthanolamin	8 lbs
(e) Benzoesäure	150 - 200 lbs
(f) Monoäthanolamin	50 - 75 lbs
(g) Diäthanolamin	43 lbs.

Bei den obigen Formulierungen werden nur 1 bis 2 Gallonen Öl auf Erdölbasis je 55-Gallonen-Charge Konzentrat verwendet. Bei der Verdünnung der konzentrierten Lösung im Verhältnis von 4 : 1 mit Wasser dient diese als direkter Ersatz für das Öl und ersetzt bis zu 200 Gallonen Öl je in der 200-Gallonen-Lösung verwendete Gallone Öl. Praktische Tests haben ergeben, daß ein Quart der Lösung bei der Verwendung als Ersatz für Öl zwei Gallonen Öl ersetzt, so daß der Gesamtölverbrauch in den Stahlwerken ganz erheblich reduziert wird.

Durch die drastisch steigenden Erdölpreise werden mit den

hier beschriebenen Zusammensetzungen ganz erhebliche Einsparungen erzielt. Außerdem können große Mengen Erdöl für wichtigere Verwendungszwecke zur Verfügung gestellt werden.

Ein weiterer Vorteil dieser Lösung gegenüber den auf Erdöl basierenden Schutzmitteln liegt darin, daß die auf Erdöl basierenden Zusammensetzungen vom Stahl entfernt werden müssen, bevor dieser angestrichen werden kann. Für Entfettungsarbeiten werden chlorierte Lösungsmittel wie Trichloräthylen oder Perchloräthylen verwendet. Von beiden nimmt man an, daß sie krebserregend sind, und daher ist ihr Gebrauch jetzt eingeschränkt worden. EPA und OSHA haben die zulässigen Grenzen für diese Substanzen in der Atmosphäre stark eingeengt. Entfetten ist außerdem teuer. Die Ölvernichtung ist gleichfalls ein kostspieliges Problem. Wenn Waschen zum Entfernen des Öls angewandt wird, dann sind dafür Detergenzien und kaustische Lösungen erforderlich. Das Waschwasser und das Öl dürfen nicht in die Abwassersysteme eingeleitet werden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung braucht in den meisten Fällen nicht von den Metalloberflächen entfernt zu werden, bevor diese gestrichen werden können. Ist ihre Entfernung jedoch erforderlich, dann genügt Wasser, um sie von den Flächen zu entfernen. Das Wasser kann in die Abwasserleitungen abgeleitet werden, weil es biologisch abbaubar ist.

Die Anwendung der auf Erdöl basierenden Inhibitionsmittelzusammensetzungen führt in den Stahlwerken zu weiteren Gefahren, da von jeder aufgetragenen Gallone Öl etwas auslaufen und gefährliche Arbeitsbedingungen verursachen wird. Wenn Öl auf Bleche, die zu Bündeln gerollt werden, aufgebracht wird, dann wird Öl infolge der Zentrifugalkraft des Wickelvorganges im Arbeitsbe-

reich verspritzt werden. Zum Reinigen des Arbeitsraumes müssen Lösungsmittel verwendet werden, die weitere Gefahrenquellen darstellen können. Diese Arbeitsgänge werden durch die Verwendung der erfindungsgemäßen, nicht auf Erdöl basierenden Korrosionsschutzzusammensetzungen ausgeschaltet.

Wird die erfindungsgemäße Schutzmittelzusammensetzung bei der Stahlherstellung angewandt, dann sollte sie nach den Beiz- und Warmwalzarbeitsgängen und vor dem Kaltwalzen aufgebracht werden, da das gereinigte gebeizte Blech sehr stark zum Rosten neigt. Eine zweite Anwendung der Zusammensetzung nach dem Fertigwalzen schützt die Bunde während der Lagerung vor dem Vergüten. Die Zusammensetzung kann erneut beim Dressierwalzen, entweder auf der Einlauf- oder der Auslaufseite des Dressierwalzwerkes, angewandt werden. Wenn die Zusammensetzung an der Einlaufseite aufgebracht werden soll, dann ist dies in Form eines sehr feinen Nebels ratsam, damit keine Schwierigkeiten an den Dressierwalzen entstehen. Die Zusammensetzung wird an der Auslaufseite des Dressierwalzwerkes als leichter oder schwerer Spray aufgebracht. Das gleiche gilt, wenn die Lösung an der Zieh- oder Scherstraße eingesetzt wird.

In einer Klimakammer oder an zwei Monate gelagerten Bunden durchgeführte Versuche zeigen, daß der mit Hilfe der erfindungsgemäßen, nicht auf Erdöl basierenden Korrosionsschutzzusammensetzung geschaffene Schutz ebenso gut wie an herkömmlich geschützten Bunden oder sogar besser ist.

Ausführungsbeispiele:

Zur Erläuterung der Korrosionsschutzeigenschaften der erfindungsgemäßen, nicht auf Erdöl basierenden Korrosionsschutzzusammensetzungen bei der Anwendung für Stahl wurden die folgen-

den Zusammensetzungen nach den üblichen, oben beschriebenen Verfahren hergestellt. In den Zusammensetzungen sind die Prozentanteile auf die Masse bezogen und bei den verwendeten Tallölfettsäure/Terpentinharz-Gemischen handelt es sich um handelsübliche Zusammensetzungen, in denen die Fettsäuren vorwiegend aus einem Gemisch von Olein- und Linolsäure bestehen.

- | | |
|--|-----------|
| (1) (a) Tallölfettsäure (TOFA) | |
| 60 %; Terpentinharz 40 % | 12 - 18 % |
| (b) Öl auf Erdölbasis, Viskosität 100 SSU | 2 - 4 % |
| (c) Amingemisch: | |
| 40 % Aminoäthyläthanolamin (AEE), 60 % Monoäthanolamin (MEA) | 5 - 10 % |
| (d) Benzoesäure | 10 - 20 % |
| (e) Wasser | 71 - 48 % |
| (2) (a) TOFA 60 %; Terpentinharz 40 % | 12 - 18 % |
| (b) Öl auf Erdölbasis, 100 SSU Sek. | 2 - 4 % |
| (c) Amingemisch: | |
| 40 % AEE, 50 % MEA | |
| 10 % Morpholin | 5 - 10 % |
| (d) Benzoesäure | 10 - 20 % |
| (e) Wasser | 71 - 48 % |
| (3) (a) TOFA 70 %; Terpentinharz 30 % | 12 - 18 % |
| (b) Öl auf Erdölbasis, 100 SSU Sek. | 2 - 4 % |
| (c) Amingemisch: | |
| 30 % AEE, 70 % MEA | 5 - 10 % |
| (d) Benzoesäure | 10 - 20 % |
| (e) Wasser | 71 - 48 % |
| (4) (a) TOFA 80 %; Terpentinharz 20 % | 12 - 18 % |
| (b) Öl auf Erdölbasis, Viskosität 100 SSU Sek. | 2 - 4 % |
| (c) Amingemisch: | |
| 30 % AEE, 70 % MEA | 5 - 10 % |
| (d) Benzoesäure | 10 - 20 % |
| (e) Wasser | 71 - 48 % |

- (5) (a) Oleinsäure, 80 %; Terpentinharz-
Abietinsäure 20 % 12 - 18 %
- (b) Öl auf Erdölbasis, Viskosität 100 SSU 2 - 4 %
- (c) Amingemisch:
30 % AEE, Cyclohexylamin 70 % 5 - 10 %
- (d) Benzoessäure 10 - 20 %
- (e) Wasser 71 - 48 %
- (6) (a) n-Caprylsäure 70 %; Abietinsäure
30 % 12 - 18 %
- (b) Öl auf Erdölbasis, Viskosität 100 SSU
Sek. 2 - 4 %
- (c) 30 % AEE, 70 % MEA 5 - 10 %
- (d) Benzoessäure 10 - 20 %
- (e) Wasser 71 - 48 %
- (7) (a) TOFA 80 %; Terpentinharz 20 % 12 - 18 %
- (b) Butylstearat 2 - 4 %
- (c) 30 % AEE, 70 % MEA 5 - 10 %
- (d) Benzoessäure 10 - 20 %
- (e) Wasser 71 - 48 %
- (8) (a) Talgfettsäure 12 - 18 %
- (b) Öl auf Erdölbasis, Viskosität 100 SSU
Sek. 2 - 4 %
- (c) 30 % AEE, 70 % MEA 5 - 10 %
- (d) Benzoessäure 10 - 20 %
- (e) Wasser 71 - 48 %
- (9) (a) Talgfettsäure 80 %;
Terpentinharz 20 % 12 - 18 %
- (b) Öl auf Erdölbasis, Viskosität 100 SSU
Sek. 2 - 4 %
- (c) 30 % AEE, 70 % MEA 5 - 10 %
- (d) Benzoessäure 10 - 20 %
- (e) Wasser 71 - 48 %

- | | | |
|----------|--|-----------|
| (10) (a) | TOFA 70 %; Terpentinharz 30 % | 12 - 18 % |
| (b) | Öl auf Erdölbasis, Viskosität 100 SSU Sek. | 2 - 4 % |
| (c) | 20 % AEE, 80 % Diäthanolamin | 5 - 10 % |
| (d) | Benzoessäure | 10 - 20 % |
| (e) | Wasser | 71 - 48 % |
| (11) (a) | TOFA 70 %; Terpentinharz 30 % | 12 - 18 % |
| (b) | Öl auf Erdölbasis, Viskosität 100 SSU Sek. | 2 - 4 % |
| (c) | 10 % AEE; 90 % Diäthanolamin | 5 - 10 % |
| (d) | Benzoessäure | 10 - 20 % |
| (e) | Wasser | 71 - 48 % |
| (12) (a) | TOFA 70 %; Terpentinharz 30 % | 12 - 18 % |
| (b) | Öl auf Erdölbasis, Viskosität 100 SSU Sek. | 2 - 4 % |
| (c) | Diäthanolamin | 5 - 10 % |
| (d) | Benzoessäure | 10 - 20 % |
| (e) | Wasser | 71 - 48 % |
| (13) (a) | TOFA 90 %; Terpentinharz 10 % | 12 - 18 % |
| (b) | Amingemisch: | |
| | 10 % AEE, 90 % Diäthanolamin (DEA) | 5 - 10 % |
| (c) | Terephthalsäure (TPA) | 10 - 20 % |
| (d) | Wasser | 73 - 52 % |
| (14) (a) | TOFA 90 %; Terpentinharz 10 % | 12 - 18 % |
| (b) | DEA | 5 - 10 % |
| (c) | TPA | 10 - 20 % |
| (d) | Wasser | 73 - 52 % |
| (15) (a) | TOFA 90 %; Terpentinharz 10 % | 12 - 18 % |
| (b) | Amingemisch: | |
| | 10 % AEE; 90 % MEA | 5 - 10 % |
| (c) | Phthalsäure (PA) | 10 - 20 % |
| (d) | Wasser | 73 - 52 % |
| (16) (a) | TOFA 90 %; Terpentinharz 10 % | 12 - 18 % |
| (b) | MEA | 5 - 10 % |
| (c) | Isophthalsäure (IPA) | 10 - 20 % |
| (d) | Wasser | 73 - 52 % |
| (17) (a) | Oleinsäure | 12 - 18 % |
| (b) | Triäthanolamin (TEA) | 5 - 10 % |

	(c) IPA	10 - 20 %
	(d) Wasser	73 - 52 %
(18)	(a) Neo-n-decansäure	12 - 18 %
	(b) Amingemisch:	
	10 % AEE; 90 % DEA	5 - 10 %
	(c) TPA	10 - 20 %
	(d) Wasser	73 - 52 %
(19)	(a) Talgfettsäure	12 - 18 %
	(b) Öl auf Erdölbasis, Viskosität 100 SSU	
	Sek.	2 - 4 %
	(c) Amingemisch:	
	30 % AEE; 70 % MEA	5 - 10 %
	(d) IPA	10 - 20 %
	(e) Wasser	71 - 48 %
(20)	(a) TOFA 80 %; Terpentinharz 20 %	12 - 18 %
	(b) Amingemisch:	
	30 % Morpholin; 70 % Diäthanolamin	5 - 10 %
	(c) TPA	10 - 20 %
	(d) Wasser	73 - 52 %
(21)	(a) TOFA 95 %; Terpentinharz 5 %	5 - 10 %
	(b) Neo-n-decansäure	9 - 12 %
	(c) Amingemisch:	
	30 % Morpholin; 70 % DEA	5 - 10 %
	(d) TPA	10 - 20 %
	(e) Wasser	71 - 48 %

Von diesen Zusammensetzungen wurden die Korrosionsschutzeigenschaften mit Hilfe der unten beschriebenen Prüfverfahren ermittelt. Angaben von anderen Korrosionsschutzzusammensetzungen werden zu Vergleichszwecken mit angeführt.

Prüfverfahren

Als Prüfkörper dienten kaltgewalzte trockene Streifen (Breite 1 1/4 Zoll, Länge 4 Zoll, trocken, sauber und rostfrei). Ein

Loch von 1/16 Zoll wurde 1/8 Zoll von der Oberkante und von der Unterkante und 5/8 Zoll von einer Seite entfernt eingestantzt. Ein aus verzinktem Draht hergestellter Haken wurde zum Aufhängen der Streifen in einer Klimakammer benutzt. Jeder Streifen wurde zur Identifizierung gekennzeichnet, indem mit Hilfe eines Metallstempels eine Nummer etwa 1/4 Zoll unter dem Stanzloch eingeprägt wurde. Zur Standardisierung der Prüfung wurde ein Streifen nach der obigen Beschreibung 2 Zoll tief in die zu testende Lösung getaucht und an einem Metallhaken aufgehängt, wobei sich der eingetauchte oder beschichtete Abschnitt des Streifens unten befand. Der Streifen wurde zum Trocknen oder Ablaufen eine Stunde lang hängen gelassen, und der Haken auf der gegenüberliegenden Seite des Streifens angebracht, der dann an einem Gestell in einer Klimakammer aufgehängt wurde. Das beschichtete oder eingetauchte Ende befand sich nun oben und das untere unbeschichtete Ende des Streifens unten. Die Bedingungen in der Klimakammer wurden auf 100 °F und 100 % Feuchtigkeit gehalten.

Der Streifen wurde aller 24 Stunden untersucht. Die unteren oder trockenen Teile aller Streifen waren nach 24 Stunden vollkommen verrostet. Alle Versuche wurden über 120 Stunden durchgeführt.

Der Zustand der beschichteten Teile wurde wie folgt eingestuft:

- A. Vollständig frei von Rost
- B. Leichter Rost an der Oberfläche, jedoch weniger als etwa 2 %
- C. Rostbildung auf etwa 5 bis 10 % der Fläche
- D. Vollkommen verrostet

Geprüfte Lösungen	Stunden in der Klimakammer				
	24	48	72	96	120
Schmierung - Schutzöl MIL-L-2160A - Gr. 2	A	A	A	A	A
Schmierung - Schutzöl MIL-L3150 - Gr. 2	A	A	A	A	A
Lösungsmittelverschnitt MIL-O-16173 - Gr. 2	A	A	A	A	A
Ungeschützt - 10 Masseteile Schmieröl	A	A	A	B	C
10 % Lösung - Natriumnitrit 90 % Destilliertes Wasser	A	B	B	C	D
10 % Lösung - Natriumbenzoat 90 % Destilliertes Wasser	A	B	C	C	D
10 % Ammoniumbenzoat 90 % Destilliertes Wasser	A	B	C	D	D
10 % Natriummolybdat 90 % Destilliertes Wasser	A	B	C	C	D
10 % Dicyclohexylaminbenzoat 90 % Isopropylalkohol	A	A	B	B	C
10 % Monoäthanolaminbenzoat 90 % Destilliertes Wasser	A	A	A	B	B
10 % Diathanolaminbenzoat 90 % Destilliertes Wasser	A	A	B	B	B
Zusammensetzung Nr. 1 100 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 1 25 % entionisiertes Wasser 75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 2 25 % entionisiertes Wasser 75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 3 25 % entionisiertes Wasser 75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 4 25 % entionisiertes Wasser 75 %	A	A	A	A	A

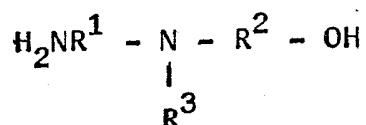
Geprüfte Lösungen		Stunden in der Klimakammer				
		24	48	72	96	120
Zusammensetzung Nr. 5	25 %					
entionisiertes Wasser	75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 6	25 %					
entionisiertes Wasser	75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 7	25 %					
entionisiertes Wasser	75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 8	25 %					
entionisiertes Wasser	75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 9	25 %					
entionisiertes Wasser	75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 10	25 %					
entionisiertes Wasser	75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 11	25 %					
entionisiertes Wasser	75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 12	25 %					
entionisiertes Wasser	75 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 13	100%	A	A	A	A	B
Zusammensetzung Nr. 14	100%	A	A	A	B	B
Zusammensetzung Nr. 15	100%	A	A	A	B	B
Zusammensetzung Nr. 16	60 %					
entionisiertes Wasser	40 %	A	A	A	A	B
Zusammensetzung Nr. 17	80 %					
Wasser	20 %	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 18	100%	A	A	A	A	A
Zusammensetzung Nr. 19	60 %					
Wasser	40 %	A	A	A	A	B
Zusammensetzung Nr. 20	100%	A	A	A	A	B
Zusammensetzung Nr. 21	100%	A	A	A	A	A

Wenn auch die Erfindung in Verbindung mit den vorstehenden bevorzugten Ausführungsbeispielen beschrieben wurde, so ist doch nicht beabsichtigt, diese auf diese Ausführungsbeispiele zu beschränken, sondern es sollen alle diejenigen Ausführungsbeispiele, die dem Inhalt und Geltungsbereich der angefügten Ansprüche entsprechen, mit einbezogen sein.

Erfindungsanspruch:

1. Nicht auf Erdöl basierende Metallkorrosionsschutzzusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie im wesentlichen aus einer Lösung von einem Masseteil eines wäßrigen Konzentrats und bis zu fünf Masseteilen Wasser besteht, wobei es sich bei dem wäßrigen Konzentrat um eine Reaktionsgemischlösung handelt, die je 100 Masseteile Konzentrat folgende Stoffe enthält:

- (a) 5 bis 20 Masseteile einer aliphatischen, einbasischen Säure mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen;
- (b) 0,5 bis 4 Masseteile eines Schmiermittels;
- (c) ein Alkylaminoalkanolamin der Formel:



worin R^1 und R^2 unabhängig Alkyliden mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind und R^3 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist;

- (d) 10 bis 35 Masseteile einer aromatischen Mono- oder Polycarbonsäure; und
- (e) ein Amin, das mit der aromatischen Säure ein wasserlösliches Salz bildet,

wobei die Menge der Amine (c) und (e) etwas über der Menge liegt, die zum Neutralisieren der Anteile der aliphatischen und aromatischen Säuren erforderlich ist.

2. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des Alkylaminoalkanolamins in dem Konzentrat 0,5

bis 4 Masseteile ausmacht.

3. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die aliphatische, einbasische Säure aus der Oleinsäure, Linolsäure, n-Caprylsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Abietinsäure und Gemische davon umfassenden Gruppe ausgewählt ist.

4. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die aromatische Säure aus der Benzoesäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure und Trimellitsäure umfassenden Gruppe ausgewählt ist.

5. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Schmiermittel um ein Öl auf Erdölbasis oder einen Ester handelt.

6. Zusammensetzung nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das Schmiermittel ein Öl auf Erdölbasis mit einer Viskosität von 100 SSU ist.

7. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Amin (e) aus der Gruppe ausgewählt ist, die Alkanolamine, bei denen die Alkylgruppe 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, Cyclohexylamin, Diisopropylamin und Morpholin umfaßt.

8. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der aliphatischen, einbasischen Säure um ein Gemisch von Tallölfettsäuren und Terpentinharz oder um Talg handelt.

9. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei Alkylaminoalkanolamin um Aminoäthyläthanolamin handelt.

10. Zusammensetzung nach Punkt 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Anteile der Bestandteile des wäßrigen Konzentrats je 100 Masseteile Konzentrat folgendermaßen sind:

- (a) 5 bis 20 Masseteile,
- (b) 0,5 bis 4 Masseteile,
- (c) 0,5 bis 4 Masseteile,
- (d) 24 bis 35 Masseteile, und
- (e) 15 bis 20 Masseteile.

11. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b), (c), (d) und (e) des wäßrigen Konzentrates 25 bis 65 Teile je 100 Masseteile Konzentrat beträgt, und Wasser den Rest bildet.

12. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Gesamtmenge der Bestandteile (a), (b), (c), (d) und (e) des wäßrigen Konzentrats 55 bis 65 Teile je 100 Masseteile Konzentrat beträgt, und Wasser den Rest bildet.

13. Nicht auf Erdöl basierende Metallkorrosionsschutzzusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie im wesentlichen aus einer Lösung von einem Masseteil eines wäßrigen Konzentrats und bis zu fünf Masseteilen Wasser besteht, wobei das wäßrige Konzentrat eine Reaktionsgemischlösung ist, die je 100 Masseteile Konzentrat folgende Bestandteile enthält:

- (a) 5 bis 20 Masseteile einer aliphatischen, einbasischen Säure mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen;
- (b) 0 bis 4 Masseteile eines Schmiermittels;
- (c) 10 bis 35 Masseteile einer aromatischen Mono- oder Polycarbonsäure, und
- (d) ein Amin, das mit der aliphatischen oder aromatischen Säure ein wasserlösliches Salz bildet.

14. Geformter Metallgegenstand, der mit der Metallkorrosionsschutzzusammensetzung nach einem der Punkte 1 bis 9 und 11 bis 13 beschichtet ist.