




EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **81107454.1**

 Int. Cl.³: **C 10 L 1/22**


 Anmeldetag: **19.09.81**


 Priorität: **23.10.80 DE 3039977**


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.05.82 Patentblatt 82/18


 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE


 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr.**
Otto-Dill-Strasse 23
D-6700 Ludwigshafen(DE)


 Erfinder: **Stork, Karl, Dr.**
Reutersgarten 1
D-6840 Lampertheim(DE)

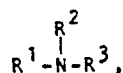
 Erfinder: **Vogel, Hans-Henning, Dr.**
Hans-Purmann-Strasse 7C
D-6710 Frankenthal(DE)

 Erfinder: **Schwartz, Erich, Dr.**
Mohnstrasse 37
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 Erfinder: **Jakob, Claus Peter**
Berliner Ring 18
D-6806 Viernheim(DE)

 **Ammoniumsalze von Polymaleinsäuren und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in Mineralölen.**

 Salze von Polymaleinsäuren mit Molgewichten von 200 bis 1 500 Mit Aminen der Formel



in der R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder C₉- bis C₂₀-Alkyl oder -Alkenyl und R³ für C₉- bis C₂₀-Alkyl oder -Alkenyl stehen und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in Mineralölen.

EP 0 050 736 A1

Ammoniumsalze von Polymaleinsäuren und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in Mineralölen

5 Wenn Mineralöle, Benzin- oder Dieselmotorkraftstoffe mit Eisen oder eisenhaltigen Metallen in Kontakt kommen, stellt sich das Problem der Korrosion immer dann, wenn Kondenswasser zugegen ist. Solche Kondenswässer können Säuren, Sauerstoff oder Schwefelwasserstoff enthalten, welche alle empfindliche korrosive Schäden bewirken können.

10

Als Inhibitoren gegen derartige Korrosionen müssen öllösliche Stoffe eingesetzt werden. Solche Stoffe müssen neben einer befriedigenden Schutzwirkung auch die Eigenschaft besitzen, nicht oder möglichst wenig als Emulgator zu wirken, damit das Kondenswasser möglichst schnell abtrennbar bleibt.

20 Für solche Zwecke hat man bisher vor allem bestimmte Amide langkettiger Fettsäuren, insbesondere der Ölsäure vorgeschlagen. So werden z.B. in der DE-PS 11 72 925 Umsetzungsprodukte der Stearin- oder Ölsäure mit Diethylentriamin oder ähnlichen Alkylenpolyaminen als Korrosionsschutzmittel beschrieben. Diese Stoffe wirken zwar in Kraftstoffen oder Mineralölen antikorrosiv, jedoch wirken sie stark
25 emulgierend, und man war daher gezwungen, noch weitere Additive zuzusetzen, die desmulgierend wirken.

Das Ziel der Erfindung bestand in der Auffindung von Stoffen, die sowohl eine möglichst geringe Emulgierwirkung als auch möglichst gute antikorrosive Eigenschaften
30 zeigen, und die öllöslich sind.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß mit den Ammoniumsalzen von niedermolekularen Polymaleinsäuren (Oligomaleinsäuren)
35 erreicht, wie sie im Patentanspruch 1 definiert sind.

Es handelt sich somit um Salze primärer, sekundärer oder tertiärer Amine von Oligomaleinsäuren des Molgewichts von 200 bis 1500, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste des Amins jeweils 9 bis 20 C-Atome enthalten. Besonders bevorzugt sind C_{12} - bis C_{16} -Alkylammoniumsalze, vor allem die Mono- oder Dialkylammoniumsalze, von denen Monoisotridecylammoniumsalze technisch von besonderem Interesse sind.

Die den Salzen zugrundeliegenden Oligomaleinsäuren sind nach verschiedenen Methoden erhältlich, die zum Stand der Technik gehören. Gemäß der GB-PS 1 349 969 wird z.B. Maleinsäureanhydrid (MSA) in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Acetanhydrid und H_2O_2 polymerisiert. Ähnlich verfährt man auch gemäß der DE-OS 20 47 340, wonach ebenfalls Acetanhydrid und H_2O_2 dem Polymerisationsansatz zugefügt werden. Eine bevorzugte Methode stellt die Arbeitsweise gemäß der DE-OS 28 40 167 dar, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Diese Methode erlaubt es, in einem einzigen Arbeitsgang aus Maleinsäureanhydrid zu hydrolysiertem Oligomaleinsäure zu gelangen, der gegenüber den oben genannten Verfahren unverfärbte Produkte liefert.

Man löst Maleinsäureanhydrid in der 1 bis 5fachen molaren Menge (100 bis 500 Molprozent - bezogen auf MSA) Acetanhydrid und gibt bei 80 bis 140°C, vorzugsweise 100 bis 120°C die 0,2 bis 0,5fache molare Menge (20-50 Molprozent, bezogen auf MSA) H_2O_2 , vorzugsweise in Form einer 30 bis 50 prozentigen wäßrigen Lösung zu. Nach der Zugabe läuft die Reaktion bei 100 bis 140°C, vorzugsweise 100 bis 120°C, innerhalb 1 bis 8 Stunden ab.

Die Zugabe des H_2O_2 kann sofort oder allmählich erfolgen, vorzugsweise läßt man das Wasserstoffperoxid langsam unter starker mechanischer Bewegung des Reaktionsansatzes

bei den genannten Temperaturen zulaufen. Die Zugabedauer beträgt vorzugsweise 1 bis 5 Stunden.

5 Zur Beschleunigung der Reaktion und zur Verbesserung der Ausbeuten und der Reinheit der Polymerisate hat es sich als günstig erwiesen, dem Reaktionsansatz geringe Mengen (0,1 bis 3 Gewichtsprozent - bezogen auf MSA -, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichtsprozent) einer anorganischen oder organischen Säure zuzusetzen.

10

Solche Säuren sind nichtoxidierend, und es seien beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Orthoborsäure, p-Toluolsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Citronensäure und/oder Adipinsäure genannt.

15

Ähnlich positiv wirkt sich der Zusatz von Reduktionsmitteln und vor allem von reduzierend wirkenden Säuren aus, die in den selben Mengen wie die oben genannten Säuren zugesetzt werden.

20

Als Reduktionsmittel kommen beispielsweise Hydrazin, Hydroxylamin und deren Salze, sodann Hydrochinon, Pyrogallol, Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd oder Glutardialdehyd in Betracht und als reduzierende Säuren, die
25 bevorzugt zu empfehlen sind, weil sie Reduziervermögen und Säurewirkung vereinigen, seien unterphosphorige Säure, phosphorige Säure, schweflige Säure, sodann Aldehydsäuren, wie Glyoxylsäure, Phenolcarbonsäuren, wie Salicylsäure, und Zuckersäuren, wie Ascorbinsäure
30 zu nennen. Auch Oxalsäure ist als reduzierende Säure mit Erfolg einsetzbar.

- Die erfindungsgemäßen Salze erhält man durch einfaches Abmischen bzw. Neutralisieren der erhaltenen Oligomaleinsäure mit einem der definitionsgemäßen Amine im Äquivalentverhältnis 1 : 1, bis ein pH-Wert von ca. 7 erreicht ist.
- 5 Die Salze wirken kaum emulgierend, was angesichts ihrer Öllöslichkeit und der vorhandenen hydrophilen Gruppen (Polymaleat-Anionen!) überraschend ist. Es hat sich gezeigt, daß bei Über- oder Unterschreitung der Kohlenstoffzahlen der Aminkomponente und des Molgewichts der
- 10 Polymaleinsäuren hinsichtlich der Emulgierwirkung eine sofortige Verschlechterung der Eigenschaften auftritt. Außerdem wirken sie in Mineralölen aller Art, vor allem in Schmierölen einwandfrei antikorrosiv und sind hier den Produkten gemäß dem Stand der Technik zumindest gleich-
- 15 wertig und in vielen Fällen sogar überlegen.

- Polymaleinsäuren in freier Form oder als einfache Salze sind zwar aus den US-PSen 4 105 581 und 4 018 702 sowie aus der DE-OS 28 06 342 als Korrosionsinhibitoren be-
- 20 kannt. Diese Stoffen wirken aber nur in reinwässrigen Systemen, da sie nicht öllöslich sind, und benötigen, um optimale Ergebnisse zu erbringen, Zusätze von Phosphaten oder Phosphonaten (US-PS 4 105 581 und DE-OS 28 02 342), oder Zinkionen (US-PS 4 018 702).

25

- Die erfindungsgemäßen Salze können den Mineralölen in Substanz oder vorverdünnt in einem Lösungsmittel in Mengen von 100 bis 10 000 ppm, vorzugsweise 100 bis
- 30 500 ppm zugesetzt werden.

30

- Als Lösungsmittel kommen z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe oder aliphatische Alkohole bzw. Alkoholgemische mit 6 bis 12 C-Atomen in Betracht.

35

Mineralöle, denen die Korrosionsinhibitoren zugesetzt werden können, sind z.B. Erdölprodukte, wie Gasöl, Benzin, Dieselkraftstoffe, schwere und leichte Heizöle und Mineralölschmierstoffe.

5

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

10 a) Herstellung der Oligomaleinsäure

Einsatzstoffe

1000 Teile Maleinsäureanhydrid (MSA)

1400 Teile Acetanhydrid

10 Teile H_3PO_3

15 857 Teile einer 35 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung.

Durchführung

In einem Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer werden MSA und der Katalysator in Acetanhydrid bei Raumtemperatur gelöst.

20

Unter Rühren wird bei 105 bis 110°C innerhalb ca. 5 Stunden das 35 %ige H_2O_2 zugetropft. Die Lösung färbt sich dabei dunkel, hellt sich aber gegen Ende der Reaktion wieder auf.

25 Zur Beendigung der Polymerisation wird noch ca. 2 Stunden bei ca. 110°C nachgerührt.

Nun werden am absteigenden Kühler die niedrig siedenden Anteile (Wasser, Essigsäure) bei ca. 30 bis 75 mbar und 120°C Innentemperatur abdestilliert bzw. zur Trockene eingedampft. Anschließend wird im Trockenschrank getrocknet.

30

Ausbeute: quantitativ, Molgewicht: ca. 650

35

b) Herstellung der Salze

Beispiel 1

- 5 146,25 g (0,225 Mol) der Polymaleinsäure werden unter
Rühren in 146,25 g Wasser gelöst, anschließend wird bei 50
bis 60°C mit 320 g (1,61 Mol) Mono-i-tridecylamin auf pH 7
gestellt, wobei bis zur pH-Konstanz gerührt wird. Ausbil-
10 dung zweier Phasen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und
verworfen, die org. Phase im Vakuum bei 70°C und ca.
20 mbar zur Trockene eingedampft.

Beispiel 2

- 15 107,25 g (0,165 Mol) Polymaleinsäure werden unter Rühren
in 107,25 g Wasser gelöst, anschließend wird bei 50 bis
60°C mit 402 g (1,056 Mol) Ditridecylamin auf pH 7 gestellt,
wobei bis zur pH-Konstanz gerührt wird. Ausbildung zweier
Phasen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und verworfen,
20 die org. Phase im Vakuum bei 70°C und ca. 20 mbar zur
Trockne eingedampft.

Beispiel 3

- 25 65 g (0,1 Mol) Polymaleinsäure werden in 65 g Wasser ge-
löst. Anschließend setzt man 207 g eines C₈- bis C₁₂-Al-
koholgemisches ("Oxoöl") zu und läßt 142 g (0,715 Mol)
Mono-i-tridecylamin zutropfen, wobei ein pH-Wert von ca.
7 erreicht wird. Nach einstündigem Nachrühren bei 70 bis
30 80°C wird das Wasser destillativ bei 70°C und 20 mbar ent-
fernt.

Anwendungstechnische Tests

Die Wirkung der Polymaleinate wurde nach 3 Testmethoden geprüft:

5

1. Feuchtigkeitskammer-Korrosionstest nach DIN 51 359

Hierbei werden Stahlbleche bestimmter Zusammensetzung in die Probe getaucht und 200 h bei bestimmter Temperatur in einer Feuchtigkeitskammer sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit werden die Stahlbleche optisch beurteilt (siehe Tabelle) und außerdem die Gewichts Differenz der Prüfbleche bestimmt.

15 Tabelle 1

Produkt	Gewichtsverlust	optische Beurteilung
ohne Zusatz	- 154 mg	4
Zusatz des Produkts gemäß Beispiel 1	- 0,7 mg	1

20

2. Grenzflächenkorrosionstest

25

a) mit Kondenswasser

Je 100 ml Testöl werden mit dem zu prüfenden Inhibitor in steigenden Mengen versetzt und mit 100 ml Kondenswasser unterschichtet. Die vorbereiteten gewogenen Teststreifen werden im inhibierten Testöl durch leichtes Rühren benetzt und dann in die wäßrige Phase getaucht. Sie stehen somit zur Hälfte in der Wasserphase.

30

Versuchstemperatur: 20 bis 25°C

35

Versuchsdauer: 18 Tage

Die gereinigten Teststreifen werden anschließend gewogen. Die Auswertung erfolgt im Vergleich zum Blindwert.

5 b) mit Schwefelwasserstoff

Die Versuche werden wie unter a) durchgeführt. In die Testflüssigkeiten wird zuerst H_2S eingeleitet (30 min durchblasen)

Testöl: H_2S -gesättigt
 10 Kondenswasser: H_2S -gesättigt
 Versuchstemperatur: 20 bis 25°C
 Versuchsdauer: 8 Tage

Die Auswertung erfolgt wie unter a) beschrieben.

15 Tabelle 2

	Produkt	Dosierung (ppm)	Test gemäß	Gewichtsver- lust (mg)
20	Blindwert	-	a	26
	Ölsäurediethyl-	50	a	0,9
	lentriamindi-	100	a	1,2
	amid			
25	gemäß Beisp. 1	50	a	0,6
		100	a	1,1
		200	a	1,1
30	Blindwert	-	b	81
	Ölsäurediethyl-	200	b	5
	lentriamindiamid			
	gemäß Beisp. 1	200	b	1,3

Hier zeigt sich vor allem die verbesserte Korrosionsschutzwirkung des erfindungsgemäßen Produkts gegenüber H_2S -haltigem Wasser.

35

3. Emulsionstest nach DIN 51 415

Additivierte Kraftstoffe (Benzin) werden in 100 ml Meßzylindern mit einer Standard-Pufferlösung (pH 6,85) unterschichtet und 2 Minuten intensiv geschüttelt. Anschließend wird nach 5 bzw. 10 Minuten gemäß DIN 51 415 visuell bewertet. Die Emulsion (Zwischenphase) kann in ml angegeben werden.

Die gebildete Trennschicht wird wie folgt bewertet:
(DIN 51 415)

- 1 Klar und rein
- 1b kleine, klare Bläschen
- 2 geringe Schlieren
- 3 mäßige Schlieren
- 4 Dichte Schlieren mit starkem Schaum

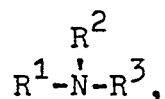
Tabelle 3

Produkt	Dosierung (ppm)	Bewertung Emulsion nach		Bewertung Emulsion	
		5 min	ml	10 min	ml
Blindwert	-	-	-	-	-
Ölsäurediethyl- lentriamindiamid 100		4	30	4	22
gemäß Beispiel 1 100		4	1	18	0

Patentansprüche

1. Salze von Polymaleinsäuren mit Molgewichten von 200
bis 1500 mit Aminen der Formel

5



10 in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für
Wasserstoff oder C_9 - bis C_{20} -Alkyl oder -Alkenyl und
 R^3 für C_9 - bis C_{20} -Alkyl oder -Alkenyl stehen.

2. Verwendung von Salzen gemäß Anspruch 1 als Korrosions-
inhibitoren in Mineralölen.

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0050736

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 7454

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - A - 2 975 133</u> (R.I.GOTTSHALL et al.) * Spalte 1, Zeilen 15-18; Zeilen 43-48 * --	1,2	C 10 L 1/22
	<u>US - A - 3 003 858</u> (H.J.ANDRESS et al.) * Spalte 9, Zeilen 50-65 * --	1,2	
	<u>US - A - 3 909 215</u> (L.R.KRAY) * Spalte 4, Zeilen 53-60 ; --	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7) C 10 L 1/22 1/10 1/14 C 23 F 11/177
	<u>US - A - 3 893 825</u> (L.A.GOELLER) * Spalte 5, Zeilen 36-45; Spalte 3, Zeile 66 * --	1,2	
	<u>GB - A - 828 701</u> (MONSANTO) * Seite 1, Zeilen 17-31; Zeile 39 * --	1,2	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
D/A	<u>DE - A - 2 806 342</u> (DREW CHEM.CORP.) & <u>US - A - 4 105 581</u> (D.R.SEX-SMITH) -----		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenamt	HAAG	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
		12-01-1982	KERRES