



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81107454.1

(51) Int. Cl.³: C 10 L 1/22

(22) Anmeldetag: 19.09.81

(30) Priorität: 23.10.80 DE 3039977

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.05.82 Patentblatt 82/18

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

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

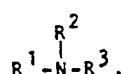
(72) Erfinder: Vogel, Hans-Henning, Dr.
Hans-Purrmann-Strasse 7C
D-6710 Frankenthal(DE)

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

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

(54) Ammoniumsalze von Polymaleinsäuren und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in Mineralölen.

(57) 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.

Ammoniumsalze von Polymaleinsäuren und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in Mineralölen

Wenn Mineralöle, Benzin- oder Dieselkraftstoffe mit Eisen 5 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 15 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 vorschlagen. 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.

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

35 Dieses Ziel wird erfindungsgemäß mit den Ammoniumsalzen von niedermolekularen Polymaleinsäuren (Oligomaleinsäuren) 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 5 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 10 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 15 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 20 hydrolysiert 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 $140^\circ C$, vorzugsweise 100 bis $120^\circ C$ 25 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 $140^\circ C$, vorzugsweise 100 bis 30 $120^\circ C$, 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 35

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 Polymerivate 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 gleichwertig 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 bekannt. 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 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.

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.

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 30 120°C Innentemperatur abdestilliert bzw. zur Trockene eingedampft. Anschließend wird im Trockenschrank getrocknet.

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. Ausbildung zweier Phasen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und 10 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 gelöst. Anschließend setzt man 207 g eines C₈- bis C₁₂-Alkoholgemisches ("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 entfernt.

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 Gewichtsdifferenz 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

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.

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)
	Blindwert	-	a	26
20	Ölsäurediethyl- lentriamindini- amid	50	a	0,9
		100	a	1,2
	gemäß Beisp. 1	50	a	0,6
25		100	a	1,1
		200	a	1,1
	Blindwert	-	b	81
30	Ölsäurediethyl- lentriamindiamid	200	b	5
	gemäß Beisp. 1	200	b	1,3

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

3. Emulsionstest nach DIN 51 415

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

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

15 1 Klar und rein
1b kleine, klare Bläschen
2 geringe Schlieren
3 mäßige Schlieren
4 Dichte Schlieren mit starkem Schaum

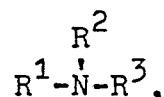
Tabelle 3

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

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