

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 86118106.3

⑤① Int. Cl.³: **C 10 M 129/40**
//C10N30:12

②② Anmeldetag: 29.12.86

③① Priorität: 09.01.86 DE 3600401

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.08.87 Patentblatt 87/33

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

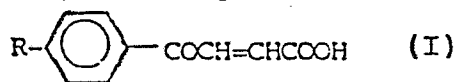
⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦② Erfinder: **Penninger, Josef, Dr.**
Mozartstrasse 64
D-4010 Hilden(DE)

⑦② Erfinder: **Schmid, Karl-Heinz, Dr.**
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)

⑤④ **Verwendung von Alkylbenzoylacrylsäuren als Korrosionsinhibitoren.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung von 3-(p-Alkylbenzoyl-) acrylsäuren der allgemeinen Formel (I)



in der R für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen steht oder Gemischen mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Korrosionsschutzmittel in Schmierölen und Schmierfetten auf Mineralölbasis.

05

10

Verwendung von Alkylbenzoylacrylsäuren
als Korrosionsinhibitoren

15

Die Erfindung betrifft die Verwendung von 3-(p-Alkylbenzoyl-)acrylsäure als Korrosionsschutzmittel in Schmierölen und Schmierfetten auf Mineralölbasis.

20

25

30

In industriellen Prozessen, in denen Metalloberflächen, insbesondere Oberflächen aus Eisen und dessen Legierungen, unter extremen Bedingungen des Drucks und der Temperatur mit Ölen oder ölhaltigen wässrigen Emulsionen in Verbindung kommen, tritt das Problem der Korrosion der Metalloberflächen auf. Als solche Prozesse sind beispielsweise großindustrielle Kühlprozesse, Metall-Oberflächenreinigung sowie Bearbeitungsprozesse der Metalloberflächen, wie Bohren, Schneiden, Walzen usw. zu verstehen. In derartigen Prozessen werden Öle oder ölhaltige Emulsionen benutzt, ohne daß der Einfluß von Wasser auf die Metalloberfläche ganz ausgeschlossen werden kann. Die sukzessive Korrosion der mit den Ölen oder ölhaltigen Flüssigkeiten in Kontakt kommenden Metallteile führt jedoch zu einer deutlichen Reduzierung der Lebensdauer derartiger Anlagen bzw. zu Problemen bei der nachfolgenden Behandlung der

35

Metalloberfläche, beispielsweise bei der Aufbringung einer korrosionsschützenden Oberflächenschicht durch Phosphatierung oder Lackierung.

Es ist deswegen seit langer Zeit bekannt, den mit den Metalloberflächen in Kontakt kommenden Flüssigkeiten auf Ölbasis Korrosionsinhibitoren zuzusetzen. Als solche kommen in überwiegend ölhaltigen Flüssigkeiten oder reinen Ölen zahlreiche Verbindungen bzw. Gemische verschiedener Verbindung in Frage. So werden in der DE-AS 11 49 843 als Zusatzmittel für Brennstofföle und Schmieröle Halbamide von gesättigten oder ungesättigten Dicarbonsäuren und deren Salze mit aliphatischen primären Aminen offenbart. Diese Zusatzmittel verbessern zwar den Korrosionsschutz deutlich, weisen jedoch eine ausgesprochen starke Neigung zum Schäumen auf, die in derartigen Zusatzmitteln nicht akzeptiert werden kann. Alkali- oder Aminsalze von Sulfonamincarbonsäuren als Korrosionsschutzmittel mit guter Schmierwirkung und geringer Neigung zum Schäumen werden in der DE-AS 12 98 672 offenbart. Diese Verbindungen enthaltende Mittel haben jedoch den Nachteil, daß ihre Herstellung nur in fabrikationstechnisch aufwendigen Prozessen möglich ist und sie infolge eines relativ hohen Gehalts an Sulfonamidgruppen mitunter toxisch wirken oder zumindest toxische Wirkungen erwarten lassen, was entsprechende toxikologische Prüfungen erforderlich macht.

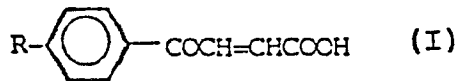
Zur Korrosionsinhibierung in Öl oder ölhaltigen Systemen sind aus Ullmann's Encyclopädie d. techn.Chem. Bd. 18, 4. Aufl. (1979) S. 1/2; Winnacker, Küchler, Chem. Technologie, Bd. 4 Org. Technologie II, 3. Aufl. (1972) S. 475 außerdem synthetische Sulfonate aus der Gruppe der Petrolsulfonate bekannt.

D7460 EP

05 Nachteil dieser Verbindungsklasse ist jedoch, daß sie biologisch nicht abbaubar sind und damit in Prozessen, in denen zwangsläufig auch Umweltkontakt stattfindet, nicht einsetzbar sind, da ein Austritt derartiger Mittel in Abwässer oder in den Boden schwer übersehbare ökologische Schäden herbeiführen würde.

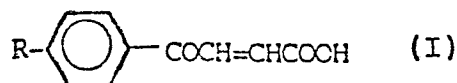
10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine neue Klasse von Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist. Die Verbindungen sollten eine den bekannten Korrosionsinhibitoren zumindest gleichwertige korrosionsinhibierende Wirkung zeigen. Außerdem sollten sie ökologisch und toxikologisch unbedenklich sein. Es
15 wurde nun gefunden, daß 3-(p-Alkylbenzoyl-)acrylsäuren die genannten Anforderungen vollständig erfüllen.

20 Die Erfindung betrifft die Verwendung von 3-(p-Alkylbenzoyl-)acrylsäuren der allgemeine Formel (I)



25 in der R für einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen steht oder von Gemischen mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Korrosionsschutzmittel in Schmierölen und Schmierfetten auf Mineralölbasis.

30 3-(p-Alkylbenzoyl-)acrylsäuren der allgemeinen Formel (I)



35

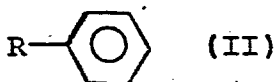
D7460 EP

sind aus der DE-OS 33 38 953 bekannt. Die dort genannten Verbindungen haben Alkylreste R mit 1 bis 6 C-Atomen und dienen als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen.

05

Die Herstellung derartiger Verbindungen erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Beispielsweise können Alkylbenzole der allgemeinen Formel (II)

10



15

in der R die oben genannten Bedeutungen hat, im Zuge einer Friedel-Crafts-Acylierung mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt werden, wobei unmittelbar die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in guten Ausbeuten und hoher Reinheit entstehen.

20

Erfindungsgemäß werden als Korrosionsschutzmittel 3-(p-Alkylbenzoyl-)acrylsäuren der allgemeinen Formel (I) verwendet, in der R für einen Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen steht. Als Alkylreste kommen somit unverzweigte oder verzweigte Reste aus der Gruppe Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl in Frage, wobei geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 8 bis 12 C-Atomen, d.h. Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl- und Dodecylreste bevorzugt sind.

25

30

Die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind sowohl einzeln als auch in Mischung miteinander als Korrosionsschutzmittel in Schmierölen und Schmierfetten auf Mineralölbasis verwendbar, wobei in Ge-

35

mischen zwei oder auch mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Korrosionsschutzmitteln gemischt sein können.

Die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder ihre Gemische können in wässrigen Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen für Korrosionsschutzmittel verwendet werden. Sie sind bei Raumtemperatur in Mineralöl löslich, so daß flüssige Konzentrate hergestellt werden können. Ihre Wirksamkeit ist bereits in geringen Konzentrationen sehr hoch. Es hat sich nämlich überraschend gezeigt, daß Mengen im Bereich zwischen 0,005 und 10 Gew.-% ausreichend sind, um einen hervorragenden Korrosionsschutz sicherzustellen. Die bevorzugten Anwendungsmengen liegen im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Mineralölbasis.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Prüfung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Rostschutzmittel in Mineralöl nach DIN 51359 (Feuchtigkeitskammer)

Das Prüfverfahren wurde wie folgt durchgeführt: Stahlbleche der Qualität 088 St-1405, die entfettet und geschmiegelt worden waren, wurden in Mineralölproben (Mineralöl: Pionier 4556 (naphthenbasisch) der Fa. Hansen & Rosentheil, Hamburg)) getaucht, die eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) als Korrosionsinhibitor enthielten. Die Stahlbleche wurden in kurzem Kontakt mit der Mineralöl-/Korrosionsschutzmittel-Probe gehalten, danach entnommen und nach 24 h Abtropf-

05 bzw. Trockendauer in die Feuchtigkeitskammer nach DIN 51359 gehängt, in der bei kontinuierlicher Luftzufuhr von 875 l/h und einer Temperatur von 50°C die relative Luftfeuchte 100 % betrug. Nach Ablauf der vorgeschriebenen Prüfdauer wurden die Stahlbleche auf Korrosionserscheinungen beurteilt.

10 Die Prüfdauer in der Feuchtigkeitskammer sowie die Konzentration des Rostinhibitors im verwendeten Mineralöl sind aus der nachstehenden Tabelle 1 ersichtlich. Die Bewertung wurde wie folgt vorgenommen:

- 0: keine Korrosion;
- 1: Spuren von Korrosion;
- 2: leichte Korrosion (korrodierte Fläche ≤ 5 %);
- 15 3: mäßige Korrosion (korrodierte Fläche im Bereich zwischen 5 und 20 %); und
- 4: starke Korrosion (korrodierte Fläche > 20 %).

20

25

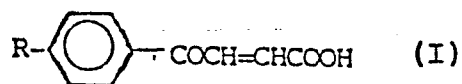
30

35

Tabelle 1

Korrosion nach DIN 51359 bei Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel

05



10

R	Konz. %	Korrosionsgrad			
		Prüfdauer in Tagen			
		2	10	15	20
n-Octyl	0,01	2	2	2	2
	0,05	0	1	1	1
	0,1	0	0	0	1
	0,5	0	0	0	0
	1,0	0	0	0	0
N-Dodecyl	0,005	0	1	1	1
	0,01	0	0	1	1
	0,05	0	0	0	1
	0,1	0	0	0	1
	0,5	0	0	0	0
	1,0	0	0	0	0
ohne Inhibitor	-	4	4	4	4
(Vgl.-Bsp. 1)					

30

Vergleichsbeispiel 1

Entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise wurden Stahlbleche in identisches Mineralöl getaucht, das keine als Korrosionsinhibitor verwendbare Verbindung der allgemeinen Formel (I) ent-

35

hielt. Die Bewertung auf Korrosionserscheinungen erfolgte nach gleicher Behandlungsweise entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Bewertungsskala. Die Ergebnisse sind der obigen Tabelle 1 zu entnehmen.

Ergebnis:

Während die in Mineralöl mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) getauchten Stahlbleche überwiegend keine oder höchstens leichte Korrosion (Korrosionsgrad bis 2) aufwiesen, zeigten Bleche, die in Mineralöl ohne Korrosionsinhibitor getaucht worden waren, ausnahmslos eine starke Korrosion. Starke Korrosionserscheinungen wurden auch schon nach kurzer Prüfdauer beobachtet.

Beispiel 2

Stahlstäbe der Qualität CK 15, die entfettet und geschmiegelt worden waren, wurden einer Mineralöl-/Wasser-Rührprüfung nach DIN 51585 unterworfen. Dazu wurden sie bei 60°C in eine gerührte Mischung aus Mineralöl der Qualität analog Beispiel 1 und Wasser (Methode A) oder aus Mineralöl der Qualität analog Beispiel 1 und künstlichem Meerwasser (Methode B) für 24 h getaucht, wobei die Mineralöl-Wasser-Mischung mit einer Drehzahl von 1000 UpM gerührt wurde. Das Volumenverhältnis Öl/Wasser betrug dabei 10 : 1.

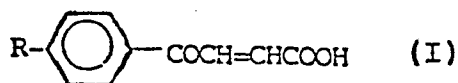
Nach 24 h wurden die Stäbe der Mineralöl-Wasser-Mischung entnommen und auf Korrosionserscheinungen beurteilt.

Die Konzentration der als Korrosionsschutz-Inhibitor verwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in

dem verwendeten Mineralöl ist aus der nachstehenden Tabelle 2 ersichtlich. Die Bewertung wurde nach der in Beispiel 1 angegebenen Bewertungsskala vorgenommen.

Tabelle 2

Korrosion nach DIN 51585 bei Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



R	Methode	Korrosionsgrad Konz. (Gew.-%)			
		0,01	0,05	0,1	0,5
n-Dodecyl	A	1	0	0	0
	B	4	3	3	0
n-Octyl	A	0	0	0	0
	B	4	4	3	0
ohne Inhibitor A/B		4			
(Vgl.-Bsp. 2)					

Vergleichsbeispiel 2

Entsprechend der in Beispiel 2 angegebenen Methode wurden Stahlstäbe in Mineralöl getaucht, das keinen Korrosionsinhibitor der allgemeinen Formel (I) enthielt. Dabei wurde sowohl eine Mischung aus Mineralöl

D7460 EP

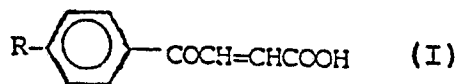
der Qualität analog Beispiel 1 und Wasser (Methode A) als auch eine Mischung aus Mineralöl der Qualität analog Beispiel 1 und künstlichem Meerwasser (Methode B) verwendet. Die Ergebnisse sind ebenfalls der obigen Tabelle 2 zu entnehmen.

Ergebnis:

Im Korrosionstest nach DIN 51585 zeigen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) einen befriedigenden bis guten Korrosionsschutz in Mineralöl, insbesondere bei Konzentrationen ab 0,05 Gew.-%, bezogen auf Mineralölbasis. Im Gegensatz dazu werden identische Stahlstäbe durch Mineralöl-Wasser-Mischungen ohne Korrosionsinhibitor stark korrodiert.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von 3-(p-Alkylbenzoyl-)acrylsäuren der allgemeinen Formel (I)



in der R für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen steht oder Gemischen mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Korrosionsschutzmittel in Schmierölen und Schmierfetten auf Mineralölbasis.

2. Verwendung von 3-(p-Alkylbenzoyl-)acrylsäuren der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, in der R für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen steht.

3. Verwendung von 3-(p-Alkylbenzoyl-)acrylsäuren der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 in Mengen von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Mineralölbasis.