

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **87107130.4**

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 10 M 135/10**, **C 10 M 173/00**,  
**C 23 F 11/16**  
**// C07C143/12**

㉔ Anmeldetag: **16.05.87**

③⑩ Priorität: **24.05.86 DE 3617550**

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

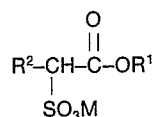
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.12.87**  
**Patentblatt 87/49**

⑦② Erfinder: **Borggreffe, Gerhard, Dr., Weseler Strasse 9**,  
**D-4000 Düsseldorf (DE)**  
 Erfinder: **Pierr, Robert, Dr., Kieselei 12**,  
**D-4030 Ratingen-Hösel (DE)**  
 Erfinder: **Struve, Alfred, Dr., Am Eichelkamp 53**,  
**D-4010 Hilden (DE)**

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

⑤④ **Verwendung von Salzen von Estern langkettiger Fettalkohole mit alpha-Sulfofettsäuren.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Salzen (III)



(III)

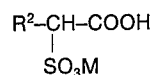
M für ein halbes Äquivalent eines zweiwertigen Metalls aus der Gruppe Magnesium, Kalzium, Barium und Zink steht, als Korrosionsinhibitoren in Ölen oder ölhaltigen Emulsionen in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Ölbasis.

von Estern langkettiger Fettalkohole

$\text{R}^1\text{-OH}$

(I)

mit  $\alpha$ -Sulfofettsäuresalzen (II)



(II)

wobei in den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III)

$\text{R}^1$  für einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 36 C-Atomen oder einen einfach oder mehrfach oxethylierten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 10 Ethoxygruppen,

$\text{R}^2$  für einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und

05

10

Verwendung von Salzen von Estern langkettiger  
Fettalkohole mit  $\alpha$ -Sulfofettsäuren

15

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Salzen von Estern langkettiger Fettalkohole mit  $\alpha$ -Sulfofettsäuren.

20

25

30

35

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 Metalloberfläche, beispielsweise bei der Aufbringung

D7315 EP

einer korrosionsschützenden Oberflächenschicht durch Phosphatierung oder Lackierung.

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

30 Zur Korrosionsinhibierung in Öl oder ölhaltigen Systeme  
sind aus "Ullmanns Enzyklopädie der technischen  
Chemie", Band 18, 4. Auflage (1979), Seiten 1 und 2;  
und Winnacker, Küchler "Chemische Technologie", Band  
4: "Organische Technologie II", 3. Auflage (1972),  
Seite 475 außerdem synthetische Sulfonate aus der  
35 Gruppe der Petrolsulfonate bekannt.

D7315 EP

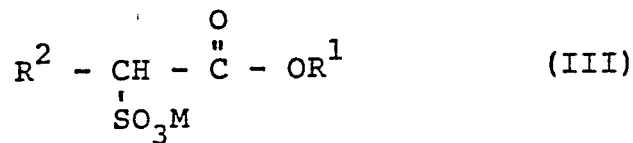
05 Nachteil dieser Verbindungen ist jedoch, daß sie biologisch nicht abbaubar sind und damit in Prozessen, in denen zwangsläufig auch Umweltkontakt stattfindet, nicht einsetzbar sind, da ein Austritt derartiger Mittel in Abwässer oder in den Boden schwer übersehbare ökologische Schäden herbeiführen würde.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, korrosionsinhibierende Verbindungen zur Verwendung in ölhaltigen Systemen zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Die Verbindungen sollten nicht nur aus regenerierbaren Quellen in großen Mengen preiswert zugänglich sein, sondern auch eine den bekannten Korrosionsinhibitoren  
15 zumindest gleichwertige korrosionsinhibierende Wirkung zeigen. Außerdem sollten sie ökologisch und toxikologisch unbedenklich sein, und insbesondere gegenüber bisher verwendeten Verbindungen besser biologisch abbaubar sein.

20

Es wurde nun gefunden, daß Salze von Estern langkettiger Fettalkohole mit  $\alpha$ -Sulfofettsäuren die genannten Anforderungen vollständig erfüllen.

25 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Salzen (III)



30

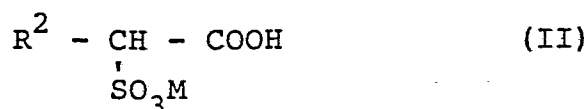
von Estern langkettiger Fettalkohole



35

mit  $\alpha$ -Sulfofettsäuresalzen (II)

D7315 EP



wobei in den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III)  
 05  $R^1$  für einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest  
 oder Alkenylrest mit 8 bis 36 C-Atomen oder einen  
 einfach oder mehrfach oxethylierten Alkylrest mit  
 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 10  
 Ethoxygruppen,  
 $R^2$   
 10 für einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest  
 mit 10 bis 20 C-Atomen und  
 M für ein halbes Äquivalent eines zweiwertigen Me-  
 talls aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Barium  
 und Zink steht,  
 als Korrosionsinhibitoren in Ölen oder ölhaltigen  
 15 Emulsionen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Salze (III) von Estern  
 langkettiger Fettalkohole mit  $\alpha$ -Sulfofettsäuren stam-  
 men von langkettigen Fettalkoholen der allgemeinen  
 20 Formel (I) ab, in der  $R^1$  für einen unverzweigten oder  
 verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 36  
 C-Atomen stehen kann. Wenn auch im einzelnen alle un-  
 verzweigten oder verzweigten Alkylreste oder Alkenyl-  
 reste mit 8, 9, 10, 11 usw. C-Atomen für  $R^1$  in Frage  
 25 kommen können, so sind doch besonders bevorzugt die-  
 jenigen Alkohole mit Alkylresten  $R^1$ , die aus nativen  
 Quellen in großen Mengen preiswert zugänglich sind. Es  
 sind dies beispielsweise Alkohole (I), in denen  $R^1$  für  
 einen unverzweigten Alkylrest, bevorzugt mit 8 bis 22  
 30 C-Atomen, steht. Als solche kommen die n-Alkanole aus  
 der Gruppe Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Do-  
 decanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexa-  
 decanol, Heptadecanol, Octadecanol, Nonadecanol, Eico-  
 sanol, Uneicosanol und Docosanol in Frage. Derartige  
 35 Alkohole, insbesondere die Vertreter dieser Gruppe mit

D7315 EP

einer geradzahligen Zahl von C-Atomen im Alkylrest, sind aus natürlichen Fetten und Ölen über die entsprechenden Fettsäuren durch an sich bekannte Reaktionen der Hydrierung der Carboxylgruppe preiswert und in großen Mengen im industriellen Maßstab zugänglich. Dabei können die erfindungsgemäß verwendeten Estersalze nicht nur von den reinen langkettigen Fettalkoholen der allgemeinen Formel (I) abstammen, sondern auch Estersalzmischungen sein, die aus im industriellen Herstellungsprozeß anfallenden Mischungen derartiger langkettiger Fettalkohole (I) entstehen. Als derartige Mischungen, in denen Estersalze langkettiger Fettalkohole der allgemeinen Formel (I) vorkommen, in denen  $R^1$  für eine Mischung unverzweigter Alkylreste im Bereich von 12 bis 18 steht, können die unter dem Warenzeichen "Lorol<sup>R</sup>" vertriebenen Alkoholgemische angesehen werden. Desgleichen sind auch entsprechende Estersalzmischungen aus Mischungen langkettiger Fettalkohole (I) bevorzugt verwendbar, die aus Mischungen von Cetylalkohol, also einem gesättigten Alkohol (I) mit einem unverzweigten  $C_{16}$ -Alkylrest, und Oleylalkohol, d.h. einem in 9,10-Position ungesättigten Alkohol mit einem unverzweigten  $C_{18}$ -Alkylrest, resultieren. Derartige Mischungen sind unter dem Handelsnamen "Ocenol<sup>R</sup>" mit unterschiedlichen Anteilen des ungesättigten Oleylrestes erhältlich, beispielsweise "Ocenol<sup>R</sup> 50/55" oder "Ocenol<sup>R</sup> 92/96".

Die erfindungsgemäß verwendeten Estersalze können zudem von langkettigen Fettalkoholen (I) abstammen, in denen  $R^1$  für einen verzweigten Alkylrest steht. Alkohole mit derartigen verzweigten Alkylresten können beispielsweise dadurch entstehen, daß man Alkohole synthetischer oder nativer Herkunft der sogenannten "Guerbet-Reaktion" unterwirft, aus der im wesentlichen 2-Alkyl-alkan-1-ole erhalten werden.

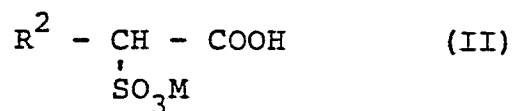
D7315 EP

Als Beispiel für verzweigte Alkohole seien 2-Ethylhexanol, 2-Hexyldecanol und 2-Hexadecyleicosanol genannt. Weiterhin können auch dimerisierte ungesättigte Fettalkohole zur Veresterung eingesetzt werden. Als  
 05 solcher Alkohol kann beispielsweise dimerisierter Oleylalkohol ("Sovermol<sup>R</sup>") angesehen werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Estersalze können außerdem auch von langkettigen Fettalkoholen der allgemeinen Formel (I) abstammen, deren Rest R<sup>1</sup> ein einfach oder mehrfach oxethylierter Alkylrest ist. Derartige Reste R<sup>1</sup> weisen im Alkylrest 8 bis 18 C-Atome auf und enthalten außerdem 1 bis 10 Oxethylgruppen, wobei  
 10 betont wird, daß die Zahl der Oxethylgruppen pro Alkoholmolekül (I) als durchschnittlicher Oxethylierungsgrad des jeweiligen Alkohols anzusehen ist und infolge des Herstellungsprozesses in einem mehr oder weniger engen Bereich schwanken kann.

20 Bevorzugt werden auch in diesem Fall Ester langkettiger Fettalkohole (I), deren Alkylrest 12 bis 18 C-Atome und eine Zahl von Ethoxygruppen im Molekül aufweist, die im Bereich von 3 bis 6 liegt.

25 Die  $\alpha$ -Sulfofettsäurekomponente der erfindungsgemäß verwendeten Estersalze hat die allgemeine Formel (II)



30 in der R<sup>2</sup> für unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 10 bis 20 C-Atomen und M für ein halbes Äquivalent eines Metalls aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Barium und Zink stehen. R<sup>2</sup> kann somit ein geradkettiger

35

D7315 EP

Alkylrest aus der Gruppe Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tri-  
decyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl,  
Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl sein oder auch für  
die entsprechenden verzweigten Isomere der genannten  
05 Alkylreste stehen. Die  $\alpha$ -Sulfofettsäurekomponente der  
erfindungsgemäßen Ester stammt bevorzugt aus Fett-  
säuren natürlicher Herkunft, die in großen Mengen aus  
nativen Fetten und Ölen durch Fettspaltung zugänglich  
gemacht werden können. Die natürlich resultierenden  
10 Fettsäuren werden durch gegebenenfalls notwendige hy-  
drierende Härtung und anschließende, an sich bekannte,  
Sulfonierung in  $\alpha$ -Position zur Carboxylgruppe in die  
 $\alpha$ -Sulfofettsäuren der allgemeinen Formel (II) über-  
führt, die eine der Komponenten für die erfindungsge-  
15 mäß verwendeten Estersalze langkettiger Fettalkohole  
mit  $\alpha$ -Sulfofettsäuren sind. Bevorzugt werden für der-  
artige Ester die aus der Spaltung natürlicher Fette  
und Öle resultierenden Fettsäuregemische verwendet.  
Als bevorzugte Gemische derartiger Fettsäuren werden  
20 solche angesehen, deren C-Zahl im Bereich von 12 bis  
18 liegt, so daß  $R^2$  für die  $\alpha$ -Sulfofettsäurekomponente  
der erfindungsgemäß verwendeten Estersalze ein gerad-  
zahliger unverzweigter Alkylrest im Bereich von 10 bis  
16 ist. Als Edukte, die auf dem aufgezeigten Wege zu  
25 den  $\alpha$ -Sulfofettsäurekomponenten (II) der Estersalze  
(III) führen, sind somit Laurinsäure, Myristinsäure,  
Palmitinsäure, Stearinsäure, Lauroleinsäure, Myrist-  
oleinsäure, Palmitoleinsäure und Ölsäure anzusehen.  
Hydrierung ungesättigter Reste  $R^2$ , anschließende Sul-  
30 fonierung und Umsetzung mit Basen des Typs  $M_2(OH)_2$   
bzw. entsprechenden Salzen im alkalischen Medium führt  
zu den  $\alpha$ -Sulfofettsäuresalzen der allgemeinen Formel  
(II).

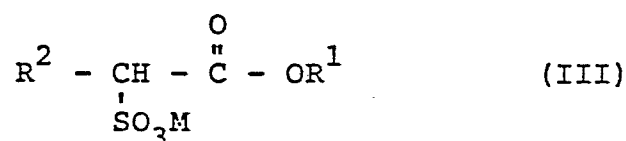
35



D7315 EP

Die erfindungsgemäß verwendeten Estersalze können, wie beschrieben, von Salzen (II) stammen, in deren Formel M für ein halbes Äquivalent eines zweiwertigen Metalls aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Barium und Zink steht. Unter einem halben Äquivalent eines der genannten zweiwertigen Metalle ist dabei zu verstehen, daß ein Metallatom in der Lage ist, zwei jeweils einwertige  $\alpha$ -Sulfofettsäurereste zu binden.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Estersalze (III) langkettiger Fettalkohole mit  $\alpha$ -Sulfofettsäuresalzen ist als solches bekannt. Die aus diesem Verfahren resultierenden Estersalze der allgemeinen Formel (III)



in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und M die oben genannten Bedeutungen haben können, entstehen beispielsweise dadurch, daß man die Fettalkohole (I) mit  $\alpha$ -Sulfofettsäuren oder deren Salzen der allgemeinen Formel (II) in einem geeigneten organischen Lösungsmittel - gegebenenfalls in Gegenwart katalytischer Säuremengen - umsetzt, das Lösungsmittel nach an sich bekannten Methoden entfernt und die Produkte, sofern erwünscht, nach ebenfalls bekannten Methoden reinigt und isoliert. Es ist jedoch auch möglich, die Produktlösungen unmittelbar, d.h. ohne die Salze (III) in Reinform zu isolieren, für die Korrosionsinhibierung zu verwenden.

Als Katalysatoren für das genannte Verfahren haben sich insbesondere anorganische Mineralsäuren bewährt, von denen im allgemeinen Schwefelsäure besonders be-

D7315 EP

05 vorzugt wird. Es können jedoch auch saure Ionenaustauscher oder andere, an sich bekannte, saure Katalysatoren eingesetzt werden. Die Veresterungsreaktion wird normalerweise in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Als solche Lösungsmittel kommen beispielsweise Toluol oder Xylol in Frage. Die Reaktionstemperaturen der Veresterungsreaktion liegen je nach eingesetztem Alkohol (I) und  $\alpha$ -Sulfofettsäuren bzw. deren Salzen (II) unterschiedlich hoch und betragen  
10 normalerweise 0 bis 140°C.

Wie bei zahlreichen anderen Veresterungsreaktionen kann es vorteilhaft sein, die bei der Veresterung gebildete Wassermenge nach an sich bekannten Methoden zu  
15 entfernen. Dies geschieht im einfachsten Falle mit Hilfe eines als "Schlepper" geeigneten organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet und dieses dadurch aus der Reaktionsmischung abzieht. Dadurch wird das Gleichgewicht der Veresterungsreaktion  
20 sukzessive zu den Produkten hin verschoben.

Nach Abschluß der Reaktion, der beispielsweise an der Abscheidung der vorher berechneten Wassermenge erkannt werden kann, wird das organische Lösungsmittel nach an  
25 sich bekannten Methoden entfernt. Dies kann beispielsweise durch Destillation bei Normaldruck oder vermindertem Druck geschehen. Das erhaltene Produktgemisch wird dann - sofern noch erforderlich - nach ebenfalls bekannten Methoden (Neutralisation) in die erfindungsgemäß verwendeten Salze (III) überführt.  
30

Auf dem skizzierten Verfahrenswege werden dann die Ester bzw. deren Salze (III) erhalten oder Mischungen verschiedener Verbindungen, nämlich dann, wenn als  
35

$\alpha$ -Sulfofettsäure-Edukt Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) oder als Fettalkohol-Edukt (I) Fettalkoholmischungen verwendet wurden.

- 05 Als ein bevorzugter Weg zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Estersalze der allgemeinen Formel (III) ist es jedoch anzusehen, von Fettsäurealkylestern, bevorzugt Fettsäuremethylestern, aus teilsynthetischer bzw. synthetischer Herstellung auszugehen,
- 10 diese Ester nach an sich bekannten Methoden mit  $\text{SO}_3$  in  $\alpha$ -Stellung zu sulfonieren, die Sulfonierungsprodukte nach ebenfalls bekannten Methoden, beispielsweise durch Bleichung mit Wasserstoffperoxid, dem üblichen Qualitätsstandard anzupassen und die auf diesem Weg erhaltenen, in  $\alpha$ -Stellung sulfonierten Fettsäurealkylester unter Zugabe eines Überschusses eines Alkohols  $\text{R}^1\text{-OH}$  (I), in dem  $\text{R}^1$  die oben angegebenen Bedeutungen hat, umzuestern. Ein wesentlicher Vorteil dieser Vorgehensweise ist darin zu sehen, daß die aufeinanderfolgenden Reaktionen ohne Isolierung der Zwischenprodukte durchgeführt und dabei vergleichsweise hohe Produktausbeuten erhalten werden können, die durch anschließende, nach bekannten Methoden erfolgende Neutralisation unmittelbar zu den gewünschten, erfindungsgemäß verwendbaren Estersalzen der allgemeinen Formel (III) führt.
- 25

Sowohl die Salze der Ester der allgemeinen Formel (III) als auch Mischungen verschiedener solcher Verbindungen sind als Korrosionsschutzmittel in Ölen und ölhaltigen Emulsionen vorzüglich geeignet. Besonders bevorzugt werden sie als Korrosionsschutzmittel in Schmierölen, Schmierfetten, Kraftübertragungsölen und Metallbearbeitungsemulsionen auf Mineralölbasis einge-

D7315 EP

05 setzt. Die erfindungsgemäß verwendeten Salze (III)  
sind dabei in Mineralölen bzw. ölhaltigen Emulsionen  
hervorragend löslich und weisen gegenüber den aus dem  
Stand der Technik bekannten Korrosionsschutzmitteln  
10 wie Petrolsulfonaten oder vergleichbaren Verbindungen  
den großen Vorteil auf, daß sie in lange bekannten und  
damit bestens untersuchten Verfahren in großen Mengen  
preiswert zugänglich gemacht werden können. Außerdem  
sind sie toxikologisch völlig unbedenklich und können  
15 grundsätzlich besser abgebaut werden als die herkömm-  
lich als Korrosionsschutzmittel verwendeten Petrolsul-  
fonate.

15 Die zum Einsatz gelangenden Mengen der erfindungsgemäß  
verwendeten Salze (III) liegen je nach Anwendungsge-  
biet im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf  
die jeweilige Ölbasis, bevorzugt im Bereich zwischen  
0,5 und 5 Gew.-%. Die korrosionsinhibierende Wirkung  
ist schon bei niedrigen Konzentrationen der Wirkung  
20 herkömmlicher, aus dem Stand der Technik bekannter  
Mittel vergleichbar und ist bei Anwendungskonzentra-  
tionen in gleicher Größenordnung zum Teil sogar besser  
als die korrosionsinhibierende Wirkung von syntheti-  
schen Sulfonaten, wie Petrolsulfonaten.

25 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele  
näher erläutert.

#### Beispiel 1

30 Herstellung der erfindungsgemäßen Ester.

Calciumsalz von  $\alpha$ -sulfonyliertem C<sub>12-18</sub>-Fettsäureoleyl-  
ester

D7315 EP

## Eingesetzte Fettstoffe:

- 05 A  $C_{12-18}$ -Fettsäuremethylester-Fraktion aus gehärtetem Palmkernfettsäuremethylester,  
C-Kettenverteilung: 48 %  $C_{12}$ , 18 %  $C_{14}$ , 10 %  $C_{16}$ ,  
23 %  $C_{18}$ .  
Verseifungszahl: 234,  
Jodzahl: 0,1.
- 10 B Oleylalkohol durch Hydrierung von angereichertem technischen Ölsäuremethylester (im Handel z.B. unter der Bezeichnung Ocenol<sup>R</sup> 92/96).

## Kettenverteilung:

	$C_{16}$ gesättigt	2,4 %
	$C_{18}$ "	2,3 %
15	$C_{20}$ "	2,4 %
	$C_{16}$ einfach ungesättigt	1,7 %
	$C_{18}$ " "	81,8 %
	$C_{20}$ " "	1,1 %
20	$C_{18}$ zweifach bzw. dreifach ungesättigt	7,0 %

Hydroxylzahl 206,

Jodzahl 95.

- 25 240 g (1 mol) des Esters (A) wurden mit 72 g (0,9 mol)  $SO_3$  sulfoniert, indem man aus 100 g 65 %igen Oleums das enthaltene  $SO_3$  freisetzte und gasförmig im Gemisch mit Stickstoff im Verhältnis 5 Vol.-%  $SO_3$ / 95 Vol.-%  $N_2$  bei einer Temperatur von 80°C über eine Zeitdauer von ca. 1 h durch den Ester (A) leitete. Man ließ ca.
- 30 1/2 h bei 80°C nachreagieren. Das schwarze Sulfonierungsprodukt wurde durch Zugabe von 2 % von 35 %igem Wasserstoffperoxid aufgehellt.

- 35 Zu dem gebleichten Produkt wurden 410 g (1,5 mol) Oleylalkohol (B) gegeben. Es wurde dann 4 h auf 90°C

D7315 EP

unter Rühren und im Wasserstrahlvakuum erhitzt. Das dabei freigesetzte Methanol (32 g) wurde in einer Kühlfalle kondensiert. Von dem Umsetzungsprodukt wurde die Säurezahl mit 56 bestimmt.

05

Zur Neutralisation wurden 25,5 g Calciumhydroxid in einer Mischung von 300 g Wasser und 100 g Isopropanol vorgelegt. Das Sulfonierungsprodukt wurde zugetropft. Das neutralisierte Produkt (pH 5 bis 8) schied sich in der Wärme als leichtere Phase ab, in der das Calciumsalz zusammen mit etwas Isopropanol, nicht sulfonierten Esteranteilen sowie unverbrauchtem Oleylalkohol vorlag. Diese Phase wurde abgetrennt und im Vakuum bei 90°C von Isopropanol und Wasserresten befreit. Im Endprodukt, das bei Raumtemperatur langsam erstarrte, wurden 1,9 % Ca analysiert.

10

15

#### Beispiele 2 bis 4

20

In derselben Vorgehensweise wie in Beispiel 1 wurde die Neutralisation mit Magnesiumhydroxid, Bariumhydroxid und Zinkoxid anstelle von Calciumhydroxid vorgenommen. Es wurden dabei Salze von  $\alpha$ -sulfonyliertem C<sub>12-18</sub>-Fettsäureoleylester mit folgenden Analysenwerten erhalten:

25

Magnesiumsalz (Beispiel 2): 1,5 % Mg

Bariumsalz (Beispiel 2): 7,0 % Ba

Zinksalz (Beispiel 4): 3,7 % Zn.

30

#### Beispiele 5 bis 7

Die Vorgehensweise bei diesen Beispielen entsprach der bei Beispielen 1 bis 4, aber mit dem Unterschied, daß

35

D7315 EP

jetzt die Sulfonierung mit 1,2 mol  $\text{SO}_3$  anstelle von 0,9 mol  $\text{SO}_3$  vorgenommen wurde.

	Bsp.	zur Umesterung ein- gesetzter Alkohol	zur Neutralisation eingesetzte Base	Analyse
05				
	5	2-Ethylhexanol	$\text{Ca(OH)}_2$	4,2% Ca
	6	Laurylalkohol techn. <sup>a)</sup>	ZnO	4,9% Zn
10	7	Talgalkohol + 5EO <sup>b)</sup>	$\text{Ca(OH)}_2$	1,6% Ca

a) gesättigter Alkohol aus Kokosfettsäure,  
C<sub>12-18</sub>-Fraktion, Hydroxylzahl 271

15 b) durch Oxethylierung von gesättigtem Talgalkohol mit  
5 mol Ethylenoxid, Hydroxylzahl 119.

#### Beispiel 8

20 Reindarstellung des Bariumsalzes von  $\alpha$ -Sulfo-C<sub>12-18</sub>-  
fettsäureoleylester aus dem Natriumsalz durch Fäll-  
lungsreaktion.

a) Herstellung des Natriumsalzes

25 Der nach Beispiel 1 durch Sulfonierung und Umesterung  
mit Oleylalkohol gewonnene  $\alpha$ -Sulfoester wurde mit Na-  
tronlauge anstelle von Calciumhydroxid neutralisiert.  
Durch Extrahieren der wässrig-isopropanolischen Lösung  
mit Petrolether wurden alle unsulfierten Anteile ent-  
30 fernt. Dann wurde die Salzlösung im Vakuum eingedampft  
und getrocknet. Der trockene Eindampfungsrückstand  
wurde mit Essigsäureethylester versetzt (500 g Essig-  
ester auf 20 g Rückstand) und in der Hitze 10 min bei  
Rückflußtemperatur behandelt. Die Lösung wurde fil-

35

D7315 EP

triert und eingedampft. Im Eindampfrückstand (Natriumsalz) wurden 4,1 % Na analysiert (berechnet: 3,95 % Na).

05      b) Herstellung des Bariums Salzes

20 g (0,034 mol) des nach (a) hergestellten Natriumsalzes wurden in Wasser/Isopropanol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 4,2 g (0,017 mol)  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  versetzt. Es bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der abfiltriert wurde. Nach Trocknung bei 50°C im Hochvakuum wurden in dem erhaltenen Bariumsalz (17,2 g) von  $\alpha$ -Sulfo- $\text{C}_{12-18}$ -fettsäureoleylester 10,4 % Ba analysiert (außerdem 0,2 % Na) (berechnet: 10,9 % Ba). Diese Verbindung erwies sich als

10

15      löslich in Mineralöl.

Beispiel 9

In zu Beispielen 1 bis 8 analoger Weise wurden noch

20      weitere Estersalze der allgemeinen Formel (III) hergestellt, die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgelistet sind.

25

30

35



D7315 EP

Tabelle 1

Estersalze der allgemeinen Formel (III)

05	Bsp.	zur Umesterung einge- setzter Alkohol ( $R^1$ -OH)	$R^2$	M
	9a	2-Ethylhexanol	$C_{10/16}H_{21/33}$	1/2 Ba
	9b	Dodecanol	"	1/2 Ca
	9c	Laurylalkohol, techn. <sup>4+)</sup>	"	1/2 Ca
10	9d	Laurylalkohol, techn. <sup>4+)</sup>	"	1/2 Zn
	9e	Oleyl-Cetylalkohol <sup>1+)</sup>	"	1/2 Ca
	9f	Oleylalkohol <sup>2+)</sup>	"	1/2 Ca
	9g	Oleyl-Cetylalkohol <sup>1+)</sup>	"	1/2 Zn
	9h	Oleylalkohol <sup>2+)</sup>	"	1/2 Zn
15	9i	Oleylalkohol <sup>2+)</sup>	"	1/2 Ba
	9k	Oleylalkohol <sup>2+)</sup>	"	1/2 Mg
	9l	dimeris. Oleylalkohol <sup>3+)</sup>	"	1/2 Ca
	9m	dimeris. Oleylalkohol <sup>3+)</sup>	"	1/2 Zn
	9n	$C_{32/36}$ -Guerbetalkohol	"	1/2 Ca
20	9o	$C_{32/36}$ -Guerbetalkohol	"	1/2 Zn
	9p	Talgalkohol + 5 EO <sup>5+)</sup>	"	1/2 Ca

## Anmerkungen:

- 1+) Ocenol<sup>R</sup> 50/55  
 25 2+) Ocenol<sup>R</sup> 92/96  
 3+) Sovermol<sup>R</sup>  
 4+) Lorol<sup>R</sup>  
 5+) EO = Ethylenoxid

30 Beispiel 10

Nach DIN 51585 wurden Stahlstäbe (Materialzusammensetzung:  $C_K$  15, Oberfläche entfettet und geschmiegelt) in

D7315 EP

gerührten Mischungen aus Mineralöl und künstlichem Meerwasser im Verhältnis 10 : 1 (Verfahren B nach DIN 51585) bei 60°C 24 h gelagert.

05 Nach Ablauf der vorgeschriebenen Prüfdauer wurden die Prüfkörper auf Korrosionserscheinungen beurteilt. Die Bewertung erfolgte in diesem wie auch den folgenden Beispielen nach folgender Skala:

- 10 0: keine Korrosion,  
1: Spuren von Korrosion,  
2: leichte Korrosion (korrodierte Fläche  $\leq 5$  %),  
3: mäßige Korrosion (korrodierte Fläche im Bereich zwischen 5 und 20 %) und  
15 4: starke Korrosion (korrodierte Fläche über 20 %).

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

20 Vergleichsbeispiel 1a

In analoger Weise wie in Beispiel 10 beschrieben wurden identische Stahlstäbe 24 h in Öl-Meerwasser-Mischungen bei 60°C gelagert, die keinen Inhibitor enthielten. Die Ergebnisse (Vgl. 1a) sind ebenfalls der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 1b

30 In analoger Weise wie in Beispiel 10 beschrieben wurden identische Stahlstäbe 24 h in Öl-Meerwasser-Mischungen bei 60°C gelagert, die als kommerziell erhältlichen Inhibitor ein synthetisches Calciumpetrolsulfonat (Vgl. 1b) enthielten. Die Ergebnisse sind  
35 ebenfalls der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

D7315 EP

Tabelle 2

Korrosionstest nach DIN 51585 (B) unter Verwendung der Estersalze (III).

Mineralöl: naphthenisch.

05

Verb. aus Korrosionsgrad bei einer Inhibitorkonzen-  
Bsp. 9 tration von (%)

		0,05	0,1	0,5	1,0
10	a	0	0	0	0
	b	2	0	0	0
	c	2	2	0	0
	f	0	0	0	-
	g	2	0	0	-
15	h	1	0	0	-
	i	0	0	0	-
	k	2	0	0	-
	l	0	0	0	-
	m	2	0	0	-
20	o	4	2	0	-
	p	2	1	0	-
	Vgl. 1a	4			
	Vgl. 1b	1	1	1	

25

Beispiel 11

Feuchtigkeitskammer-Test

30

Nach DIN 51359 wurden sandgestrahlte Stahlbleche  
088 St 1405 (entfettet) (Maße: 25 mm x 50 mm) in ein  
naphthenisches Mineralöl getaucht, das als Korrosions-  
inhibitoren Estersalze (III) enthielt. Die mit dem  
korrosionsinhibierenden Mineralöl beaufschlagten Prüf-

35

körper wurden nach einer bestimmten Abtropfdauer oder Trockendauer in eine Feuchtigkeitskammer gehängt und 30 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre nach DIN 51359 gelagert, wobei eine kontinuierliche Luftzufuhr von 875 l/h und eine Temperatur von 50°C sowie eine relative Luftfeuchtigkeit von 100 % eingestellt wurde. Nach Ablauf der vorgeschriebenen Prüfdauer wurden die Prüfkörper auf Korrosionserscheinungen beurteilt, wobei für den Korrosionsgrad die in Beispiel 10 genannte Bewertungsskala zugrundegelegt wurde.

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

#### 15 Vergleichsbeispiel 2a

In gleicher Weise wie in Beispiel 11 beschrieben wurden Stahlbleche der genannten Qualität in ein Mineralöl getaucht, das keinen Inhibitor enthielt. Das Ergebnis ist ebenfalls der nachfolgenden Tabelle 3 (Vgl. 2a) zu entnehmen.

#### Vergleichsbeispiel 2b

25 In gleicher Weise wie in Beispiel 11 beschrieben wurden Stahlbleche der genannten Qualität in ein Mineralöl getaucht, das als handelsüblichen Inhibitor ein synthetisches Calziumpetrolsulfonat (Vgl. 2b) enthielt. Das Ergebnis ist ebenfalls der nachfolgenden  
30 Tabelle 3 zu entnehmen.

D7315 EP

Tabelle 3

Korrosionstest nach DIN 51359 (Feuchtigkeitskammer)  
unter Verwendung der Estersalze (III) (Konz. 10 %).

05	Verb. aus	Korrosionsgrad bei Prüfdauer von			
	Bsp. 9	2 d	10 d	20 d	30 d
10	a	0	0	2	3
	b	0	0	0	1
	c	0	0	0	0
	d	0	0	0	0
	e	0	0	0	0
	f	0	0	0	0
15	g	0	0	0	0
	h	0	0	0	0
	i	0	0	0	0
	k	0	0	1	1
	l	0	0	0	1
20	m	0	0	0	0
	n	0	0	0	1
	o	0	0	0	2
<hr/>					
	Vgl. 2a			4	
	Vgl. 2b	1	1	1	1
25	<hr/>				

Beispiel 12

Graugußspäne-Filterpapiertest.

30 In Anlehnung an DIN 51360/Teil 2 wurden Graugußspäne  
auf einem Rundfilter mit einer Mineralöl-Meerwasser-  
Emulsion nach DIN 51360/Teil 2 benetzt, wobei diese  
Mineralölemulsion auch Estersalze (III) als Korro-  
sionsinhibitoren in einer Konzentration von 2 Gew.-%

35

D7315 EP

enthielt. Nach einer Einwirkdauer von 2 h bei Raumtemperatur wurden die Korrosionsabzeichnungen auf dem Filterpapier nach dem in der Norm angegebenen Verfahren visuell beurteilt.

05

Die Emulsionen wurden aus einem Konzentrat der nachfolgenden Zusammensetzung nach üblichen Methoden und unter Einsatz von Wasser hergestellt, das eine Gesamthärte von 3,58 mmol  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  aufwies.

10

Das Konzentrat, das in Mengen von 4 bis 8 Gew.-% in Wasser eingegeben wurde, hatte die folgende Zusammensetzung:

15

60 % naphthenisches Mineralöl,  
15 % Emulgator (Addukt von 6,5 EO an Nonylphenol) und  
25 % des erfindungsgemäß verwendeten Estersulfonatsalzes (III).

20

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

### Vergleichsbeispiel 3

25

Entsprechend der in Beispiel 12 angegebenen Methode wurden die Graugußspäne mit einer Mineralölemulsion benetzt, die keinen Inhibitor enthielt. Die Rezeptur enthielt dabei naphthenisches Mineralöl und Emulgator in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1.

30

Die Ergebnisse sind ebenfalls der nachfolgenden Tabelle 4 (Vgl. 3) zu entnehmen.

35

D7315 EP

Tabelle 4

Korrosionstest nach DIN 51560/Teil 2 unter Verwendung der Estersalze (III) (Konzentration 2 %).

05	Verbindung aus Beispiel 9	Korrosionsgrad
	f	0
	g	0
	h	1
10	i	0
	l	1
	m	0
	n	0
	o	0
15	Vgl. 3	4

Beispiel 13

20 Massenabtragstest.

25 Stahlbleche der Qualität ST 1405, die entfettet und geschmiegelt worden waren (Größe: 25 mm x 50 mm), wurden in gerührten Mineralölemulsionen bei 50°C über zwei Wochen der Einwirkung einer chloridbelasteten und härtebelasteten Emulsion bei gleichzeitiger Begasung mit Luftsauerstoff ausgesetzt. Für jeden Inhibitortest wurden zwei Bleche eingesetzt. Nach Ablauf der Prüfungsdauer wurde bei beiden Blechen gravimetrisch der Massenverlust bestimmt und die erhaltenen Werte gemittelt.

30

Aus dem Vergleich der gemittelten Werte zu den gemittelten Abträgen bei einer Blindprobe aus inhibitor-

35

D7315 EP

freier Emulsion wurde danach der Korrosionsschutz in % gemäß der folgenden Gleichung errechnet:

05 
$$S = \frac{\Delta G_0 - \Delta G_I}{\Delta G_0} \times 100 \text{ (\%)}$$

In dieser Gleichung sind:

10  $\Delta G_0$  die Gewichts Differenz des Prüfbleches vor und nach  
der Lagerung in inhibitorfreier Emulsion und  
15  $\Delta G_I$  die Gewichts Differenz des Prüfbleches vor und nach  
der Lagerung in inhibitorhaltiger Emulsion.

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 5 zu entnehmen.

#### Vergleichsbeispiel 4

20 In gleicher Weise wie in Beispiel 13 beschrieben wurden  
Stahlbleche einer Mineralölemulsion ausgesetzt,  
die keinen Inhibitor enthielt. Das Gewichtsverhältnis  
Mineralöl : Emulgator in dieser Emulsion betrug 4 : 1.  
Als Emulgator wurde ein Addukt von 6,5 EO an Nonyl-  
phenol, als Öl ein naphthenisches Mineralöl verwendet.

25 Die Ergebnisse sind ebenfalls der nachfolgenden Tabelle  
5 (Vgl. 4) zu entnehmen.

30

35



Tabelle 5

Korrosionstest (Massenabtragstest) unter Verwendung der Estersalze (III).

	Verb. aus Bsp.	Konz. Inhibitor (%)	Massenabtrag		S (%)
			(mg)	(g/m <sup>2</sup> )	
05	9f	0,01	10	4,0	99,4
		0,05	0,5	0,2	99,9
	9i	0,01	12,5	4,86	99,2
10	Vgl. 4	0	156	625	0

Beispiel 14

15 Stahlbleche der Qualität ST 1405, die entfettet und geschmiegelt waren (Maße: 25 mm x 50 mm), wurden in Mineralölemulsionen getaucht, die 20 Gew.-% der nachfolgend angegebenen Konzentrate enthielten:

20 60 % naphthenisches Mineralöl,  
15 % Emulgator (Addukt von 6,5 EO an Nonylphenol) und  
25 % Estersulfonatsalz (III).

25 Die Prüfkörper wurden dann nach einer bestimmten Abtropfdauer und Trockendauer in einer Feuchtigkeitskammer mit wasserdampfgesättigter Atmosphäre (100 % relative Luftfeuchtigkeit) über 30 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Nach Ablauf der Prüfdauer wurden die Stahlbleche auf Korrosionserscheinungen beurteilt,  
30 wobei die in Beispiel 10 angegebene Bewertungsskala zugrundegelegt wurde.

D7315 EP

Die Emulsionen wurden aus den entsprechenden Konzentrationen (siehe oben) nach üblichen Methoden und unter Einsatz von Wasser mit einer Gesamthärte von 3,58 mmol  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hergestellt.

05

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 6 zu entnehmen.

#### Vergleichsbeispiel 5

10

Stahlbleche identischer Qualität wurden in der in Beispiel 14 angegebenen Art und Weise behandelt, wobei die Emulsionen keinen Inhibitor enthielten. Das Verhältnis Mineralöl : Emulgator in den Vergleichsemulsionen betrug 4 : 1.

15

Die Ergebnisse sind ebenfalls der nachfolgenden Tabelle 6 (Vgl. 5) zu entnehmen.

20

#### Tabelle 6

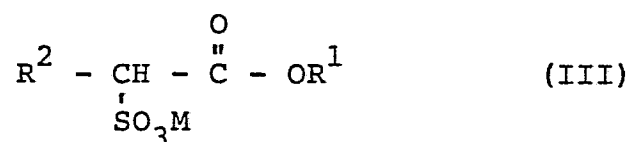
Korrosionstest unter Verwendung der Estersalze (III).

Verbindung aus		Korrosionsgrad nach			
Beispiel 9		2 d	10 d	20 d	30 d
25	e	0	0	0	0
	f	0	0	0	1
	g	0	0	0	1
	h	0	0	0	1
	i	0	0	0	0
30	k	0	0	0	2
	l	0	0	1	1
	m	0	0	0	0
	n	0	0	0	0
	o	0	0	0	0
35	Vgl. 5	4			

P a t e n t a n s p r ü c h e

## 1. Verwendung von Salzen (III)

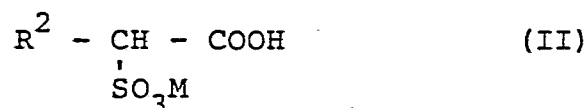
05



10 von Estern langkettiger Fettalkohole

mit  $\alpha$ -Sulfofettsäuresalzen (II)

15



wobei in den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III)

20  $\text{R}^1$  für einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest  
oder Alkenylrest mit 8 bis 36 C-Atomen oder einen  
einfach oder mehrfach oxethylierten Alkylrest mit  
8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 10  
Ethoxygruppen,

25  $\text{R}^2$  für einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest  
mit 10 bis 20 C-Atomen und

M für ein halbes Äquivalent eines zweiwertigen Me-  
talls aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Barium  
und Zink steht,

30 als Korrosionsinhibitoren in Ölen oder ölhaltigen  
Emulsionen in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen  
auf Ölbasis.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

35 daß in den allgemeinen Formeln  $\text{R}^1$  für einen unver-  
zweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen steht.

D7315 EP

3. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln  $R^1$  für Mischungen mehrerer Alkylreste steht.
- 05 4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln  $R^1$  für Mischungen von Alkylresten mit 12 bis 18 C-Atomen steht.
- 10 5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln  $R^1$  für Mischungen von Cetylresten und Oleylresten steht.
- 15 6. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln  $R^1$  für verzweigte Alkylreste von Guerbet-Alkoholen steht.
- 20 7. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln  $R^1$  für einen mehrfach oxethylierten Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen im Alkylrest und 3 bis 6 Ethoxygruppen steht.
- 25 8. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln  $R^2$  für einen geradzahligen unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 16 C-Atomen steht.
- 30 9. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Öle bzw. ölhaltigen Emulsionen Schmieröle, Schmierfette, Kraftübertragungsöle oder Metallbearbeitungsemulsionen auf Mineralölbasis sind.
- 35 10. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Estersalzen (III) 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Ölbasis, beträgt.