

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 557 839 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93102317.0**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 135/10, C10M 159/12,
/(C10M159/12,129:66,135:10),
C10N30:12,C10N70:00**

22 Anmeldetag: **15.02.93**

30 Priorität: **27.02.92 DE 4206047**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.09.93 Patentblatt 93/35

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

71 Anmelder: **RHEIN CHEMIE RHEINAU GmbH
Mülheimer Strasse 24-28, Postfach 81 04 09
D-68204 Mannheim(DE)**

72 Erfinder: **Schäfer, Volker, Dr.
Slevogtweg 10
W-6701 Altrip(DE)
Erfinder: Kohler, Robert
Marienstrasse 23
W-6839 Oberhausen(DE)
Erfinder: Pauli, Alfred, Dr.
Gerhart-Hauptmann-Strasse 18
W-6902 Sandhausen(DE)
Erfinder: Fessenbecker, Achim, Dr.
Römerstrasse 73
W-6900 Heidelberg(DE)**

74 Vertreter: **Gremm, Joachim, Dr.
Bayer AG Konzernverwaltung RP Patente
Konzern
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

54 **Nieder- und hochmolekulare Korrosionsschutzadditive auf Basis von Epoxiden.**

57 Verfahren zur Herstellung epoxidierter und anschließend mit nieder- oder höhermolekularen Sulfonsäuren umgesetzter Fettsäureester, insbesondere Methylester ungesättigter Fettsäuren und ihre Verwendung als korrosionshemmender Zusatz zu Schmierölen, insbesondere Schmierölen pflanzlicher Herkunft.

EP 0 557 839 A1

Metallische Gegenstände oder Konstruktionen, die abgeschmiert oder durch Öle oder Fette geschützt werden, benötigen häufig einen wirksamen Schutz gegen Korrosion. Aus diesem Grund wird den Ölen oder Fetten ein Inhibitor zugesetzt. Zweckmäßig ist dies bei Motorenfetten, hydraulischen Ölen, Schmierölen, bei den meisten Schmierfetten und den temporären Rostschutzmitteln.

Im Laufe der Zeit ist es gelungen, Inhibitoren zu entwickeln, die in Ölen oder Fetten als oxidierende Inhibitoren (Passivatoren) oder als Adsorptioninhibitoren wirken oder gleichzeitig auf beide Arten. Beispiele für oxidierende Inhibitoren sind Natriumnitrit oder Lithiumnitrit, welche als feste Salze im Fett feinverteilt werden können, ferner bestimmte organische Nitrite oder Chromate. Die größte Gruppe der in Öl eingesetzten Inhibitoren sind Adsorptioninhibitoren, die häufig aus Stickstoff- oder Schwefelverbindungen bestehen. Hierher gehören auch die Amine, welche entweder als solche oder als Salze niedriger Alkan-Carbonsäuren verwendet werden.

Die wichtigsten in Öl eingesetzten Inhibitoren sind die Alkali- und Erdalkalisalze höhermolekularer Sulfonsäuren, die man durch Neutralisation von sulfonierten Ölen (Petroleumsulfonate, Synthesulfonate) erhält. Es handelt sich hier um höhermolekulare Verbindungen, die über ihre polare Sulfonsäuregruppe auf der ganzen Metalloberfläche adsorbiert werden. Sie wirken dabei im allgemeinen auf doppelte Weise; d.h., sie verzögern sowohl die anodische als auch die kathodische Reaktion. Der lipophile Teil solcher Verbindungen trägt zur besseren Löslichkeit in Mineralölen bei.

Ein Nachteil der Erdalkalimetallsulfonate ist, daß bei Kombination mit anderen Additiven schwerlösliche Erdalkalimetallsalze entstehen können, die durch Ablagerungen auf den Metalloberflächen die tribologische Wirksamkeit beeinträchtigen können. Es können auch bei hohen Verarbeitungstemperaturen, bei denen die Öle verdampfen bzw. verbrennen, anorganische Salze auf der Metalloberfläche zurückbleiben, die z.B. beim Walzen von Feinstblechen störend sind. Ein weiterer Nachteil ist, daß bei der Herstellung metallhaltiger Sulfonate schwermetallhaltige Rückstände wie Bariumsulfat und Zinksulfat anfallen.

Die Anwendung metallhaltiger Korrosionsinhibitoren, insbesondere in offenen Tribosystemen ist eingeschränkt, da in Folge ihres hohen Metallgehaltes die biologische Abbaubarkeit durch Störung mikrobieller Abbauprozesse verzögert werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist, sulfonatähnliche Verbindungen bereitzustellen, die als Zusätze zu Mineralölen, Fetten und insbesondere nativen Ölen wie Rapsöl, guten Korrosionsschutz bewirken.

Es wurde gefunden, daß Umsetzungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern, vorzugsweise den Methylestern solcher Fettsäuren mit höhermolekularen Sulfonsäuren, die geforderten Eigenschaften besitzen.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung epoxidierten und anschließend mit nieder- oder höhermolekularen Sulfonsäuren umgesetzter Fettsäureester, insbesondere Methylester ungesättigter Fettsäuren als korrosionshemmender Zusatz zu Schmierölen, insbesondere Schmierölen pflanzlicher Herkunft.

Die erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukte können wie folgt hergestellt werden: Zur Umsetzung geeignete Sulfonsäuren sind z.B. höhermolekulare Monoalkylbenzolsulfonsäuren oder Dialkylbenzolsulfonsäuren. Als epoxidierte Fettsäureester werden bevorzugt die epoxidierten Methylester ungesättigter Fettsäuren oder Fettsäuregemische, z.B. Rüböl, Leinöl, Sojaöl oder Fischöl zugrundeliegende Fettsäuren eingesetzt. Die genannten Sulfonsäuren werden mit den epoxidierten Fettsäureestern, die Epoxidgehalte von 1,5 - 15 Gew.-% (Gew.-% Sauerstoff, bezogen auf epoxidierten Methylester), vorzugsweise 4 - 8 Gew.-% aufweisen, in Mengen von 10 - 60 Gew.-% (bezogen auf epoxidierten Fettsäureester) bei Temperaturen von 20 - 120 °C, vorzugsweise bei 30 - 60 °C, umgesetzt, wobei flüssige Produkte erhalten werden. Die Menge der Sulfonsäuren wird so bemessen, daß auf ein Mol Epoxidgruppen etwa ein Mol reaktionsfähige Sulfonsäuregruppe kommt. Bei nicht vollständiger stöchiometrischer Umsetzung soll das Reaktionsprodukt vorzugsweise noch Epoxidgruppen enthalten. Bevorzugte Sulfonsäuren sind höhermolekulare Dialkylbenzolsulfonsäuren.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte werden Ölen, insbesondere nativen Ölen, in Mengen von 0,01 - 70 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf reines Öl zugesetzt und verleihen diesen bedeutend bessere Korrosionsschutzeigenschaften als herkömmliche Korrosionsinhibitoren wie Metallsulfonate und Metallnaphthenate.

Je nach eingesetzter Sulfonsäure bzw. epoxidiertem Fettsäuremethylester können demulgierende oder emulgierende Produkte erhalten werden. Insbesondere für Hydraulik-, Getriebe- und Dampfturbinenöle bei denen HLP- und CLP-Anforderungen vorgeschrieben sind, ist der Einsatz von Schmierstoffen mit gutem Demulgierverhalten erforderlich.

Hydrauliköle HLP nach DIN 51 524 Teil 2 sind Druckflüssigkeiten aus Mineralölen mit Wirkstoffen zum Erhöhen des Korrosionsschutzes, der Alterungshständigkeit und zur Verminderung des Fressverschleißes. Schmieröle CLP nach DIN 51 517 Teil 3 sind Mineralöle mit Wirkstoffen zum Erhöhen des Korrosionsschutzes und der Alte-

rungsbeständigkeit sowie Wirkungen zum Herabsetzen des Verschleißes.

Damit in Hydraulikanlagen keine Störungen auftreten, müssen Hydrauliköle durch extrem feine Filter (z.B. 3 μm) gut filtrierbar sein. Die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte enthalten im Gegensatz zu herkömmlichen Sulfonaten keine Metallverbindungen, die oft die Filtrierbarkeit stören oder gar unmöglich machen und sind daher besonders gut filtrierbar.

Die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte eignen sich aufgrund ihrer wasserabweisenden und korrosionsschützenden Eigenschaften als Zusatz zu Dewatering-Fluids auf Basis von tiefsiedenden Kohlenwasserstoffen.

Aufgrund ihrer hohen Affinität zu biologisch schnell abbaubaren Grundölen wie Rapsöl, Sojaöl, Syntheseester, sind sie geeignete Additive zur Formulierung von biologisch schnell abbaubaren Schmierstoffen. Ihre biologische Abbaubarkeit ist durch die Verwendung von epoxidierten nativen Rohstoffen und das Fehlen von Metallionen wesentlich besser als die herkömmlicher Additive z.B. Metallsulfonate.

Beispiel 1

500 g Monoalkylbenzolsulfonsäure mit einer Säurezahl vom 78 mg KOH/g Substanz und 300 g Rüböl werden unter Rühren auf 40 °C erwärmt. Dazu gibt man innerhalb von 60 min portionsweise 400 g epoxidiertes Rüböl mit einem Epoxid-Gehalt von 5 Gew.-%. Anschließend läßt man noch 4 Stunden bei 40 °C nachreagieren. Das erhaltene Reaktionsprodukt kann ohne weitere Aufarbeitung als Korrosionsschutz-Additiv eingesetzt werden.

Beispiel 2

500 g Dialkylbenzolsulfonsäure mit einer Säurezahl vom 80 mg KOH/g Substanz und 300 g Rüböl werden unter Rühren auf 40 °C erwärmt. Dazu gibt man innerhalb von 60 min portionsweise 195 g 2-Ethylhexylglycidylether. Anschließend läßt man noch 4 Stunden bei 40 °C nachreagieren. Das erhaltene Reaktionsprodukt kann ohne weitere Aufarbeitung als Korrosionsschutz-Additiv eingesetzt werden.

Beispiel 3

500 g epoxidiertes Rübölsäuremethylester mit einem Epoxid-Gehalt von 5 Gew.-% wird auf 40 °C erwärmt. Dazu gibt man innerhalb von 60 min portionsweise 660 g Monoalkylbenzolsulfonsäure mit einer Säurezahl von 78 mg KOH/g Substanz. Anschließend läßt man noch 4 Stunden bei 40 °C nachreagieren. Das erhaltene Reaktionsprodukt

kann ohne weitere Aufarbeitung als Korrosionsschutz-Additiv eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung modifizierter Fettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man epoxidierte Fettsäureester mit Epoxidgehalten von 1,5 bis 15 Gew.-% bei 20 bis 120 °C mit Monoalkylbenzolsulfonsäuren oder Dialkylbenzolsulfonsäuren umsetzt.
2. Verwendung epoxidierter und anschließend mit nieder- oder höhermolekularen Sulfonsäuren umgesetzter Fettsäuren, insbesondere den Methylestern ungesättigter Fettsäuren als korrosionshemmender Zusatz zu Schmierölen, insbesondere Schmierölen pflanzlicher Herkunft.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 2317

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	US-A-3 096 357 (JÜRGEN PLAPPER) * Spalte 1, Zeile 69 - Spalte 2, Zeile 10 * * Spalte 2, Zeile 64 * * Spalte 3, Zeile 42 * * Spalte 4, Zeile 61 - Zeile 62 * ---	1	C10M135/10 C10M159/12 //(C10M159/12, 129:66,135:10) (C10N30:12) (C10N70:00)
Y	EP-A-0 335 429 (KING INDUSTRIES) * Seite 3, Zeile 17 - Zeile 39 * * Seite 3, Zeile 52 - Zeile 55 *	1	
A	* Seite 10, Zeile 16 * ---	2	
A	FR-A-1 570 355 (UNILEVER EMERY) * Seite 10, Zeile 15 - Zeile 21 * ---	2	
A	EP-A-0 247 467 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1,8 * ---	2	
A	US-A-2 763 615 (H.W. FAUST) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C10M C07G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10 JUNI 1993	
		Prüfer HILGENGA K.J.	
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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	