



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 10 L 10/04
C 10 M 1/26
C 23 F 11/10



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

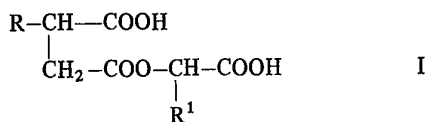
631 480

⑳ Gesuchsnummer:	12253/77	㉗ Inhaber:	Mobil Oil Corporation, New York/NY (US)
㉒ Anmeldungsdatum:	06.10.1977		
㉓ Priorität(en):	07.10.1976 US 730551	㉘ Erfinder:	Harry John Andress, jun., Wenonah/NJ (US)
㉔ Patent erteilt:	13.08.1982		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	13.08.1982	㉙ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ Einen Korrosionsinhibitor enthaltendes Material.

⑤⑦ Das Material enthält

- 1) einen überwiegenden Anteil einer flüssigen oder festen organischen Substanz und
- 2) eine Dicarbonsäureestersäure der Formel:



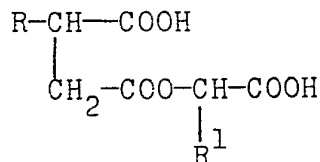
als Korrosionsinhibitor.

In Formel I bedeuten R eine Alkenylgruppe mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen und R¹ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, eine Alkarylgruppe, eine Carboxylgruppe oder eine Alkylcarboxylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

Die organische Substanz führt normalerweise bei Kontakt mit metallischen Oberflächen zu einer Beeinträchtigung derselben.

PATENTANSPRÜCHE

1. Einen Korrosionsinhibitor enthaltendes Material, dadurch gekennzeichnet, dass es einen überwiegenden Anteil einer flüssigen oder festen organischen Substanz, die normalerweise zu einer Beeinträchtigung metallischer Oberflächen bei Kontakt mit diesen führt, und einen geringen Anteil, der ausreicht, die Beeinträchtigung zu verhindern, einer Dicarbonsäureestersäure der Formel:



und/oder eines Aminsalszes davon enthält, wobei R eine Alkenylgruppe mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen und R¹ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, eine Alkarylgruppe, eine Carboxylgruppe oder eine Alkylcarboxylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen mit Alkylrest bedeuten.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Alkenylgruppe mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen und R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

3. Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Alkenylgruppe mit 12 Kohlenstoffatomen und R¹ eine Alkylgruppe mit 1 Kohlenstoffatom bedeuten.

4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Substanz Erdöldestillatbrennstofföl, Öl mit Schmierviskosität, Fett, Benzin, Naphtha, Brennöl, Dieselöl oder Hochofenöl ist.

5. Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Substanz Benzin ist.

6. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäureestersäure oder das Aminsalz derselben in einer Menge von 0,1 bis 100,0 kg je 1000 kg des Materials vorliegt.

Die Erfindung bezieht sich auf ein einen Korrosionsinhibitor enthaltendes Material.

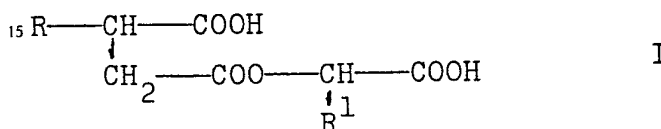
Es ist bekannt, dass gewisse Materialien einer Beeinträchtigung oder Verschlechterung durch Oxidation oder Korrosion unterworfen sind, wenn diese mit verschiedenen organischen Medien in flüssiger oder fester Form in Kontakt kommen. Beispielsweise ist es bekannt, dass flüssige Kohlenwasserstoffe in Form verschiedener Brennstofföle, wie Erdöldestillatkohlenwasserstofföle, Schmieröle oder Fette, dazu neigen, beträchtliche Mengen an Wasser zu akkumulieren, wenn diese längere Zeit in Vorratsbehältern aufbewahrt werden. Werden diese Kohlenwasserstoffe dann im Lauf ihres Gebrauchs mit Metalloberflächen in Kontakt gebracht, tritt eine Beeinträchtigung dieser Oberflächen aufgrund der Rostbildung und Korrosion ein. Werden solche Schmieröle in Schmiermittel in Form von Fetten eingebracht, werden ähnliche Beeinträchtigungen beobachtet.

Um diese Probleme zu lösen, wurden bereits verschiedene Materialien als Rostinhibitoren in organischen Zusammensetzungen vorgeschlagen. Beispielsweise wird in der US-PS 2 668 100 die Verwendung gewisser Carbonsäuremonocarbonsäuresalze der Glyoxalidine vorgeschlagen. In der US-PS 3 365 477 ist die Verwendung von Metallsalzen von Succinamidsäuren und in der US-PS 3 485 858 die Verwendung von Metallalkyl- oder Alkoxy-metallalkylestertetrapropenylsuccin-

naten beschrieben.

Es wurde nunmehr gefunden, dass gewisse neue Alkenylbernsteinsäureestersäuren und deren Aminsalze als Rost- oder Korrosionsinhibitoren äusserst wirksam sind. In organischen Zusammensetzungen verhindern oder reduzieren diese Verbindungen die Bildung von Rost auf metallischen Oberflächen, die mit diesen Verbindungen in Berührung stehen.

Die erfindungsgemässen Materialien enthalten einen überwiegenden Anteil einer flüssigen oder festen organischen Substanz, die normalerweise zu einer Beeinträchtigung metallischer Oberflächen bei Kontakt mit diesen führt, und einen geringen Anteil, der ausreicht, die Beeinträchtigung zu verhindern, einer Dicarbonsäureestersäure der Formel:



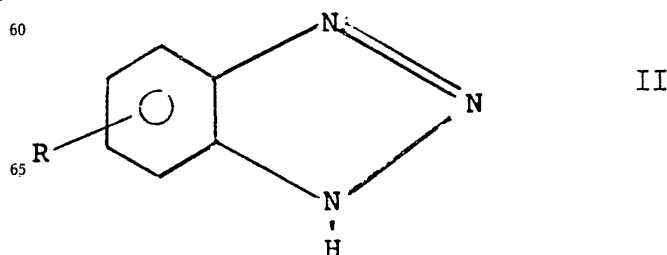
und/oder eines Aminsalszes davon, wobei R eine Alkenylgruppe mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen und R¹ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, eine Alkarylgruppe, eine Carboxylgruppe oder eine Alkylcarboxylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bedeuten. R ist vorzugsweise eine Alkenylgruppe mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen und R¹ vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Im allgemeinen werden die Verbindungen der Formel I durch Kondensation eines geeigneten Alkenylbernsteinsäureanhydrids mit einer geeigneten aliphatischen Hydroxysäure, z. B. Milchsäure, unter Atmosphärendruck (obwohl die Umsetzung gewünschtenfalls auch unter Druck durchgeführt werden kann) bei einer Temperatur zwischen etwa 105 und etwa 130° C hergestellt. Im allgemeinen wird kein Lösungsmittel verwendet, gewünschtenfalls kann jedoch mit Vorteil jedes geeignete Kohlenwasserstofflösungsmittel, z. B. Xylol, angewandt werden. Die Aminsalze können anschliessend durch Umsetzung der Estersäuren unter ähnlichen Temperatur- und Druckbedingungen mit einem Amin, z. B. Tolyltriazol, in einem Molverhältnis von Amin zu Estersäure zwischen etwa 1:1 und etwa 2:1 hergestellt werden.

Die verwendbaren aliphatischen Hydroxysäuren haben 2 bis 18 Kohlenstoffatome und umfassen Monocarbonsäure- und Dicarbonsäurehydroxysäuren sowie einwertige, zweiwertige und mehrwertige Hydroxysäuren, die Glycolsäure, Milchsäure, Hydroxybuttersäure, Mandelsäure, Glycerinsäure, Apfelsäure, Hydroxystearinsäure und Weinsäure. Milchsäure wird bevorzugt.

Geeignete Amine sind NH₃, aliphatische Amine mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, und zwar geradkettige oder verzweigte, primäre, sekundäre oder tertiäre, wie Äthylendiamin, Diäthylamin, Methylamin, Dimethyl-sec.-butylamin, Triazole, Arylamine, wie Anilin, N-Methylanilin, Diphenylamin und Naphthylamine, Fettsäureamine und substituierte Amine, wie Chloranilin.

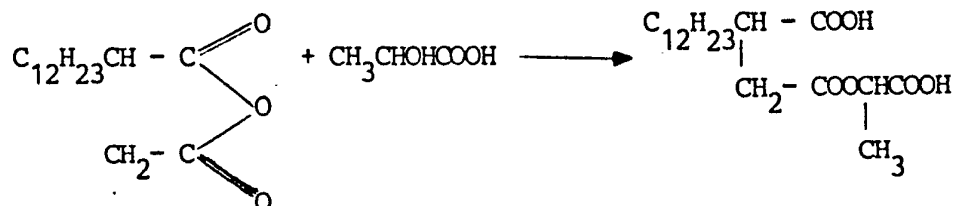
Vorzugsweise werden Triazole der nachstehendn allgemeinen Formel:



verwendet, in der R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet. Besonders bevorzugt werden Benzotriazol und Tolyltriazol.

Der Alkenylsubstituent des Bernsteinsäureanhydrids weist 4 bis 24 Kohlenstoffatome auf. Folglich sind geeignete Bernsteinsäureanhydride: Butenyl-, Isobutenyl-, Heptenyl-, Nonenyl- und Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid. Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid wird bevorzugt.

Die organische Substanz, die den Hauptteil der Materialien gemäss der Erfindung ausmacht, kann bestehen aus Erdöldestil-
latkohlenwasserstoffbrennölen, Benzin, Naphthas, verschiedene
Brennölen, Dieselöl, Hochofenöl, Ölen mit Schmierviskosi-
tät und Fetten, die sowohl aus synthetischen wie mineralischen
Ölgrundmaterialien stammen können.



Beispiel 2

Eine Mischung aus 178 g (0,5 Mol) des Produktes des Beispiels 1 und 67 g (0,5 Mol) Tolyltriazol wurden gerührt und allmählich auf 110 °C erhitzt und bei dieser Temperatur etwa 2 h gehalten. Anschliessend wurde auf 125 °C erhitzt und bei dieser Temperatur wiederum etwa 2 h gehalten, bis das Endprodukt, ein Monoaminsalz, erhalten wurde.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 178 g (0,5 Mol) des Produktes des Beispiels 1 und 133 g (1,0 Mol) Tolyltriazol wurden unter allmählichem Erhitzen auf 115 °C etwa 3 h gerührt, um das Endprodukt, ein Diaminsalz, zu bilden.

Die Verbindungen der Beispiele 1 bis 3 wurden in einer Benzinmischung getestet, die 40% katalytisch gecrackte Bestandteile, 40% katalytisch reformierte Bestandteile und 20% Alkylat enthielt und einen Siedebereich von etwa 32,2 bis 210 °C (90 bis 410 °F) aufwies. Die Untersuchung der rostinhibierenden Eigenschaften der Benzinmischung wurde gemäss dem ASTM Rostversuch D-665 während 48 h bei 26,7 °C (80 °F) durchgeführt, wobei destilliertes Wasser verwendet wurde. Dies ist ein dynamischer Test, der die Rostverhinderung von Eisenoberflächen in Pipelines, Rohren und dgl. angibt. Die nachstehend angegebenen Mischungen der Additive in den Brennstoffölen wurden dem Test unterzogen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Die Menge an Additiv, die einem bestimmten Material zugegeben wird, hängt von dem beabsichtigten Verwendungszweck des Materials und der spezifischen Natur der organischen Substanz ab. Überlicherweise enthalten die rost- und korrosionsinhibierten Materialien gemäss der Erfindung etwa 0,1 bis etwa 100,0 kg Additiv je 1000 kg Gesamtgewicht des Materials.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Eine Mischung aus 266 g (1 Mol) Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid und 90 g (1 Mol) Milchsäure wurde allmählich unter Rühren auf 120 bis 125 °C erhitzt und bei dieser Temperatur etwa 4 h unter Bildung der Estersäure gehalten.

25

Tabelle

Verbindung	Konzentration kg/1000 kg	Rostbewertung
Grundöl	0	starker Rost
Grundöl+ Produkt des Beispiels 1	1	kein Rost
Grundöl+ Produkt des Beispiels 2	1	kein Rost
Grundöl+ Produkt des Beispiels 3	1	kein Rost

Wie angegeben, wurde eine identische Mischung ohne Zusatz der neuen Additive gemäss der Erfindung unter gleichen Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse der Tabelle zeigen deutlich, dass die erfindungsgemässen Verbindungen eine Rostbildung vollständig verhindern, während die Benzinmischung ohne Zusatz eine starke Rostbildung bewirkt.

Die Zusammensetzungen gemäss der Erfindung können gewünschtenfalls verschiedene andere Zusätze oder Mischungen derselben zur Verbesserung und Änderung der Eigenschaften der Zusammensetzung enthalten. Beispiele solcher Additive sind Antioxidantien, Detergentien, Dispergiermittel und Stabilitätsverbesserer.