

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 002 530**  
**A1**

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 78101697.7

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 23 F 11/16**  
**C 10 M 1/46**

(22) Anmeldetag: 15.12.78

(30) Priorität: 20.12.77 DE 2756747

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.06.79 Patentblatt 79/13

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

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

(72) Erfinder: **Beyer, Karl-Heinz, Dr.**  
**Knietschstrasse 6**  
**D-6710 Frankenthal(DE)**

(72) Erfinder: **Wulz, Klaus, Dr.**  
**Ungsteiner Strasse 22**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

(72) Erfinder: **Getto, Elmar**  
**Tullastrasse 10**  
**D-6800 Mannheim(DE)**

(54) Verwendung saurer Ester von Phosphorsäuren mit alkoxylierten mehrwertigen aliphatischen Alkoholen als Korrosionsschutz- und Schmiermittel für Metalle.

(57) Verwendung saurer Ester von Phosphorsäuren mit mehrwertigen aliphatischen Diolen, Triolen oder Tetrolen, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, und die mit Propylenoxid und/oder Butylenoxid und gegebenenfalls zusätzlich mit Äthylenoxid alkoxyliert sind, als schaumarme Korrosionsschutz- und Schmiermittel für Metalle.

Der Alkylenoxidanteil in den Estern weist Molgewichte von 200 bis 8.000 auf.

Basisalkohole sind speziell Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Butandiol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit sowie das Umsetzungsprodukt zu Äthylendiamin mit 4 Mol Äthylenoxid, Propylenoxid oder 1,2-Butylenoxid.

Die Ester finden spezielle Verwendung in technischen Ölen, Oberflächenbehandlungsmitteln und Prozeßwässern der chemischen Industrie und anderer Industriezweige.

**EP 0 002 530 A1**

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/032949

Verwendung saurer Ester von Phosphorsäuren mit alkoxylierten mehrwertigen aliphatischen Alkoholen als Korrosionsschutz- und Schmiermittel für Metalle

---

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung saurer Phosphorsäureester als Korrosionsschutzmittel für Metalle, wobei die Alkoholkomponente durch definierte Alkoxyate mehrwertiger Alkohole dargestellt wird.
- 10 Die Gefahr der Korrosion besteht in vielen Fällen auf zahlreichen Anwendungsgebieten, bei denen Eisen, Stahl, andere eisenhaltige Metalle, aber auch Leichtmetalle, wie Aluminium, in Kontakt mit Wasser oder anorganisch- oder organisch-wässrigen Lösungen stehen.
- 15 Die Korrosivität des betreffenden wässrigen Mediums gegenüber Teilen aus Eisen, Eisenlegierungen, Stahl oder Aluminium, wie zum Beispiel Maschinen, Behälter, Rohre etc. muß vielfach durch korrosionsschützende Zusätze ver-
- 20 mindert oder ganz aufgehoben werden. Eine gewisse Verminderung der Korrosionsneigung erreicht man häufig schon durch Einstellung eines stärkeren alkalischen pH-Wertes, durch Zusatz von Alkalihydroxiden oder alkalisch reagierenden Salzen wie Soda, Borax, Alkaliphosphaten
- 25 u.a. oder auch von organischen Basen (Aminen).

Ze/sk

Eine merkliche Verminderung der Korrosivität des wäßrigen Mediums erreicht man auf diese Weise jedoch erst bei pH-Werten oberhalb von 9,5 bis 10. In diesen Fällen ist der Effekt keineswegs ausreichend, insbesondere, wenn eine  
5 länger währende Passivierung der Metalloberfläche nach Beendigung des Kontakts mit dem wäßrigen Medium erreicht werden muß. Oxidierende anorganische Salze wie Natriumchromat oder Natriumnitrit, aber auch Salpetersäure selbst bewirken in geeigneten Fällen eine echte Passivierung. To-  
10 xizität und Abwassergesetze verbieten heute jedoch weitgehend den Einsatz dieser Verbindungen. Die schichtbildende Passivierung mittels geeigneter organischer Verbindungen, die im interessierenden neutralen bis stärker alkalischen pH-Bereich meistens anionischen, aber  
15 auch nichtionischen oder höchstens schwach kationischen Charakter haben, ist dagegen allgemein anwendbar.

Vom anionischen Typ sind die Alkali- oder Aminsalze geradkettiger aliphatischer, gesättigter und ungesättigter Carbonsäuren zu nennen. Die Salze der Ölsäure haben sich besonders eingeführt. Auch die Salze von solchen aliphatischen Carbonsäuren, die Carbonamid- oder Sulfonamidgruppen enthalten, z.B. die Salze des Oleoylsarkosids oder Alkansulfonamidocarbonsäuren, sind seit  
20 längerer Zeit als wirksame Korrosionsinhibitoren für wäßrige Medien gegenüber Eisen und Stahl bekannt.

Wie aus der DAS 1 298 672 bekannt ist, werden neuerdings auch am Kern substituierte Arylsulfonamidocarbonsäuren  
30 bzw. deren Salze eingesetzt.

Alle diese Verbindungen haben aber auch beträchtliche Nachteile. Fettsäuresalze, besonders die Salze der Ölsäure, besitzen eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber  
35 der Wasserhärte, was die ohnehin nicht so günstige Kor-

rosionsschutzwirkung noch herabmindert.

Die Produkte mit Carbonamidgruppen sind weniger härteempfindlich, dafür aber nicht schaumarm, was ihre Einsetzbarkeit begrenzt.

Die am Kern substituierten Arylsulfonamidcarbonsäuren bzw. deren Salze sind nur dann gleichzeitig korrosionsschützend und genügend schaumarm, wenn sie am Amidstickstoff alkyliert sind. Dieses führt jedoch zu seinem zusätzlichen fabrikatorischen Aufwand.

Als Korrosionsinhibitoren bekannt sind seit langer Zeit auch die Salze von Mischungen aus Mono- und Diestern der Orthophosphorsäure. Je nach organischer Veresterungskomponente und Neutralisationsmittel können die verschiedensten Effekte eingestellt werden. Nach dem Stand der Technik allgemein bekannt sind folgende Typen:

- Phosphorsäureester mit kurzkettigem Alkyl-Rest (z.B. Isobutyl-)
- Phosphorsäureester mit längerkettigem Alkyl-Rest (Ester der Phosphorsäure mit Fettalkoholen)
- Phosphorsäureester mit Alkylphenol-Rest (z.B. Nonylphenol-)
- Phosphorsäureester von äthoxylierten Alkoholen (z.B. Fettalkoholäthoxylat-)
- Phosphorsäureester von äthoxylierten Alkylphenolen (z.B. Nonylphenoläthoxylat-)
- Phosphorsäureester von äthoxylierten und propoxylierten Fettalkoholen oder Alkylphenolen, wobei die Alkylenoxide in statistischer Verteilung oder als Blockcopolymerisate angelagert sein können.
- Phosphorsäureester von alkoxylierten einwertigen Alkoholen, bei denen auch Butylenoxid in die Polyätherkette eingebaut wurde.

Durch Veränderung der Alkyl- und Polyäther-Kettenlänge können unterschiedliche Öl- und Wasserlöslichkeiten der sauren Produkte und der neutralisierten Produkte eingestellt werden. Diese sauren Phosphorsäureester werden mit Alkalihydroxiden, Erdalkalihydroxiden oder organischen Basen wie Aminen (z.B. Alkanolaminen) neutralisiert. Je nach Anforderung läßt sich dadurch die Löslichkeit in Öl oder Wasser verändern.

Der Vorteil der Phosphorsäureester gegenüber anderen Korrosionsinhibitoren besteht darin, daß außer ihrer in wäßrigen und nichtwäßrigen Systemen gleichermaßen auftretenden Korrosionsschutzwirkung auch eine gute Schmierwirkung eintritt, die ebenfalls in wäßrigen und nichtwäßrigen Systemen zur Geltung kommt.

Bestimmte Phosphorsäureester, die in dieser Richtung entwickelt wurden, können als ausgesprochene Hochdruckschmiermittel (EP-Additive) gelten. Bei anderen Korrosionsinhibitoren muß die Schmierwirkung der entsprechenden Flüssigkeiten durch Zusätze von speziellen Schmieradditiven auf den geforderten Stand gebracht werden. Diese Schmieradditive sind in den meisten Fällen korrosionsfördernd, zumindest aber nicht korrosionsschützend. Die Verbindung von Korrosionsschutz und Schmierwirkung ist darum ein wichtiger und entscheidender Vorteil der Phosphorsäureester.

Das Hauptproblem, das bisher bei solchen Phosphorsäureestern bestand, ist ihre starke Schaumneigung. Gerade in wäßrigen Formulierungen und in Emulsionen konnten sie daher bisher nicht in großem Ausmaß eingesetzt werden. Zwar kann der entstehende Schaum durch entsprechende Mengen Schaumverhüter unterdrückt werden; diese Lösung

ist aber nur in wenigen Fällen anwendbar. Entweder wird dadurch die Wirtschaftlichkeit einer Rezeptur beeinträchtigt oder der Schaumverhüter hat Nebenwirkungen, die eine Anwendung ausschließen (z.B. Silikonentschäumer). Nun ist es zwar auch schon gelungen, Phosphorsäureester herzustellen, deren Salze in wässrigen Lösungen nur schwach schäumen, gleichzeitig verschlechtern sich aber, wie wir festgestellt haben, die Korrosionsschutz- und Schmiereigenschaften.

Das Ziel der Erfindung besteht nunmehr in Phosphorsäureestern, die als Säuren oder als Salze Korrosionsinhibierung, Schmierwirkung und Schaumarmut miteinander verbinden. Dabei soll außerdem eine gezielte Abstufung dieser drei Eigenschaften möglich sein.

Es wurde nun gefunden, daß mit sauren Phosphorsäureestern oder deren Salzen, deren Alkoholkomponente aus Alkoxy-laten mehrwertiger Alkohole besteht, und die gemäß den Patentansprüchen definiert sind, dieses Ziel in optimaler Weise erreicht werden kann.

Die Herstellung der sauren Ester ist einfach und geschieht in der Weise, daß man die - weiter unten noch näher zu definierenden - Alkoxy-late mit Orthophosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) Phosphorpentoxid oder Polyphosphorsäure in an sich bekannter Weise verestert. Man verwendet dabei vorzugsweise Phosphorpentoxid oder Polyphosphorsäure, um die zeitraubende Entfernung des bei der Veresterung entstehenden Reaktionswassers zu vermeiden. Hierbei sollte der Anteil an Polyphosphorsäure oder Phosphorpentoxid um 10 bis 15 Mol-% über der erforderlichen stöchiometrischen Menge liegen. Die Veresterung erfolgt sonst zweckmäßigerweise im Äquivalentverhältnis Alkoholkomponente zu Phosphorsäure wie 2:1 bis 1:2.

Bei der Veresterung entstehen Mono- und Diestergemische, wohingegen die Triester praktisch nicht gebildet werden. Die Gemische werden deshalb auch als "saure Ester" bezeichnet. Der Säureanteil in den Estergemischen kann mit Basen neutralisiert werden. Hierfür kommen alle gängigen anorganischen Basen wie NaOH, KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_3$  oder organische Basen wie  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylamine, Morphin und bevorzugt Mono-, Di- oder Tri- $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -alkanolamine wie Triäthanolamin oder Triisopropanolamin in Betracht. Die Menge an Base kann in gewissen Grenzen schwanken; zweckmäßigerweise wählt man ein Molverhältnis Ester: Base wie 1:1 bis 1:4.

Die Alkoxyate, die an den Alkoxyketten entständige Hydroxylgruppen tragen - im erfindungsgemäßen Sinne die alkoholische Veresterungskomponente der Phosphorsäure - sind ebenfalls in bekannter Weise erhältlich. Sie leiten sich von aliphatischen Diolen, Triolen und Tetrolen mit 2 bis 6 C-Atomen ab. Von diesen mehrwertigen Alkoholen sind z.B. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol oder 1,2-Butandiol, ferner Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit zu nennen. Außerdem kommen auch stickstoffhaltige Diole, Triole oder Tetrole in Betracht, z.B. Diäthanolamin, Triäthanolamin oder das Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Äthylen-diamin und 4 Mol Äthylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid.

Diese Basisalkohole werden dann mit den definitionsgemäßen Alkylenoxiden mit der Maßgabe alkoxyliert, daß der Alkylenoxid-Anteil in den entstandenen Alkoxylierungsprodukten ein Gesamt-molekulargewicht von 200 bis 8.000, vorzugsweise von 1.000 bis 4.000 aufweist.

Als Alkylenoxide können Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemische eingesetzt werden.

Des weiteren kann auch Äthylenoxid, jedoch nur im Gemisch mit Propylenoxid und/oder Butylenoxid eingesetzt werden.

5 Vorzugsweise setzt man die Alkohole um mit Propylenoxid allein, Butylenoxid allein, mit Propylenoxid und Äthylenoxid oder mit Äthylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid.

10 Werden mehrere Alkylenoxide eingesetzt, dann kann die Anlagerung blockweise, also nacheinander, oder durch Mischbegasung erfolgen, wobei im letzteren Fall die einzelnen Alkylenoxidreste statistisch im Molekül verteilt sind.

15 Die Mengenverhältnisse - falls mehrere Alkylenoxide eingesetzt werden - werden so gewählt, daß die Endprodukte (Ester) möglichst wenig säuren. Im Falle der Verwendung von Propylenoxid und Äthylenoxid sollte das Molverhältnis 5:5 bis 9:1, vorzugsweise 7:3 bis 9:1 betragen; im Falle der Verwendung von Propylenoxid, Butylenoxid und Äthylenoxid wählt man zweckmäßigerweise Verhältnisse von 5:4:1  
20 bis 1:1:1, d.h. Propylenoxid ist mindestens zu 50 Mol-% im Ansatz anwesend.

25 Die Alkoxylate können nach an sich bekannten Methoden aus den Basisalkoholen durch deren Umsetzung mit den Alkylenoxiden bei Temperaturen von 30 °C bis 160 °C unter dem Einfluß alkalischer Katalysatoren erhalten werden. Diese Operation ist bekannt; sie gehört zum Grundwissen der Fachwelt.

30 Die nach der Veresterung der Alkoxylate mit Phosphorsäure erhaltenen sauren Ester sind in zahlreichen Medien als ausgezeichnete schaumarme Korrosionsschutzmittel einsetzbar. Sie können in bestimmten Quantitäten eingesetzt werden, die sich nach der Art des Einsatzzweckes  
35 richten. Man verwendet, bezogen auf das entsprechende



in Frage stehende flüssige Medium, 0,1-5,0 Gew.-% oder gelegentlich mehr, bezogen auf das Medium, an erfindungsgemäßen Phosphorsäureestern bzw. ihren Salzen.

5 Anwendungsbeispiele sind: Schmieröle, Korrosionsschutzöle, Wärmeübertragungs-, Kälteübertragungs- und Hydraulikflüssigkeiten, mineralölfreie wasserlösliche Kühlschmierstoffe, Metallbearbeitungsemulsionen, Bohröle, Schleif- und Polieremulsionen bzw. -dispersionen, Metallreiniger der verschiedensten Art, synthetische Walzmittel, korrosionsschützende Oberflächenbehandlungsmittel, Korrosionsschutzemulsionen, Passivierungslösungen und Prozeßwässer der chemischer Industrie und anderer Industriezweige. Wie  
10 auch die bisher schon bekannten Phosphorsäureester haben die erfindungsgemäßen Verbindungen auch Tensideigenschaften und solubilisierende Eigenschaften. Sie können daher in allen Fällen eingesetzt werden, wo diese Eigenschaften in Verbindung mit der Schaumarmut, der Schmierwirkung und/oder dem Korrosionsschutz gebraucht werden.  
15  
20

Die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile:

#### Beispiel 1

15 Zu 292,5 Teilen eines Propoxylates aus 10 Teilen Dipropylenglykol, 282 Teilen Propylenoxid und 0,5 Teilen KOH gibt man bei 40-50 °C 30,5 Teile Polyphosphorsäure 84 % und rührt anschließend 8 Stunden bei 95-100 °C.  
30 Man erhält 322 Teile eines dunkelbraunen Öls.

#### Beispiel 2

35 Zu 200,5 Teilen eines Propoxylates aus 13,4 Teilen Dipropylenglykol, 186,6 Teilen Propylenoxid und 0,5 Teilen KOH

gibt man bei 40-50 °C 24,9 Teile Polyphosphorsäure 84 %  
und rührt anschließend 8 Stunden bei 95-100 °C nach.  
Man erhält 225 Teile eines rotbraunen Öls.

5 Beispiel 3

1705 Teile eines Propoxylates aus 134 Teilen Dipropylen-  
glykol, 1566 Teilen Propylenoxid und 1,5 Teilen KOH gibt  
man bei 40-50 °C 24,9 Teile Polyphosphorsäure 84 % versetzt  
10 und anschließend 8 Stunden bei 95-100 °C gerührt.  
Man erhält 1943 Teile eines rotbraunen Öls.

Beispiel 4

15 524 Teile eines Butoxylates aus 90 Teilen 1,4-Butandiol,  
2 Teilen KOH und 432 Teilen 1,2-Butylenoxid werden bei  
40-50 °C mit 73 Teilen Polyphosphorsäure 84 % versetzt  
und 6 Stunden bei 100 °C unter Vakuum (10-15 mm) gerührt.  
20 Man erhält 595 Teile eines dunkelbraunen Öls.

Beispiel 5

230 Teile eines Mischalkoxylates (statistische Verteilung)  
aus 10 Teilen Dipropylenglykol, 32,9 Teilen Äthylenoxid,  
25 186,6 Teilen Propylenoxid und 0,5 Teilen KOH werden bei  
40-50 °C mit 27,1 Teilen Polyphosphorsäure 84 % versetzt  
und anschließend 8 Stunden bei 95-100 °C gerührt.  
Man erhält 256 Teile eines dunkelbraunen Öls.

30 Beispiel 6

Zu 200,4 Teilen eines Mischalkoxylates aus 10 Teilen Di-  
propylenglykol, 25 Teilen Äthylenoxid, 165 Teilen Pro-  
pylenoxid und 0,4 Teilen KOH gibt man bei 40-50 °C 25  
35 Teile Polyphosphorsäure 84 % und rührt anschließend 8

Stunden bei 95-100 °C.

Man erhält 225 Teile eines dunkelbraunen Öls.

#### Beispiel 7

5

2000 Teile eines Blockalkoxylates aus 134 Teilen Dipropylenglykol, 1624 Teilen Propylenoxid, 237 Teilen Äthylenoxid und 5 Teilen KOH werden bei 40-50 °C mit 197 Teilen Polyphosphorsäure 84 % versetzt und anschließend 6 Stunden bei 95-100 °C gerührt.

10

Man erhält 2195 Teile eines rotbraunen Öls.

#### Beispiel 8

15

226,2 Teile eines Mischalkoxylates (statistische Verteilung) aus 10,6 Teilen Diäthylenglykol, 64,5 Teilen Äthylenoxid, 107,5 Teilen Propylenoxid, 43 Teilen 1,2-Butylenoxid und 0,6 Teilen KOH werden bei 40-50 °C mit 26,9 Teilen Polyphosphorsäure 84 % versetzt und anschließend 8 Stunden bei 95-100 °C gerührt.

20

Man erhält 253 Teile eines rotbraunen Öls.

#### Beispiel 9

25

211 Teile eines Mischalkoxylates (statistische Verteilung) aus 10,5 Teilen Trimethylolpropan, 150 Teilen Äthylenoxid, 50 Teilen Propylenoxid und 0,5 Teilen KOH werden bei 40-50 °C mit 23 Teilen Polyphosphorsäure 84 % versetzt und anschließend 8 Stunden bei 95-100 °C gerührt.

30

Man erhält 233 Teile eines dunkelbraunen Öls.

35

Beispiel 10

5 Zu 765,5 Teilen eines Blockpolymerisates aus 6 Teilen Äthylendiamin, 136,5 Teilen Äthylenoxid (4-fach äthoxyliertes Äthylendiamin als Ausgangsprodukt), 622,5 Teilen Propylenoxid und 0,5 Teilen KOH gibt man bei 40-50 °C 70 Teile Polyphosphorsäure 84 % und rührt anschließend 8 Stunden bei 95-100 °C nach.

10 Man erhält 835 Teile eines dunkelbraunen Öls.

Beispiel 11

15 1748 Teile eines Butoxylates aus 90 Teilen 1,4-Butandiol, 2 Teilen KOH und 1656 Teilen 1,2-Butylenoxid werden bei 40-50 °C mit 145 Teilen Polyphosphorsäure 84 % versetzt und 6 Stunden bei 100 °C unter Vakuum (10-15 mm) gerührt. Man erhält 1890 Teile eines dunkelbraunen Öls.

Anwendungstechnische Prüfung der erfindungsgemäßen Produkte

20 Bisher bekannte Typen von Phosphorsäureestern und erfindungsgemäße Produkte entsprechend den Beispielen, wurden auf Korrosionsschutzwirkung, Schaumarmut und Schmierwirkung geprüft. Die Korrosionsschutzwirkung wurde im Herberts-Test und im Grauguß-Test verglichen. Der Herberts-Test wird in Anlehnung an DIN 51360, Teil 1, durchgeführt. Dabei wird ein Häufchen Schalspähne auf eine frisch geschliffene Graugußplatte gelegt und mit der Testflüssigkeit benetzt. Nach 24 Stunden wird der Rost auf der Graugußplatte in % der gesamten benetzten Fläche angegeben. 25 Der Grauguß-Test wird in Anlehnung an DIN 51360, Teil 2, durchgeführt. Dabei werden Graugußspähne auf ein Filterpapier gelegt und mit der Testflüssigkeit benetzt. Nach 30 2 Stunden werden die Korrosionsprodukte auf dem Filterpapier abgemustert. Das Ergebnis wird in einer Skala 35

von sehr gut bis sehr schlecht angegeben. Die genaue Durchführung der beiden Tests ist aus der DT-OS 23 57 951 ersichtlich.

5 Das Schaumverhalten wird in Anlehnung an DIN 53902 geprüft. Dabei wird die Prüf Flüssigkeit in ein Glasrohr gefüllt und mit einem durchlöcherten Stempel unter definierten Bedingungen Schaum geschlagen. Angegeben wird das Prüfergebnis in ml Schaum nach einer bestimmten Zeit. Ge-  
10 naueres geht ebenfalls aus der DT-OS 23 57 951 hervor.

Die Schmierwirkung wurde geprüft auf der Reibverschleißmaschine nach Reichert. Es handelt sich um einen Test, bei dem ein Zylinder und ein Ring aufeinander reiben, wo-  
15 bei aus dem weicheren Zylinder eine ellipsenförmige Vertiefung herausgeschliffen wird. Die herausgeschliffene Fläche ist ein Maß für die Schmierwirkung (EP-Wirkung) des Produktes, in dessen Lösung der Ring beim Test läuft. Je größer die herausgeschliffene Fläche wird, desto  
20 schlechter ist die Schmierwirkung.

In der beiliegenden Tabelle sind die Prüfergebnisse verzeichnet. Es wurden jeweils die Triäthanolamin-Salze der untersuchten Phosphorsäureester verglichen. Dabei  
25 wurde das Verhältnis Ester:Triäthanolamin so eingestellt, daß sich in den verdünnten wässrigen Lösungen ein pH-Wert im Bereich von 8,3 bis 8,6 ergibt. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich beim Herberts-Test und beim Grauguß-Test auf das Salz. Beim Schaumtest wurden 2 g/l  
30 eingesetzt, wobei jeweils auf enthaltenen Phosphorsäureester berechnet wurde. Die Abriebfläche in  $\text{mm}^2$  auf der Reichert-Reibverschleiß-Maschine wurde in 1 %iger Lösung in Wasser von 10<sup>0</sup>d Härte gemessen, wobei sich die  
35 Konzentration auf enthaltenen Phosphorsäureester bezieht.

Folgende Phosphorsäureester wurden miteinander verglichen:

- 5 Vergleich I Handelsprodukt (Phosphorsäureester eines Äthoxylierten, substituierten Aromaten).
- Vergleich II Handelsprodukt (Phosphorsäureester eines substituierten Aromaten, der mit verschiedenen Alkylenoxiden umgesetzt ist).
- 10 Vergleich III Handelsprodukt (Phosphorsäureester eines kurzkettigen Fettalkohols mit überwiegendem Monoesteranteil).
- 15 Vergleich IV Handelsprodukt (Phosphorsäureester eines Äthoxylierten und propoxylierten Fettalkohols).
- 20 Beispiel 1 Phosphorsäureester eines Polypropylen-glykols mit dem Molekulargewicht ca. 2230.
- Beispiel 2 Phosphorsäureester von Polypropylenglykol mit dem Molekulargewicht ca. 2000.
- 25 Beispiel 4 Phosphorsäureester eines butoxylierten 1,4-Butandiols.
- Beispiel 5 Phosphorsäureester eines Äthoxylierten und höher propoxylierten Äthylenglykols.
- 30 Beispiel 6 Phosphorsäureester eines Äthoxylierten u. propoxylierten Äthylenglykols.
- 35 Beispiel 8 Phosphorsäureester eines Äthoxylierten und propoxylierten und butoxylierten Äthylenglykols

Beispiel 9      Phosphorsäureester eines äthoxylierten und propoxylierten Trimethylolpropans.

5      Beispiel 10      Phosphorsäureester eines äthoxylierten und propoxylierten Äthylendiamins.

10      Die jeweils notwendigen Mischungsverhältnisse für das Tri-äthanolaminsalz sind in der Tabelle aufgeführt. Hierbei handelt es sich um Gewichtsverhältnisse.

15      Die Tabellenergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte hinsichtlich ihrer antikorrosiven Wirkung den bisherigen Produkten nahezu gleichkommen. Gleichzeitig zeigt sich aber, daß sie bedeutend schaumärmer sind. Die Schaumwerte (Schaumvolumen nach 1 Minute) geben zwar nur Hinweise, die allgemeine Tendenz ist aber deutlich erkennbar.

20      Außerdem zeigt sich eine gute Schmierwirkung, wobei die Werte des Reibverschleißtestes ebenfalls nur die Tendenz wiedergeben.

25      Mit den Produkten ist somit eine optimale Kompromißlösung gefunden worden - in den meisten Anwendungsfällen sind jetzt keine zusätzlichen Additive (Entschäumer oder Schmieradditive) mehr nötig.

30

35

Tabelle

(Grauguß-Test: ++ = sehr gut, + = gut, +- = mittelmäßig, - = schlecht, -- = sehr schlecht)

	Phosphorkonzentration : Trifluorolamin % an Ester Salz →	destillierter Wasser			Trinkwasser 10 <sup>0</sup> Härte		
		Herbert-Test		Grauguß-Test	Herbert-Test		Grauguß-Test
		Rost	(Flächen-%)		(Flächen-%)	Rost	
Ver- gleich I	45 : 55	1,0/ 1,1/ 1,25	1,7	3,0	1,0/1,1/ 1,25/ 1,7	1,0	3,0
Ver- gleich II	30 : 70	40	10	1	+		
Ver- gleich III	20 : 80	0			++	5	0
Ver- gleich IV	33 : 77				++		
Bel- spiel 1	50 : 50	5		0	++	10	++blet
Bel- spiel 2	40 : 60, Werte in Klammern: 30 : 70	1	(2/0)		++ (++)	(0)	
Bel- spiel 3	30 : 70	20			++blet	30	+
Bel- spiel 4	50 : 50	50		0	+-	50	++blet
Bel- spiel 6	30 : 70	20			++		
Bel- spiel 8	40 : 60	30			++blet		
Bel- spiel 9	40 : 60	50			++blet		
Bel- spiel 10	50 : 50	20		0	+	5	++



Ver- gleich	Phosphorsäureester + Triäthanolamin % an Ester Salz →	Herberts-Test (Pfeichen-X Test)			künstl. 20° d. Mille		pH-Wert Konzentration Wasser	Schwammvolumen ml (Schlagmethode, 2 g/l dest. Wasser, berechnet auf 30uro, nach 1 min)	Ableitföhe Herbert-Relb- verschiebmachine 11ge (Jöding, Wasser 10 d Härte, min <sup>2</sup> )
		2,0/ 2,2	2,5/ 3,0	2,0/ 2,2	2,5/ 3,0				
						2,0/ 2,2			
45 : 55		30					0,4 2,2% 20° d. Wasser	900	25,6
30 : 70						0,6 3,1% 10° d. Wasser	120	16,9	
20 : 80						0,6 3,1% 10° d. Wasser	700	18,5	
33 : 77						0,5 3,1% dest. Wasser	570		
50 : 50						0,5 3,1% 10° d. Wasser	70	13,9	
40 : 60, Werte in Klammern 30 : 70			25			0,6 2,5% 20° d. Wasser	40 (50)	(14,9/14,2)	
30 : 70		30	30			0,0 3,1% 20° d. Wasser	50		
50 : 50						0,4 3,1% 10° d. Wasser	50	11,6	
30 : 70						0,4 3,1% dest. Wasser	100	12,9	
40 : 60		50				0,5 3,1% 20° d. Wasser	120	13,6	
40 : 60		50				0,5 3,1% 20° d. Wasser	220	11,7	
50 : 50						0,7 3,1% 10° d. Wasser	120	12,2	

Patentansprüche

1. Verwendung von sauren Phosphorsäureestern aus Phosphorsäuren und aliphatischen Diolen, Triolen oder  
5 Tetrolen mit 2 bis 8 C-Atomen, die mit Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert sind und wobei die Alkylenoxidanteile zusammen Molekulargewichte von 200 bis 6.000 besitzen, oder deren Salze als schaum-  
10 arme Korrosionsschutz- und Schmiermittel für Metalle.
2. Verwendung nach Anspruch 1 von Diolen, Triolen oder Tetrolen, die zusätzlich noch Äthylenoxideinheiten  
15 enthalten.

15

20

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 1697

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>2</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>US - A - 2 904 416</u> (J.V. CLARKE) * Spalte 2, Zeile 36 bis Spalte 3, Zeile 14; Spalte 1, Zeilen 38-49 *	1,2	C 23 F 11/16 C 10 M 1/46
	<u>US - A - 2 425 845</u> (W. TOUSSAINT) * Ansprüche 1,14 *	1,2	
	<u>GB - A - 1 218 276</u> (NALCO CHEM. CY) * Seite 2, Zeile 74 bis Seite 3, Zeilen 1-39; Beispiel 45 *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>2</sup> )
	<u>FR - A - 1 535 198</u> (ROHM & HAAS) * Zusammenfassung, Punkten A1, A4a; Seite 10, rechte Spalte, Zeilen 24-31 *	1	C 23 F 11/16 11/14
	<u>US - A - 2 995 532</u> (T.L. CANTRELL) * Spalte 8, Zeilen 9-15 *	1	KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	<u>US - A - 3 215 715</u> (R. WURSTNER) * Ansprüche 1,3 *	1	
	<u>DE - A - 1 521 720</u> (E. NAUJOKS) * Ansprüche 1,5 *	1	
	.	.	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	21-02-1979	VERHOEST	

0002530



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 1697

-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.?)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>FR - A - 1 401 507 (CUBRIZOL CY)</u> * Zusammenfassung, Punkten A1, A6c * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.?)