

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **79104352.4**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 10 M 1/10**  
**C 10 M 3/02**

㉔ Anmeldetag: **07.11.79**

③① Priorität: **20.11.78 DE 2850244**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.05.80 Patentblatt 80/11**

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

⑦① Anmelder: **HOECHST Aktiengesellschaft**  
**WERK KNAPSACK**  
**D-5030 Hürth(DE)**

⑦② Erfinder: **Ahlgrim, Michael**  
**Kurt-Schumacher-Strasse 126**  
**D-5042 Erftstadt 12(DE)**

⑦② Erfinder: **Mietens, Gerhard, Dr.**  
**Schaesbergstrasse 5**  
**D-5030 Hürth-Effern(DE)**

⑦② Erfinder: **Dany, Franz-Josef, Dr.**  
**Kölner Ring 167**  
**D-5042 Erftstadt 12(DE)**

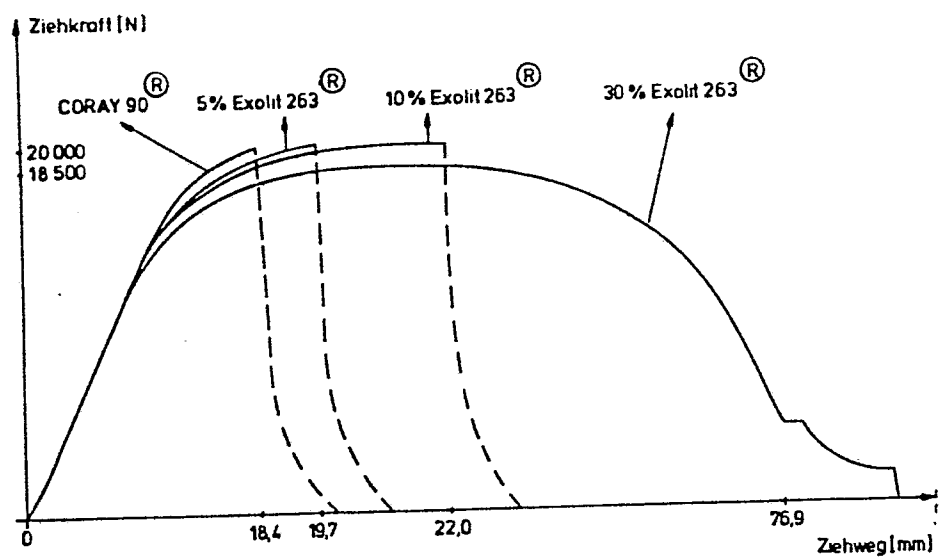
⑦② Erfinder: **Kandler, Joachim, Dr.**  
**Amselweg 10**  
**D-5042 Erftstadt 12(DE)**

⑤④ **Additiv für die Metallbearbeitung.**

⑤⑦ Langkettiges Ammoniumpolyphosphat ist ein gutes Additiv in Schmier- und Kühlmitteln bei Metallbearbeitungen, die unter extrem hohen Drücken und Temperaturen durchgeführt werden. Die Polyphosphatkette soll 50 bis 1000 Phosphoratomgruppen enthalten. Bis zu 20 % der Ammoniumgruppen sind durch Wasserstoff ersetzbar. Das Additiv wird dem Schmier- und Kühlmittel in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew% zugesetzt.

**EP 0 011 224 A1**

./... .



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 78/H 031

## 5           Additiv für die Metallbearbeitung

Die Erfindung betrifft ein für die Metallbearbeitung ge-  
10   eignetes Additiv in Schmier- und Kühlmitteln auf Phosphat-  
basis. Das erfindungsgemäße Additiv eignet sich besonders  
für Metallbearbeitungsverfahren, bei denen extrem hohe  
Drücke und Temperaturen auftreten, wie z.B. Fräsen, Extru-  
dieren oder Zieh- und Walzvorgänge im kalten oder heißen  
15   Zustand.

Es ist bekannt, zur Verschleißverminderung und Produkti-  
onserhöhung Schmier- und Kühlmittel zu verwenden, die den  
Reibungswiderstand zwischen dem Werkstück und Werkzeug  
20   verkleinern. Diese Schmier- und Kühlmittel bestehen im  
allgemeinen aus Schmierölen, denen verschleiß- und korro-  
sionshemmende Additive zugesetzt sind.

So wird in der DE-OS 16 44 875 ein wäßriges Kühlmittel  
25   vorgeschlagen, welchem 0,1 - 20 Gew% eines Polyoxialky-

lenglykolpolyesters einer dimeren Fettsäure zugesetzt werden. Es hat sich herausgestellt, daß der organische Bestandteil durch die punktuell auftretende große Hitzeentwicklung an dem Werkzeug oxidiert und/oder verdampft und  
5 den Aufbau einer Gleitschicht verhindert.

In der DE-OS 16 44 908 werden Schmierstoffe mit einem Gehalt an Eisen- und/oder Zinkpyrophosphat beschrieben.

- 10 In der DE-OS 20 48 537 wird ein Hochtemperaturschmierstoff auf der Grundlage eines Binders und eines Lösungsmittels vorgeschlagen, dem Salze der Ortho- und/oder Polyphosphorsäure mit Natrium und/oder Kalium und/oder Zink und/oder Aluminium und/oder Bor zugemischt sind.

15

Gemäß der AT-PS 278 223 wird ein Schmier- und Kühlmittel hergestellt durch Zusatz von Ortho-oder kondensierten Phosphaten von Alkalimetallen und Metalloxiden.

- 20 Anorganische und organische Phosphorverbindungen als Additive in Schmierölen oder Wasser gehören somit zum Stand der Technik. Bei der Verwendung von Ortho- bzw. Polyphosphorsäure als Additiv in Schmierölen, aber auch insbesondere in Wasser, treten starke Korrosionen ein, die durch  
25 eine Neutralisation mit Alkalihydroxid oder Aminen reduziert werden können. Bei der Neutralisation der freien Säuren muß eine Reduzierung der Schmierung in Kauf genommen werden und es kann durch die zugesetzten Basen zu einer unerwünschten Eindickung kommen, wodurch die Kühl-  
30 wirkung erheblich reduziert wird.

Durch die Zugabe von Phosphorsäureestern ist die Herstellung von neutralen, homogenen Schmier- und Kühlmitteln möglich. Aus Erfahrung weiß man, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Schmierwirkung und dem Phosphorgehalt  
35

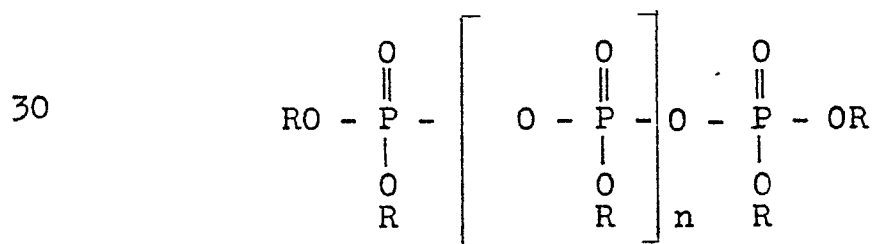
des Schmier- und Kühlmittels. Je höher der Phosphorgehalt ist, desto bessere Ergebnisse werden mit dem Schmier- und Kühlmittel erzielt. Beim Zusatz von Phosphorsäureestern ist der Phosphorgehalt im Schmier- und Kühlmittel be-  
 5 grenzt, da die verwendbaren Phosphorsäureester im P-Gehalt höchstens 13,4 Gew% betragen können, vgl. DE-OS 21 45 296.

Es hat sich gezeigt, daß die bisher vorgeschlagenen Schmier- und Kühlmittel verbesserungsbedürftig sind. Einerseits wei-  
 10 sen die bisherigen Schmiermittel nur eine unzureichende Kühlwirkung bei dem Werkzeug auf, andererseits müssen die auf dem Werkstück aufgesinterten Metalloxid-Phosphat-Gläser in einer nachfolgenden Ätzstufe durch eine Säurebehandlung entfernt werden.

15 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Additiv für die Metallbearbeitung zu schaffen, welches auf der Grundlage von Schmierölen oder Wasser verbesserte Hochdruckeigenschaften und verschleißhemmende Eigenschaften auf-  
 20 weist.

Die Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß dem Schmier- und Kühlmittel als Additiv ein langkettiges Ammoniumpolyphosphat zugesetzt wird.

25 Als Ammoniumpolyphosphat wird ein solches der allgemeinen Formel



verwendet, in der n einer ganzen Zahl von 50 bis 1000,  
 35 insbesondere von 300 bis 800, entspricht und R eine Ammoniumgruppe bedeutet.

Bei dem Ammoniumpolyphosphat können bis zu 20 %, insbesondere bis zu 5 %, der Ammoniumgruppen durch Wasserstoff ersetzt sein.

- 5 Als Additiv kann das Ammoniumpolyphosphat in Schmierölen oder Wasser in Form einer Flüssigkeit, Suspension oder Paste angewendet werden.

Das Ammoniumpolyphosphat wird dem Schmier- und Kühlmittel  
10 in einer Menge von 0,1 bis 30, vorzugsweise von 2 bis 10, Gew% zugesetzt.

Das Ammoniumpolyphosphat kann als Additiv verwendet werden in Kombination mit grenzflächenaktiven Stoffen und/  
15 oder Antischaummitteln und/oder Farbstoffen und/oder Rostinhibitoren und/oder Phosphateestern.

Als Schmierölgrundlage können mineralische Schmieröle, wie paraffinbasierte oder naphthenbasierte Destillatöle mit einer Viskosität zwischen z.B. 6 und 60cSt bei 60°C und/oder  
20 synthetische Schmieröle, wie Polyolefine und/oder Esteröle und/oder Polyoxialkylene, verwendet werden.

Als grenzflächenaktive Stoffe haben sich insbesondere nicht-  
25 ionische Detergentien, wie Polyoxiäthylenstearat oder Polyoxiäthylenmonobutyläther in Mengen zwischen 1 bis 20 Gew% des Schmier- und Kühlmittels bewährt.

Als Antischaummittel können dem Schmier- und Kühlmittel  
30 Siloxane zugesetzt werden, z.B. Polymethylsiloxan in einer Menge von 5 - 25 ppm.

Als Rostinhibitor können z.B. Benzotriazol oder Äthylbernsteinsäure in Mengen von etwa 200 ppm zugemischt werden.

Durch den Zusatz von Phosphateestern, z.B. Ammoniumsalz des Gemisches der Mono- und Diolelylphosphorsäure oder der Di-n-propyldithiophosphorsäure oder Trikresylphosphat in Mengen von 0,01 bis 10 Gew% des Schmier- und Kühlmittels, kann  
5 die Wirkung von Ammoniumpolyphosphat auf Basis von Schmierölen synergistisch verbessert werden.

Es hat sich gezeigt, daß bei der Heißbearbeitung von Metallen ein Ammoniumpolyphosphat mit einer mittleren Ketten-  
10 länge von  $n = 500$  bis  $1000$ , insbesondere von  $n = 600$  bis  $800$ , eingesetzt werden kann, wie es z.B. hergestellt wird gemäß der DE-PS 23 30 174.

Für die Kaltbearbeitung von Metallen, wo speziell großer  
15 Wert auf eine gute Kühlung des Werkzeuges und Werkstückes gelegt wird, eignet sich als Additiv besonders ein Ammoniumpolyphosphat mit einer mittleren Kettenlänge von  $n = 50$  bis  $400$ , insbesondere von  $n = 300 - 400$ , wie es z.B. hergestellt wird gemäß der DE-PS 17 67 205.

20 Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Eigenschaften des Ammoniumpolyphosphats als Additiv in Schmier- und Kühlmitteln. Die Erfindung ist nicht auf diese Beispiele beschränkt, das gilt insbesondere der Zumischung  
25 weiterer, das Schmier- und Kühlmittel verbessernder Zusätze.

Die Prüfung der Schmier- und Kühlmittel erfolgte gemäß der DIN 51 350 im Shell-Vierkugel-Apparat sowie mit der Reib-  
30 verschleißwaage nach Reichert.

#### Beispiel 1

35 2,5 Gewichtsteile Ammoniumpolyphosphat wurden in 97,5 Gewichtsteilen Wasser aufgeschlämmt. Ammoniumpolyphosphat

wurde gemäß DE-PS 17 67 205 bei 330 - 340°C getempert und hatte eine mittlere Kettenlänge von  $n = 300 - 400$  und eine Körnung von  $< 63 \mu$ .

Das Testergebnis auf der Reibverschleißwaage ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Vergleichsbeispiel 1 a

3,0 Gewichtsteile Phosphatester eines Handelsproduktes auf Basis von Phenol mit 6 Äthylenoxid-Einheiten wurden mit 97,0 Gewichtsteilen Wasser gemischt.

Das Testergebnis auf der Reibschleißwaage ist in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Vergleichsbeispiel 1 b

Die Schmierwirkung von reinem Wasser wurde bestimmt.

Das Testergebnis auf der Reibverschleißwaage ist in der Tabelle 1 aufgeführt.

T A B E L L E 1

Nr.	Additiv (Gew%)	Schmiergrund- lage	Geräusch- meter (m)	Flächen- druck (bar)
1	2,5 Ammoniumpoly- phosphat	Wasser	3	577
1 a	3,0 Phosphatester	Wasser	25	161
1 b	- -	Wasser	100	72



## Beispiel 2

5 Gewichtsteile Ammoniumpolyphosphat wurden in 95 Gewichtsteilen naphthenbasischem Öl (Coray 90 <sup>(R)</sup>, Fa. Esso AG) suspendiert. Ammoniumpolyphosphat wurde gemäß DE-PS 17 67 205 hergestellt und hatte eine Kettenlänge von  $n = 300 - 400$  und eine Korngröße von  $< 63 \mu$ .

Das Testergebnis mit dem Shell-Vierkugel-Apparat ist in Tabelle 2 aufgeführt.

10

## Vergleichsbeispiel 2 a

Die Schmierwirkung von reinem naphthenbasischem Öl (Coray 90 <sup>(R)</sup>) wurde bestimmt.

Das Testergebnis mit dem Shell-Vierkugel-Apparat ist in Tabelle 2 aufgeführt.

## 20 Beispiel 3

2,5 Gewichtsteile Ammoniumpolyphosphat (gemäß Beispiel 2) und 2,5 Gewichtsteile Phosphatester auf Basis von Oleylalkohol mit 5 Äthylenoxid-Einheiten wurden in 95 Gewichtsteilen naphthenbasischem Öl (Coray 90 <sup>(R)</sup>) gelöst.

## Vergleichsbeispiel 3 a

30 5 Gewichtsteile Phosphatester auf Basis von Oleylalkohol mit 5 Äthylenoxid-Einheiten wurden in 95 Gewichtsteilen naphthenbasischem Öl (Coray 90 <sup>(R)</sup>) gelöst.

Das Testergebnis mit dem Shell-Vierkugel-Apparat ist in Tabelle 2 aufgeführt.

T A B E L L E 2

5	Nr.	Additiv (Gew%)	Schmiergrund- lage	Gut- kraft (N)	Schweiß- kraft (N)
	2	5 Ammoniumpoly- phosphat	Coray 90 (R)	2200	2400
10	2 a	- -	Coray 90 (R)	1400	1500
	3	2,5 Ammoniumpoly- phosphat 2,5 Phosphatester	Coray 90 (R)	3200	3400
15	3 a	5 Phosphatester	Coray 90 (R)	1600	1800

## Beispiel 4

20

In der beigefügten Zeichnung sind die Tiefziehversuchsergebnisse nach Erichsen dargestellt. Durch den Zusatz von Ammoniumpolyphosphat tritt eine deutliche Zunahme des Zieh-  
 25 weges ein. Mit einer Suspension von 30 Gewichtsteilen Ammoniumpolyphosphat (Exolit 263 <sup>(R)</sup>, Fa. Hoechst AG) in 70 Gewichtsteilen naphthenbasischem Öl (Coray 90 <sup>(R)</sup>) erhält man bei einem Ziehverhältnis von 2,27 (Rondendurchmesser 75 mm; Ziehstempel 33 mm Ø) einen Näpfchenzug ohne Abriß. Nur mit Coray 90 <sup>(R)</sup> kommt es bei einem Ziehverhältnis  
 30 von 2,27 bereits zum Abriß bei einer Ziehung von 18,4 mm.

## Beispiel 5

10 Gewichtsteile Ammoniumpolyphosphat (Exolit 263 <sup>(R)</sup>, Fa. Hoechst AG) werden unter starkem Rühren in 80 Gewichtsteilen naphthenbasischem Öl (Coray 90 <sup>(R)</sup>) suspendiert und auf 100°C erwärmt. In diese erwärmte Suspension werden 5 Gewichtsteile eines Oxialkohols (Genapol - X - 050 <sup>(R)</sup>, Fa. Hoechst AG) und 5 Gewichtsteile eines Oxiparaffins (Wachs OP., Fa. Hoechst AG) eingerührt. Nach Abkühlung erhält man ein Schmierfett. Das Testergebnis mit der Reibverschleißwaage ergab einen Flächendruck von 3,266 bar bei 0 Geräuschneter. Die Messung wurde im flüssigen Zustand der Paste bei 65°C durchgeführt.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 78/H 031

5                    Additiv für die Metallbearbeitung

Patentansprüche

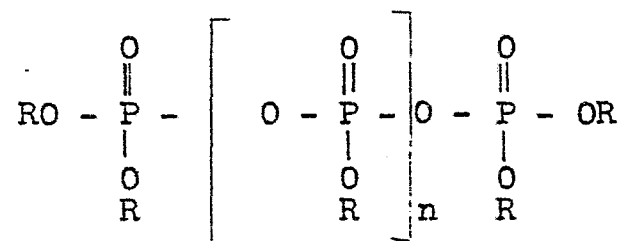
10

1. Additiv in Schmier- und Kühlmitteln für die Metallbearbeitung auf Phosphatbasis, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatbasis ein langkettiges Ammoniumpolyphosphat ist.

15

2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ammoniumpolyphosphat der chemischen Formel

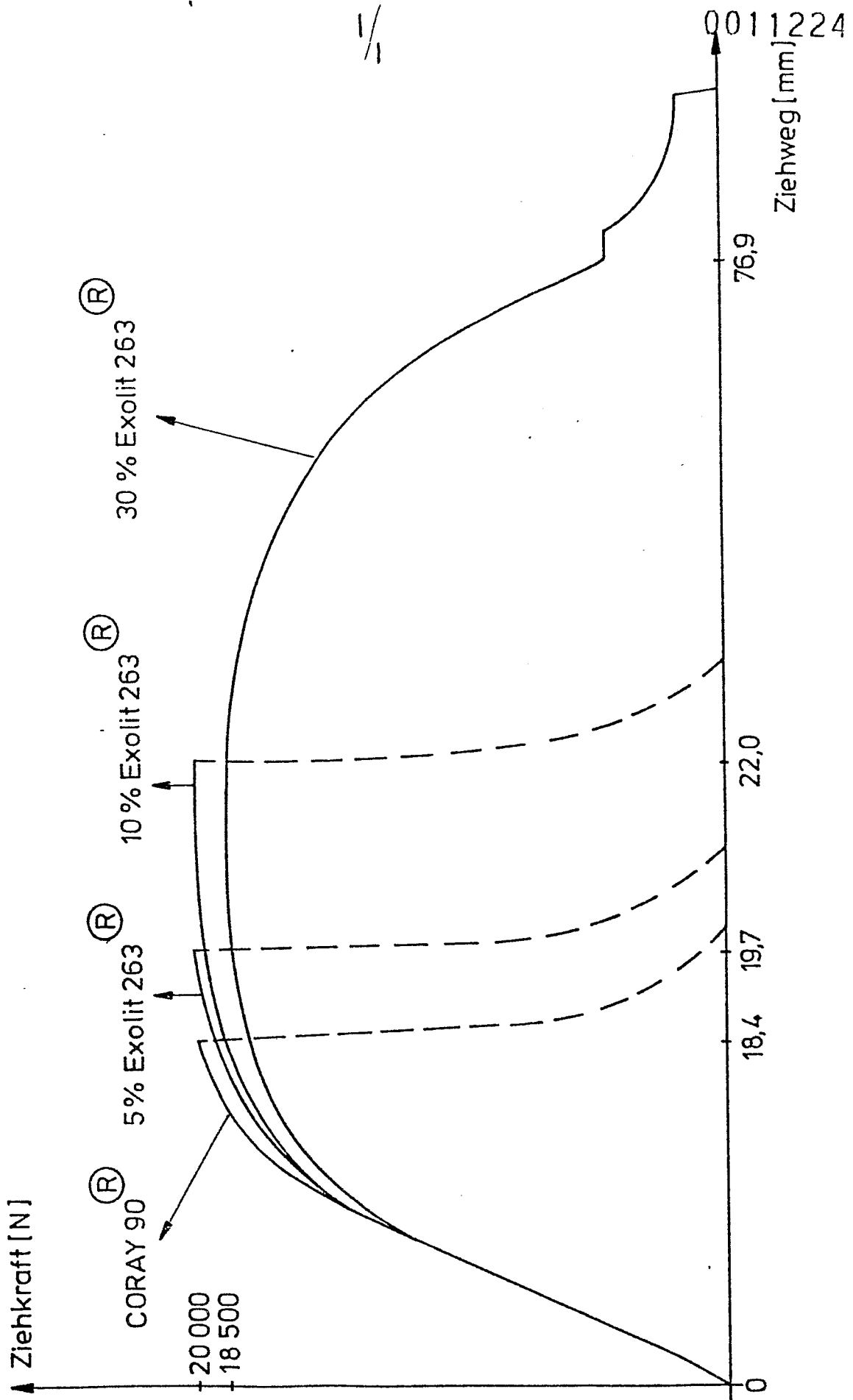
20



25

verwendet wird, in der n einer ganzen Zahl von 50 bis 1000, insbesondere von 300 bis 800, entspricht und R eine Ammoniumgruppe bedeutet.

3. Additiv nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Ammoniumpolyphosphat bis zu 20 %, insbesondere bis zu 5 % der Ammoniumgruppen durch Wasserstoff ersetzt sind.
- 5
4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß es in Schmierölen oder Wasser in Form einer Flüssigkeit, Suspension oder Paste angewendet wird.
- 10 5. Additiv nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es dem Schmier- und Kühlmittel in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew%, vorzugsweise von 2 bis 10 Gew%, zugesetzt wird.
- 15 6. Additiv nach einem der Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß es in Kombination mit grenzflächenaktiven Stoffen und/oder Antischaummitteln und/oder Farbstoffen und/oder Rostinhibitoren und/oder Phosphatestern angewendet wird.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0011224  
Nummer der Anmeldung  
EP 79 10 4352

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. <sup>3</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 2 423 144</u> (G.W. GREGG)		C 10 M 1/10 3/02
A	<u>DE - C - 901 833</u> (BAYER)		
A	<u>US - A - 3 637 498</u> (D.W. SAWYER)		
-----			
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
			C 10 M 1/10 3/02
			KATEGORIE DER GENANNTEN 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 Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	22-02-1980	RO TSAERT	