

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 037 949
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **81102383.7**

⑤① Int. Cl.³: **C 10 M 1/46, C 10 M 3/40,**
C 23 F 11/16

⑳ Anmeldetag: **30.03.81**

③① Priorität: **10.04.80 DE 3013887**

⑦① Anmelder: **RHEIN-CHEMIE RHEINAU GMBH,**
Postfach 81 04 09, D-6800 Mannheim 81 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **21.10.81**
Patentblatt 81/42

⑦② Erfinder: **Kreutzer, Ingo, Parkstrasse 12,**
D-6204 Taunusstein/Neuhof (DE)

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

⑦④ Vertreter: **Petrovicki, Wolfgang, Dr. et al, c/o Bayer**
Aktiengesellschaft Zentralbereich Patente Marken und
Lizenzen, D-5090 Leverkusen, Bayerwerk (DE)

⑤④ Mischung aus einem Zink-Alkanolamin-Mischsalz und ihre Verwendung als Korrosionsschutzadditiv.

⑤⑦ Mischung eines 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbon-säure-Zink-alkanolamin Mischsalzes mit einem Alkanolaminsalz einer Di- und/oder verzweigten Monocarbon-säure mit 8–12 C-Atomen, sowie ihre Verwendung als Korrosionsschutzadditiv.

EP 0 037 949 A2



E/Kü-c

BEZEICHNUNG GEÄNDERT siehe Titelseite

Mischung aus einem Zink-alkanolamin Mischsalz der
Phosphonobutan-tricarbonsäure mit einem Alkanolamin-
salz einer Di- und/oder verzweigten Monocarbonsäure,
ihre Verwendung als Korrosionsschutzadditiv, Korrosions-
schutzadditive enthaltend oder bestehend aus diesen
Mischungen sowie Preßwasser, Hydraulikflüssigkeit oder
Kühlschmierstoff enthaltend diese Mischung

Die Erfindung betrifft eine Mischung aus einem Zink-
alkanolamin Mischsalz der Phosphonobutan-tricarbonsäure
mit einem Alkanolaminsalz einer Di- und/oder verzweigten
Monocarbonsäure ihre Verwendung als Korrosionsschutz-
5 additiv, Korrosionsschutzadditive enthaltend oder be-
stehend aus diesen Mischungen sowie Preßwasser, Hydrau-
likflüssigkeit oder Kühlschmierstoff enthaltend diese
Mischung.

Wasserlösliche Korrosionsschutzadditive werden für Preß-
10 wasser, wasserlösliche Hydraulikflüssigkeiten, das sind
schwer-entflammbare Hydraulikflüssigkeiten wie HF-A,
HF-B und HF-C, und wassermischbare und wasserlösliche
Kühlschmierstoffe für die Metallbearbeitung benötigt.
Die wassermischbaren und wasserlöslichen Kühlschmier-
15 stoffe finden ihren Einsatz in der spanlosen und span-

gebenden Metallbearbeitung, wie Walzen, Ziehen, Stanzen, Formpressen, Bohren, Schleifen, Sägen, Fräsen, Räumen, Schneiden, Hohnen, Läppen und Polieren.

5 Die wassermischbaren Kühlschmierstoffe sind Emulsionen, meistens Öl-in-Wasser-Emulsionen. Wasserlösliche Kühlschmierstoffe sind synthetische, teilsynthetische und chemische Kühlschmierstoffe, wie z.B. Glykole, deren Oligomere und Polymere, Alkoxilate und Dispersionen und Lösungen mit anorganischen Stoffen.

10 Alle diese Flüssigkeiten benötigen einen ausreichenden Korrosionsschutz für die Anlagen, Aggregate und Werkstücke, mit denen sie in Berührung kommen.

Hierbei werden folgende Forderungen an den Korrosionsschutz gestellt:

- 15 1. Optimaler Korrosionsschutz bei möglichst geringer Legierungshöhe und geringen Kosten. Wirksamkeit im Herbert- und Filterpapierspänetest nach DIN 51 360 T 1 und T 2.
2. Geringe Schaumneigung und Schaumstabilität.
- 20 3. Metallstaub darf nicht dispergiert werden.
4. Rückstand darf nach Verdampfen des Wassers nicht zu Verklebungen neigen.
5. Untoxisch und umweltfreundlich.
6. Kalkseifenstabilität auch gegen Wasser mit hohen
- 25 Härtegraden.

- Die bisher verwendeten Korrosionsinhibitoren, wie Nitrite, Chromate, Salze der p-Tertiärbutylbenzoesäure, von Mono- und Dicarbonsäuren, wie Isononansäure und Sebazinsäure sowie Salze der Sulfonamidocarbonsäure und Sarkosin dürfen teilweise aus toxischen und Umweltschutzgründen nicht mehr eingesetzt werden, oder sind aus geruchlichen Gründen oder durch zu geringes Wirkungsspektrum sowie hinsichtlich Schaum- und Verklebungsneigung nicht befriedigend.
- 5
- 10 Salze der 2-phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure sind als Korrosionsinhibitoren für bewegte wässrige Systeme, wie Kühlkreisläufe in der DE-OS 2 225 645 vorgeschlagen worden. In der gleichen Patentanmeldung wurde aufge-
- 15 zeigt, daß Zink-ionen die Korrosionsschutzwirkung deutlich verbessern. In der DE-OS 2 333 353 werden weitere synergistische Effekte der 2-phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure mit Benzimidazolderivaten, Polyvinylpyrrolidone, Polyetylenimine und Ligninsulfonate beschrieben.
- 20 Diese sind in bewegten Systemen, wie Kühlkreisläufen, bei Konzentration von 5 - 100 g/m³ hervorragend wirksam. Für die Anforderungen an Kühlschmierflüssigkeiten, wo der Korrosionsschutz in unbewegtem Zustand garantiert werden muß, reichen die oben beschriebenen
- 25 Vorschläge auch bei hohen Konzentrationen nicht aus und neigen zusätzlich zu Trübung und Ablagerung.

Ziel ist es, einen wasserlöslichen Korrosionsschutz zur Verfügung zu stellen, der sowohl für wassermischbare wie wasserlösliche Kühlschmiermittel für die Metallbearbeitung wie auch für schwerentflammbare Hydraulikflüssigkeiten und Preßwasser in gleichem Maße geeignet ist und die eingangs genannten Anforderungen erfüllt.

Die Erfindung betrifft somit eine Mischung eines Phosphono-butan-tricarbonsäure-Zn-alkanolamin-Mischsalzes mit einem Alkanolaminsalz einer Dicarbonsäure und/oder eine verzweigte Monocarbonsäure mit 8 - 12 C-Atomen, wobei überraschenderweise die Alkanolaminsalze der Carbonsäure durch synergistische Wirkung die Wirksamkeit des Gemisches ohne Benachteiligung der weiteren Anforderungen beträchtlich erhöhen.

Bevorzugt besteht die erfindungsgemäße Mischung aus 1 Mol 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäuresalz und 0,1 bis 1 Mol, besonders bevorzugt 0,5 Mol eines Alkanolaminsalzes einer Dicarbonsäure und/oder verzweigten Monocarbonsäure mit 8 - 12 C-Atomen, insbesondere 9 - 10 C-Atomen.

Eine 1,5 Gew.-%ige Lösung in Wasser sollte einen pH-Wert von 7,5 bis 10, bevorzugt 8 - 9 aufweisen.

Das Phosphono-butantricarbonsäuresalz kann wie folgt hergestellt werden:

Ein Mol 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure wird bei 80 - 90°C unter Rühren mit 0,1 - 1 Mol bevorzugt 0,5 Mol ZnO in 2 - 3 Stunden umgesetzt, eventuelle Trübungen abfiltriert und dann mit 5 Mol Alkanolamin neutralisiert.

- 5 Der äquimolare Überschuß an Alkanolamin ergibt sich durch die Komplexbindung des Alkanoamins an das Zn-ion.

- Die Alkanolaminsalze der Carbonsäuren werden hergestellt, in dem man 1 Mol Alkanolamin bzw. 1 Mol Dicarbonsäure
10 mit 1 Mol bzw. 2 Mol Alkanolamin neutralisiert.

- Die erfindungsgemäße Mischung kann dadurch erhalten werden, daß man 48,8 - 89,5 Gew.-Teile des 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure-Zn-alkanolamin-Mischsalzes mit 1,5 - 51,2 Gew.-Teilen des Mono und/oder Dicarbonsäurealkanolaminsalzes mischt und durch Zugabe von
15 weiteren 4,7 - 98,2 Gew.-Teilen Alkanolamin auf den notwendigen pH einstellt.

- Die Herstellung kann auch simultan vorgenommen werden, indem 1 Mol 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure mit
20 0,1 - 1 Mol, bevorzugt 0,5 Mol, ZnO bei 80 - 90°C unter Rühren umgesetzt wird und nach Filtration einer eventuellen Trübung mit der gesamten Menge von 5- 8 Mol Alkanolamin neutralisiert wird. In diese Lösung werden
25 dann 0,1 bis 1 Mol der Mono- und/oder Dicarbonsäure eingerührt.

Die zur Salzbildung geeigneten Alkanolamine sind handelsübliche Produkte, wie z.B. Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Monopropanolamin, Dipropanolamin und Tripropanolamin, bevorzugt Diäthanolamin.

Geeignete Mono- bzw. Dicarbonsäuren sind z.B. Isononansäure, Isodecansäure, Isododecansäure, Korksäure, Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Isebazinsäure, bevorzugt Sebazinsäure.

- 10 Das erfindungsgemäße Korrosionsschutzadditiv kann in Konzentration von 0,1 - 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Preßwasser, Hydraulikflüssigkeit oder Kühlschmierstoff je nach Wasserqualität und Anforderung eingesetzt werden. Eine
- 15 Kombination mit weiteren geeigneten Korrosionsinhibitoren sowie weiteren Wirkstoffen ist möglich. Weitere Wirkstoffe sind Biozide, Emulgatoren, Antiverschleiß- und Hochdruckzusätze, Buntmetalldesaktivatoren, Antioxidantien, Schaumdämpfer und Farbstoffe.
- 20 Der Erfindungsgegenstand wird durch folgende Beispiele und Prüfungsergebnisse näher erläutert:

Beispiel 1

In 1 Mol 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure werden 0,5 Mol ZnO bei 80 - 90°C in 2 - 3 h gelöst, 7 Mol Diäthanolamin zugegeben und anschließend 0,5 Mol Sebazinsäure eingerührt.

5 Beispiel 2

Wie Beispiel 1, jedoch Diäthanolamin durch Dipropanolamin ersetzt.

Beispiel 3

10 In 1 Mol 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure werden 0,5 Mol ZnO bei 80 - 90°C in 2 - 3 h gelöst. 6,5 Mol Diäthanolamin zugegeben und anschließend 0,5 Mol Isononansäure eingerührt.

Beispiel 4

15 Wie Beispiel 1, jedoch Sebazinsäure durch Azelainsäure ersetzt.

VergleichsbeispieleProdukt A

- 5 In 1 Mol 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure werden
0,5 Mol ZnO bei 80 - 90°C in 2 - 3 h gelöst und 6 Mol
Diäthanolamin eingerührt.

Produkt B

Diäthanolaminsalz der 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbon-
säure.

Produkt C

- 10 Diäthanolaminsalz der Sebazinsäure.

Produkt D

Wie Beispiel 1, jedoch Sebazinsäure durch $\Delta^2 - 2 -$
(ϵ -Aminopentyl)imidazolin ersetzt.

Prüfungen:

- 15 Die Produkte wurden jeweils mit 1,5 % und 2,0 % in
Leitungswasser mit 20° dH und mit 2 % in einem Wasser
nach DIN 51 360, das ist destilliertes Wasser unter

Zusatz von MgSO_4 und CaCl_2 , das die Korrosionsschutz-
 prüfungen erheblich verschärft, gelöst. Geprüft
 wurde die Löslichkeit, das Schaumverhalten und das
 Korrosionsverhalten im Herbert-Test nach DIN 51 360
 5 T 1 und Filterpapierspänetest nach DIN 51 360 T 2.

Die Beurteilung: Löslichkeit
 blank löslich i.O.
 trübe Lösung ungeeignet

nach DIN 51 360 T 1 R = Rost S = Schwarzfleckigkeit

10	0 = keine Korrosion	
	1 = Spuren "	
	2 = leichte "	10 %
	3 = mäßige "	10 - 25 %
	4 = verstärkte "	25 - 50 %
15	5 = starke "	50 - 75 %
	6 = sehr starke "	75 - 100 %

nach Din 51 360 T 2

	0 = keine Korrosion	
	1 = Spuren von Korrosion	
20	2 = leichte "	
	3 = mäßige "	
	4 = starke "	

Tabelle:

Produkt Beispiel-Nr.	Löslichkeit	HERBERT-Test nach DIN 51 360 T 1		Filterpapier- spänetest nach DIN 51 360 T 2
		1,5 % in Leitungs- wasser	1,5 % in DIN-Was- ser	
1	blank	R O, S O	R O, S O	0
2	blank	R O, S O	R 1	1
3	blank	R 1	R 1	0
4	blank	R O, S O	R 2	2
Produkt A	blank	R 2	R 2	2
Produkt B	blank	R 5	R 6	3
Produkt C	trüb	R O, S O	R O, S O	4
Produkt D	trüb Ausflockung	-	-	-

Prüfung im Schaumverhalten

Beim Einleiten von Luft durch einen Diffusor in 2 %ige Lösungen der Produkte nach Beispiel 1 - 4 in Leitungswasser 20° dH sowie destilliertem Wasser zeigte sich

- 5 nur eine geringe Schaumneigung sowie eine geringe Schaumstabilität, d.h. der entstandene Schaum brach nach Beendigung der Lufteinleitung in kurzer Zeit zusammen.

- 10 Der Verdunstungsrückstand 2 %iger Lösungen der Produkte nach den Beispielen 1 - 4 in Leitungswasser 20° dH war vollständig und leicht wasserlöslich. Nach mehrmaligem Verdunsten und erneutem Auflösen in Leitungswasser 20°dH bleiben keine klebrigen Rückstände zurück.

- 15 In der Tabelle zeigen die erfindungsgemäßen Mischungen der Beispiele 1 - 4 gute Ergebnisse. Im Vergleich zu Produkt A zeigen die Mischungen gemäß der Beispiele 1, 3 und 4 die synergistische Wirkung der Carbonsäuresalze. Produkt A, B und C zeigen die geringe Wirksamkeit der
20 Einzelkomponenten.

Produkt D zeigt, daß die synergistischen Effekte, wie sie in der DE-OS 2 333 353 für bewegte wässrige Systeme gefunden wurden, nicht auf den Einsatz in Kühlschmiermittel übertragbar sind.

Patentansprüche

- 1) Mischung eines 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbon-
säure-Zink-alkanolamin Mischsalzes mit einem Alkanol-
aminsalz einer Di- und/oder verzweigten Monocarbon-
5 säure mit 8 - 12 C-Atomen.
- 2) Mischung gemäß Anspruch 1, von 1 Mol Phosphono-
butan-tricarbonsäure Mischsalz mit 0,1 bis 1 Mol
eines Alkanolaminsalzes der Carbonsäure.
- 3) Mischung gemäß Anspruch 1 von 1 Mol Phosphono-
10 butan-tricarbonsäuremischsalz mit 0,5 Mol eines
Alkanolaminsalzes der Carbonsäure.
- 4) Verwendung der Mischung gemäß Ansprüchen 1 - 3
als Korrosionsschutzadditiv.
- 5) Korrosionsschutzadditiv enthaltend oder bestehend
15 aus einer Mischung gemäß Ansprüchen 1 - 3.
- 6) Preßwasser, Hydraulikflüssigkeit oder Kühlschmier-
stoff enthaltend 0,1 - 10 Gew.-% einer Mischung
gemäß Ansprüchen 1 - 3.
- 7) Preßwasser, Hydraulikflüssigkeit oder Kühlschmier-
20 stoff enthaltend 0,5 bis 4 Gew.-% einer Mischung
gemäß Ansprüchen 1 - 3.