



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 214 542 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **31.10.90**

71 Anmeldenummer: **86111729.9**

22 Anmeldetag: **25.08.86**

51 Int. Cl.⁵: **C 10 M 173/02 //**
(C10M173/02, 149:18),
C10N40:08, C10N40:20

54 **Verdickungssysteme für hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten und die diese Verdickungssysteme enthaltenden hoch wasserhaltigen funktionellen Flüssigkeiten.**

30 Priorität: **07.09.85 DE 3531915**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.87 Patentblatt 87/12

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
31.10.90 Patentblatt 90/44

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

56 Entgegenhaltungen:
EP-A-0 031 777
DE-A-3 416 371
US-A-4 091 030
US-A-4 481 125

73 Patentinhaber: **BAYER AG**
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

72 Erfinder: **Hentschel, Karl-Heinz, Dr.**
Heckschenstrasse 89
D-4150 Krefeld 10 (DE)
Erfinder: **Rasp, Christian, Dr.**
Klutstein 13
D-5060 Bergisch-Gladbach 2 (DE)
Erfinder: **Kussi, Siegfried**
Brandenburger Strasse 43
D-5090 Leverkusen (DE)
Erfinder: **Hendricks, Udo-Winfried, Dr.**
Am Höhenfeld 12
D-5068 Odenthal (DE)

EP 0 214 542 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Kombinationen aus speziellen polymeren Verdickungsmitteln und Tensiden als Verdickersysteme für hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten.

Unter funktionellen Flüssigkeiten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Hydraulikflüssigkeiten, Metallbearbeitungsflüssigkeiten (Kühlschmiermittel) und Metallhärtungsmedien verstanden. Als "hoch wasserhaltig" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche funktionellen Flüssigkeiten bezeichnet, deren Wassergehalt entweder mehr als 90 Gew.-% beträgt, falls keine niedermolekularen Glykole mitverwendet werden, oder mehr als 70 Gew.-%, bevorzugt mehr als 80 Gew.-%, beträgt für den Fall, daß neben dem Wasser als Verdünnungsmittel größere Anteile an niedermolekularen Glykolen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol oder Dipropylenglykol eingesetzt werden.

Seit etwa 25 Jahren ist man bemüht, die bislang als funktionelle Flüssigkeiten verwendeten brennbaren Mineralöle bzw. Mineralölprodukte durch nicht brennbare wäßrige Flüssigkeiten zu ersetzen. Diese Entwicklung hat inzwischen zu wäßrigen funktionellen Flüssigkeiten geführt, deren Wassergehalt bereits über 90 Gew.-% beträgt (sog. viscous high water-based fluids). Für die Herstellung dieser hoch wasserhaltigen funktionellen Flüssigkeiten wurden als Verdickungsmittel vor allem wasserlösliche polymere Polyether(poly)ole bzw. Kombinationen dieser polymeren Polyether(poly)ole mit weiteren Hilfsmitteln vorgeschlagen. So sind z.B. in der US-A-4 481 367, in der EP-A-0 031 777 und der JA-A-41 300/81 polymere wasserlösliche Urethangruppen aufweisende Polyetherpolyole und in der DE-A-3 302 465 und der US-A-4 288 639 mit langkettigen 1,2-Epoxyalkanen modifizierte Polyethermonoalkohole für den genannten Zweck beschrieben. Aus den US-A-4 310 436 und 4 395 351 sind Kombinationen dieser modifizierten Polyethermonoalkohole mit sauren Phosphorsäureestern nichtionischer Polyethermonoalkohol-Emulgatoren bekannt und in der CA-A-1 163 041 werden Kombinationen dieser modifizierten Polyethermonoalkohole mit speziellen Polyetherestern, sauren Phosphorsäureestern nichtionischer Polyethermonoalkohol-Emulgatoren und speziellen geschwefelten Metallverbindungen beschrieben.

Mit langkettigen 1,2-Epoxyalkanen modifizierte polymere wasserlösliche Polyetherpolyole und deren Verwendung als Verdickungsmittel für hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten sind in der EP-A-61 822, der WO-A1-84/00361 und in den US-A-4 354 956 und 4 411 819 beschrieben. Kombinationen dieser modifizierten wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyole mit weiteren Hilfsmitteln sind aus zahlreichen Patentschriften bekannt. So sind z.B. Kombinationen dieser modifizierten Polyetherpolyole mit sauren Phosphorsäureestern nichtionischer Polyethermonoalkohol-Emulgatoren in der EP-B-63 854, mit ethoxylierten Sorbit-monostearaten in der EP-B-61 823, mit Neocarbonsäuren in der US-A-4 390 439 oder längerkettigen Fettsäuren in der US-A-4 390 440, mit nichtionischen Tensiden bestimmter Strukturklassen in der EP-A-122 528, mit speziellen Aminen und sauren Phosphorsäureestern nichtionischer Polyethermonoalkohol-Emulgatoren in der US-A-4 312 775, mit speziellen Polyetherestern, definierten geschwefelten Metallverbindungen und Korrosionsinhibitoren in der US-A-4 312 768 und mit Schmierfähigkeitsmodifikatoren, Dispergiermitteln und bestimmten Hochdruckadditiven in der US-A-4 481 125 beschrieben.

Diese bekannten, als Verdickungsmittel bzw. Verdickersysteme für hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten verwendeten polymeren wasserlöslichen Polyetherpolyole und deren Kombinationen mit weiteren Hilfsstoffen haben jedoch den Nachteil, daß die mit ihnen verdickten funktionellen Flüssigkeiten nicht scherstabil sind, sondern daß sich deren Viskosität bei der Einwirkung von Scherkräften (z.B. Druck) verändert. Scherstabilität ist jedoch eine der wichtigsten Eigenschaften der funktionellen Flüssigkeiten. Insbesondere bei Hydraulikflüssigkeiten ist eine von Scherkräften unabhängige Viskosität unbedingt erforderlich.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man hervorragend scherstabile, hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten erhält, wenn man als Verdickersystem Kombinationen aus wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyolen, in denen mindestens 50% der Hydroxyl-Endgruppen durch Umsetzung mit einem einen C_{12} - C_{30} -Alkyl- oder C_{12} - C_{30} -Alkylrest aufweisenden Monoisocyanat verkappt sind, und anionische und/oder nichtionische Tenside verwendet.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von Kombinationen aus wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyolen, in denen mindestens 50% der Hydroxyl-Endgruppen durch Umsetzung mit einem einen C_{12} - C_{30} -Alkyl- oder C_{12} - C_{30} -Alkylrest aufweisenden Monoisocyanat verkappt sind, und anionischen und/oder nichtionischen Tensiden als Verdicker-Systeme für hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten.

Die Erfindung betrifft ferner hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten, enthaltend außer Wasser Kombinationen aus wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyolen, in denen mindestens 50% der Hydroxyl-Endgruppen durch Umsetzung mit einem einen C_{12} - C_{30} -Alkyl- oder C_{12} - C_{30} -Alkylrest aufweisenden Monoisocyanat verkappt sind, und anionischen und/oder nichtionischen Tensiden und gegebenenfalls Schmierfähigkeitsverbesserer, Metalldesaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Stoffe zum Einstellen oder Abpuffern von bestimmten pH-Werten, Alterungsschutzmittel, Biozide, Kennfarbstoffe und/oder Glykole.

Mit Hilfe der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombinationen werden hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten erhalten, die sich nicht nur insgesamt durch eine ausgezeichnete Beständigkeit, sondern auch durch eine hervorragende Scherstabilität auszeichnen. Außerdem haben die in den

erfindungsgemäßen Verdickersystemen verwendeten verkappten wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyole den Vorteil, daß sie wesentlich einfacher herstellbar sind, als die durch langkettige 1,2-Epoxyalkane modifizierten wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyole.

In den erfindungsgemäß als Verdickersysteme zu verwendenden Kombinationen aus Monoisocyanat-verkappten wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyolen und bestimmten Tensiden sind die Tenside in einer solchen Menge enthalten, daß auf 1 Gew.-Tl verkapptes Polyetherpolyol 0,1 bis 3 Gew.-Tle, vorzugsweise 0,25 bis 2,5 Gew.-Tle Tensid entfallen.

Als Tenside werden nichtionische und anionische Tenside verwendet. Bevorzugt sind nichtionische oder anionische Tenside mit geringer Schaumneigung. Es können sowohl einzelne Tenside als auch Gemische verschiedener Tenside eingesetzt werden.

Die in den erfindungsgemäß zu verwendenden Kombinationen anwendbaren anionischen und nichtionischen Tenside sind z.B. in der Übersichtsarbeit "Tenside", von K. Kosswig in Ullmann's Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Aufl., Band 22, Seite 468—494 und 498 beschrieben.

Als anionische Tenside kommen Carboxylate, z.B. carboxymethylierte Oxethylate und Derivate von Aminosäuren; Sulfonate, z.B. Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalin sulfonate, Alkylsulfonate, α -Olefin-sulfonate, α -Sulfofettsäureester, Sulfobernsteinsäureester, Alkoxy-, Acyloxy- und Acylaminoalkansulfonate; als Sulfate, z.B. Alkylsulfate und Ethersulfate, Phosphonate und Phosphate in Betracht. Bevorzugt werden Alkylsulfonate mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Sulfobernsteinsäureester von mit 8 bis 30 Mol Ethylenoxid ethoxylierten C_{12} — C_{18} -Fettalkoholen, von mit 8 bis 70 Mol Ethylenoxid umgesetzten C_8 — C_{20} -Alkyl-phenolen, von mit 8 bis 30 Mol Ethylenoxid ethoxylierten C_{12} — C_{18} -Fettsäuren oder C_{12} — C_{18} -Fettalkoholen; C_{12} — C_{18} -n-Alkylsulfate; Sulfate von mit 8 bis 30 Mol Ethylenoxid ethoxylierten C_{12} — C_{18} -Fettalkoholen, C_{12} — C_{18} -Fettsäuren und C_8 — C_{20} -Alkylphenolen.

Als nichtionische Tenside kommen Oxethylate, endständig blockierte Oxethylate und Fettsäureester von Polyhydroxyverbindungen, ferner Blockpolymere des Propylenoxids und Ethylenoxids in Betracht. Bevorzugt werden als nichtionische Tenside mit 8 bis 50 Mol Ethylenoxid umgesetzte C_{12} — C_{18} -Fettsäuren, mit 8 bis 40 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C_{12} — C_{18} -Fettsäureamide, mit 8 bis 30 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C_{12} — C_{18} -Fettalkohole, mit 8 bis 50 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C_8 — C_{20} -Alkylphenole und mit 8 bis 60 Mol Ethylenoxid ethoxylierte, styrolisierte oder benzylierte Phenole verwendet. Bevorzugt werden nichtionische Tenside mit einem HLB-Wert <18 verwendet.

Die in den erfindungsgemäß zu verwendenden Kombinationen einzusetzenden Monoisocyanat-verkappten wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyole sind Umsetzungsprodukte von an sich bekannten polymeren wasserlöslichen Polyetherpolyolen, die eine mittlere Molmasse von 5.000 bis 70.000 (ermittelt durch Bestimmung der OH-Endgruppen; aus der Zahl der OH-Endgruppen wird die mittlere Molmasse nach folgender Formel berechnet:

$$MM = \frac{56100 \times f}{\text{OH-Zahl}}; f = \text{Funktionalität des Polyetherpolyols}$$

aufweisen, mit einem einen C_{12} — C_{30} -Alkyl- oder C_{12} — C_{30} -Alkylenrest aufweisenden Monoisocyanat.

Als C_{12} — C_{30} -Alkylreste kommen vor allem der Dodecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- und der Behenyl-Rest, als C_{12} — C_{30} -Alkylenrest vor allem der Oleylrest in Betracht. Diese aliphatischen Kohlenwasserstoffreste müssen nicht unbedingt unmittelbar an die Isocyanatgruppe gebunden sein, sondern können auch über andere Gruppen, z.B. aromatische Ringe und/oder Urethangruppen an die Isocyanatgruppe gebunden sein. Solche Monoisocyanate, in denen die langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffreste nicht unmittelbar an die Isocyanatgruppe gebunden sind, sind beispielsweise die Additionsprodukte aus 1 Mol eines C_{12} — C_{30} -n-Alkanols, z.B. Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl- oder Behenylalkohols oder des Oleylalkohols an 1 Mol eines aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Diisocyanates.

Für die Herstellung der mit den Monoisocyanaten verkappten wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyole wird die Menge an Monoisocyanat so bemessen, daß mindestens 50%, vorzugsweise 70 bis 100%, besonders bevorzugt 85 bis 100% der im Wasser löslichen polymeren Polyetherpolyole vorliegenden Hydroxyl-Endgruppen verkappt sind.

Die Verkapfung der OH-Endgruppen der polymeren wasserlöslichen Polyetherpolyole mit den einen C_{12} — C_{30} -Alkyl- oder C_{12} — C_{30} -Alkylenrest aufweisenden Monoisocyanaten ist eine im Prinzip bekannte Reaktion (siehe z.B. Ullmann's Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Aufl., Band 19, Seiten 309—310). Das Ende der Umsetzung läßt sich IR-spektroskopisch an Hand des Verschwindens der für Isocyanate typischen Absorptionsbande bei etwa 2.270 cm^{-1} bestimmen. Diese Additionsreaktion läßt sich in bekannter Weise durch die Mitverwendung bekannter Katalysatoren beschleunigen.

Die den verkappten wasserlöslichen Polyetherpolyolen zugrunde liegenden wasserlöslichen polymeren, gegebenenfalls Urethan- oder Estergruppen aufweisenden Polyetherpolyole der mittleren Molmasse 5.000 bis 70.000 sind bekannt oder nach an sich bekannten Verfahren erhältlich, z.B. durch Polymerisation von Ethylenoxid oder Copolymerisation von Ethylenoxid mit anderen Alkylenoxiden in Gegenwart von Verbindungen, die mindestens zwei aktive Wasserstoffatome aufweisen, und gegebenenfalls Modifizierung der so erhaltenen wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyole durch Umsetzung mit Diisocyanaten oder Dicarbonsäuren zu wasserlöslichen, Urethan- bzw. Estergruppen aufweisenden

EP 0 214 542 B1

polymeren Polyetherpolyolen oder durch Polymerisation von Ethylenoxid oder Copolymerisation von Ethylenoxid und anderen Alkylenoxiden in Gegenwart von Verbindungen, die zwei aktive Wasserstoffatome aufweisen und Umsetzung der erhaltenen wasserlöslichen Polyetherdiole mit Polyisocyanaten, unter Einhaltung eines Verhältnisses von Isocyanat-Gruppen/OH-Gruppen von höchstens 0,5:1, zu wasserlöslichen polymeren Urethangruppen aufweisenden Polyetherpolyolen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Kombinationen aus speziellen Monoisocyanat-verkappten wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyolen und anionischen und/oder nichtionischen Tensiden werden hergestellt, indem man beide Komponenten in flüssigem Zustand miteinander zu einer homogenen Flüssigkeit vermischt. Da sie bei Raumtemperatur vielfach fest sind, werden die Komponenten im allgemeinen auf Schmelztemperatur, das sind Temperaturen von 60 bis 100°C, erwärmt und bei dieser Temperatur so lange verrührt, bis eine homogene Flüssigkeit entstanden ist. Bei der Verwendung von Tensid-Gemischen kann es vorteilhaft sein, zunächst nur ein Tensid mit dem verkappten Polyetherpolyol in flüssigem Zustand zu vermischen und anschließend in die homogene Schmelze das zweite bzw. die restlichen Tenside einzurühren.

Die so erhaltenen Kombinationen aus speziellen verkappten wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyolen und anionischen und/oder nichtionischen Tensiden werden zur besseren Handhabbarkeit bei der Herstellung der funktionellen Flüssigkeiten durch Zugabe von Wasser zu flüssigen Konzentraten verdünnt, deren Wassergehalt etwa 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht des Konzentrates.

Aus diesen Konzentraten werden durch weiteres Verdünnen mit Wasser die gebrauchsfertigen Hydraulikfluide, Metallbearbeitungsflüssigkeiten (Kühlschmiermittel) und Metallhärtungsmedien hergestellt.

Die Konzentrate, bzw. die aus ihnen durch Verdünnen hergestellten funktionellen Flüssigkeiten können zusätzlich zum Wasser und dem Verdicker-System noch in diesen funktionellen Flüssigkeiten üblicherweise verwendete Zusätze enthalten. Das sind Schmierfähigkeitsverbesserer, Metalldesaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Stoffe zum Einstellen oder Abpuffern bestimmter pH-Werte, Alterungsschutzmittel, Biozide, Kennfarbstoffe in den für diese Zusätze üblichen Mengen, sowie monomere und/oder oligomere Glykole enthalten.

Die erfindungsgemäß verdickten, hoch wasserhaltigen funktionellen Flüssigkeiten enthalten vorzugsweise außer Wasser und gegebenenfalls monomeren und/oder oligomeren Glykolen 3 bis 7 Gew.-% der erfindungsgemäß als Verdickersystem zu verwendende Kombination und gegebenenfalls zusätzlich 0,5 bis 3, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, der vorstehend genannten in funktionellen Flüssigkeiten üblicherweise verwendeten Zusätze, sowie gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-%, z.B. 0,5 bis 20 Gew.-% monomere und/oder oligomere Glykole.

Beschreibung der in den Beispielen verwendeten Tenside (I), mit Monoisocyanaten verkappten wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyole (II) und der zur Herstellung dieser verkappten Polyetherpolyole verwendeten wasserlöslichen Polyetherpolyole (III).

1. Tenside:

- 40 Tensid A: Mit 19 Mol Ethylenoxid ethoxylierter Oleylalkohol
- Tensid B: Mit 50 Mol Ethylenoxid ethoxyliertes Bis-(1-phenylethyl)-phenol
- Tensid C: Mit 14 Mol Ethylenoxid ethoxyliertes 3-Benzyl-4-hydroxybiphenyl
- Tensid D: Mit 12 Mol Ethylenoxid ethoxylierter Oleylalkohol
- Tensid E: N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-oleylamin
- 45 Tensid F: Trinatriumsalz des Phosphonosuccinatesters des mit 30 Mol Ethylenoxid ethoxylierten p-Nonylphenols
- Tensid G: Dinatriumsalz des Sulfosuccinatesters des mit 30 Mol Ethylenoxid ethoxylierten p-Nonylphenols
- Tensid H: Natriumsalz des C₁₄—C₁₈-n-Alkylsulfonats
- 50 Tensid I: Natriumsalz eines Arylalkylsulfonats mit 50% Mono- und 50% Disulfonatanteil
- Tensid J: Kokosfettsäure-diethanolamid
- Tensid K: saures Phosphat, erhalten durch Umsetzung von 1 Mol Phosphorpentoxid mit 4 Mol Octadecanol-1 und 2 Mol Octadecyl-1-decaethoxylat, nachträglich neutralisiert mit Diethanolamin
- 55 Tensid L: Mit 50 Mol Ethylenoxid ethoxylierter Oleylalkohol.

II. Monoisocyanat-verkappte wasserlösliche polymere Polyetherpolyole

Verkapptes Polyetherpolyol 1:

Eine Mischung aus 1346,4 g Polyetherpolyol A (0,06 Mol), 0,15 g 1,4-Diazabicyclo-2,2,2-octan (DABCO) und 500 g trockenem Dioxan wird unter Rühren auf Rückflußtemperatur erhitzt. Innerhalb einer Stunde wird 50,6 g Dodecylisocyanat (0,24 Mol) zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch solange bei Rückflußtemperatur gerührt, bis im Infrarotspektrum einer Reaktionsgemischprobe keine Isocyanatbande mehr nachweisbar ist. Nach dem Abdestillieren des Dioxans bei etwa 130°C/15 hPa bleibt ein bei erhöhten Temperaturen viskoses, bei tiefen Temperaturen erstarrendes Reaktionsprodukt zurück.

Verkappingsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 100%.

EP 0 214 542 B1

Verkapptes Polyetherpolyol 2:

1346,4 g Polyetherpolyol A (0,06 Mol) werden mit 64,1 g Hexadecylisocyanat (0,24 Mol) in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise umgesetzt.

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 100%.

5

Verkapptes Polyetherpolyol 3:

897,6 g Polyetherpolyol A (0,04 Mol) werden in 500 g trockenem Dioxan mit 87,7 g (0,16 Mol) eines Behenylalkohol-Isophorondiisocyanat (IPDI) (1:1)-Adduktes solange bei Rückfließtemperatur umgesetzt, bis die Isocyanatbande im IR-Spektrum verschwunden ist. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt, wie im Beispiel 1 beschreiben. Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 100%.

10

Verkapptes Polyetherpolyol 4:

897,6 g Polyetherpolyol A (0,04 Mol) werden, wie in Beispiel 3 beschrieben, mit 45,8 g (0,155 Mol) Stearyliscyanat umgesetzt.

15

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 97%.

Verkapptes Polyetherpolyol 5:

1240 g Polyetherpolyol B (0,08 Mol), werden wie in Beispiel 3 beschrieben (unter Verwendung von 500 g getrocknetem Dioxan), mit 94,4 g (0,32 Mol) Stearyliscyanat umgesetzt.

20

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 100%.

Verkapptes Polyetherpolyol 6:

775 g Polyetherpolyol B (0,05 Mol) werden, wie in Beispiel 3 beschrieben (unter Verwendung von 500 g absolutem Dioxan), mit 29,5 g Stearyliscyanat (0,1 Mol) umgesetzt.

25

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 50%.

Verkapptes Polyetherpolyol 7:

775 g Polyetherpolyol B (0,05 Mol) werden unter den in Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen mit 44,3 g Stearyliscyanat (0,15 Mol) umgesetzt.

30

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 75%.

Verkapptes Polyetherpolyol 8:

1346,4 g Polyetherpolyol A (0,06 Mol) werden zunächst in 500 g wasserfreiem Dioxan in Gegenwart von 0,12 g DABCO mit 5,2 g 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) (0,03 Mol) durch einstündiges Rühren bei Rückfließtemperatur umgesetzt (mittlere Molmasse des so erhaltenen Urethangruppenhaltigen Polyetherpolyols: 45.000). Anschließend wird das Reaktionsgemisch ebenfalls bei Rückfließtemperatur innerhalb von 1 h mit 53,1 g Stearyliscyanat (0,18 Mol) versetzt und anschließend unter Rühren weiter erhitzt, bis die Isocyanatbande im IR- Spektrum verschwunden ist. Das Reaktionsgemisch wird, wie in Beispiel 3 beschrieben aufgearbeitet.

35

40

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 100%.

Verkapptes Polyetherpolyol 9:

897,6 g Polyol A (0,04 Mol) werden unter den in Beispiel 3 beschriebenen Reaktionsbedingungen (unter Verwendung von 500 g wasserfreiem Dioxan) mit 4,5 g IPDI (0,02 Mol) und 33,6 g Stearyliscyanat (0,114 Mol) umgesetzt. (Mittlere Molmasse des dem verkappten Polyetherpolyol zugrunde liegenden Urethangruppen-haltigen Polyetherpolyols: 45.000).

45

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 95%.

Verkapptes Polyetherpolyol 10:

1240 g Polyol B (0,08 Mol) werden unter den in Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen (unter Verwendung von 500 g wasserfreiem Dioxan) mit 8,9 g IPDI (0,04 Mol) und 70,8 g Stearyliscyanat (0,24 Mol) umgesetzt. (Mittlere Molmasse des dem verkappten Polyetherpolyol zugrunde liegenden Urethangruppen-haltigen Polyetherpolyols: 31.200).

50

55

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 100%.

Verkapptes Polyetherpolyol 11:

1300 g Polyetherpolyol C (0,234 Mol) werden bei 90 bis 100°C aufgeschmolzen und mit 73 mg Eisenacetylacetonat, gelöst in 2 ml Toluol, versetzt. Die Mischung wird bei 125 bis 130°C gleichzeitig mit 54,5 g Stearyliscyanat (0,185 Mol) und 24,4 g eines Gemisches aus 65 Gew.-% 2,4- und 35 Gew.-% 2,6-Toluylendiisocyanat (0,14 Mol) tropfenweise versetzt. (Mittlere Molmasse des dem verkappten Polyetherpolyol zugrunde liegenden Urethangruppen-haltigen Polyetherpolyols: 14.000). Nach einer Reaktionszeit von 2 h ist die Umsetzung beendet.

60

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 100%.

65

EP 0 214 542 B1

Verkapptes Polyetherpolyol 12 (nicht erfindungsgemäß, Vergleichsverbindung):

Eine Mischung aus 1346,4 g Polyetherpolyol A (0,06 Mol) und 500 g wasserfreies Dioxan werden unter Rühren auf Rückflußtemperatur (etwa 110°C) in Gegenwart von 0,15 g DABCO erhitzt. Dann tropft man innerhalb 1 h 30,0 g Cyclohexylisocyanat (0,24 Mol) zu und rührt die Reaktionsmischung solange bei Rückflußtemperatur bis im Infrarotspektrum einer Probe keine Isocyanatbande mehr nachweisbar ist. Die Reaktionsmischung wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet.

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 100%.

Verkapptes Polyetherpolyol 13 (nicht erfindungsgemäß, Vergleichspolyetherpolyol):

1346,4 g Polyetherpolyol A (0,06 Mol) werden mit 36,2 g Norborn-2-yl-methylisocyanat (0,24 Mol) unter den Polyetherpolyol 12 beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt.

Verkappungsgrad der Hydroxylendgruppen im Reaktionsprodukt: 100%.

III. Zur Herstellung der verkappten Polyetherpolyole 1 bis 13 verwendete wasserlösliche polymere Polyetherpolyole:

Polyetherpolyol A:

Umsetzungsprodukt von Pentaerythrit, Ethylenoxid und Propylenoxid. Die Polyetherkette enthält 25 Gew.-% Propylenoxid- und 75 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten in statistischer Verteilung. Mittlere Molmasse: 22.400.

Polyetherpolyol B:

Umsetzungsprodukt von Pentaerythrit, Ethylenoxid und Propylenoxid. Die Polyetherketten enthalten 25 Gew.-% Propylenoxid- und 75 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten in statistischer Verteilung. Mittlere Molmasse: 15.500.

Polyetherpolyol C:

Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 5555.

Allgemeine Beschreibung der in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Beispiele

Herstellung der erfindungsgemäß als Verdickersystem zu verwendenden Kombinationen aus Monoisocyanat verkapptem wasserlöslichem polymerem Polyetherpolyol und Tensid:

a) Bei Verwendung eines Tensides:

Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Gew.-Teile an verkapptem Polyetherpolyol und Tensid werden durch Erwärmen auf etwa 90°C verflüssigt und zu einer homogenen Flüssigkeit verrührt. Diese wird anschließend durch Zugabe von Wasser auf ein 50 Gew.-% Wasser enthaltendes Konzentrat verdünnt.

b. Bei Verwendung von zwei oder mehr Tensiden:

In diesem Fall wird die in der Tabelle angegebenen Menge an verkapptem Polyetherpolyol zunächst nur mit einem der zu verwendenden Tenside in der für dieses Tensid in der Tabelle angegebenen Menge durch Erwärmen auf etwa 90°C verflüssigt und zu einer homogenen Flüssigkeit verrührt. In diese wird anschließend ebenfalls noch bei erhöhter Temperatur das andere bzw. die anderen Tenside in der für dieses bzw. diese Tenside in der Tabelle angegebenen Menge eingerührt, bis ebenfalls wieder eine homogene Flüssigkeit entstanden ist. Auch diese wird wieder durch Zugabe von Wasser auf ein 50 Gew.-% Wasser enthaltendes Konzentrat verdünnt.

Die nach a) oder b) erhaltenen Konzentrate werden unter Rühren durch Zugabe von weiterem Wasser auf 100 Gewichtsteile Lösung verdünnt. In einem besonders gekennzeichneten Fall wird mit einem Gemisch aus 80 Gew.-% Wasser, 10 Gew.-% Diethylenglykol und 10 Gew.-% Dipropylenglykol auf 100 Gewichtsteile Lösung verdünnt. Von den so erhaltenen verdickten wäßrigen Lösungen (funktionellen Flüssigkeiten), deren Wassergehalt in Abhängigkeit von der verwendeten Menge an Verdicker-System 91 bis 95,5 Gew.-% beträgt, werden die Viskositäten bei 40 und 50°C und die Änderung der Viskosität bei Einwirkung von Scherkräften (gemäß DIN 51 382; Abänderung: 300 Cyclen anstelle von 30 Cyclen) bestimmt. Die erhaltenen Werte und das aus den Viskositäten bei 40 und 50°C errechnete Viskositätsverhältnis sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Außerdem ist in der Tabelle in der Spalte "Verdickungsfaktor durch Tensid-Zusatz" der Faktor angegeben, um den die Viskosität des erfindungsgemäß verdickten Wassers höher ist als die Viskosität des nur mit dem verkappten Polyetherpolyol verdickten Wassers (aus diesem Verdickungsfaktor geht die synergistische Wirkung des Tensids in den erfindungsgemäßen Kombinationen hervor).

T a b e l l e

Bsp.	Verkapples Polyetherpolyol Nr.	Gew.- Teile	Tensid	Gew.- Teile	Viskosität $\left[\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right]$		Viskositäts- verhältnis 40°C / 50°C	Verdickungsfak- tor durch Tensid bei 40°C bei 50°C	Viskositätsände- rung [%] bei der Einwirkung von Scherkräften
					40°C	50°C			
1 a)	1	5	A	2	70,7	35,5	2,0	3,5	3,7
b)	1	5	B	2	42,1	21,0	2	2,1	2,2
c)	1	5	A+B	2+2	79,5	41,3	1,9	4	4,3
d)	1	5	C	2	45,2	22,2	2	2,2	2,3
e)	1	5	-	2	20,1	9,5	2,1	-	-
2 a)	2	5	-		26,9	8,8	3,05	-	-
b)	2	5	A	2	30,4	90,5	3,35	11,3	10,3
3 a)	3	5	-		3,4	2,3	1,5	-	-
b)	3	5	A	2	5,4	3,6	1,5	1,6	1,6
4 a)	4	5	-		10	3,7	2,7	-	-
b)	4	5	A	2	212	52	4,1	21,2	14
c)	4	5	D	2	252	61,5	4,1	25,1	16,6
5 a)	5	5	-		14,3	6,8	2,1	-	-
b)	5	5	A	2	1258	287	4,4	88	42

Tabelle (Fortsetzung)

Bsp.	Verkapples Polyetherpolyol Nr.	Gew.- Teile	Tensid	Gew.- Teile	Viskosität [$\frac{\text{mm}^2}{\text{g}}$]	40°C	50°C	Viskositäts- verhältnis 40°C / 50°C	Verdickungs- faktor durch Tensid bei 40°C bei 50°C	Viskositätsände- rung [%] bei der Einwirkung von Scherkräften
6 a)	6	5	-		3,17	n.b.			-	<10
6 b)	6	5	A	2	13,5	n.b.			4,2	<10
7 a)	7	5	-		3,8	n.b.			-	<10
7 b)	7	5	A	2	37,6	8,9		3,1	7,2	<10
8 a)	8	5	-		866	161		5,4		<10
8 b)	8	5	A	2	6611	1829		3,6	7,6 11,4	<10
9 a)	9	3	-		4,0	2,26		1,75	-	<10
9 b)	9	3	A	2	92,9	22,8		4,1	23 10	<10
9 c)	9	4	-		15,0	5,6		2,7	-	<10
9 d)	9	4	A	2	506	121		4,2	34 22	<10
9 e)	9	5			84,7	19,6		4,3	-	<10
9 f)	9	5	A	2	1417	365		3,9	16,7 18,6	<10
9 g)	9	4	A	1	242	52,1		4,6	16 9,3	<10
9 h)	9	4	A	2	506	121		4,2	34 22	<10
9 i)	9	4	A	3	644	173		3,7	43 31	<10
9 j)	9	4	A	4	493	140		3,5	33 25	<10
9 k)	9	4	A	5	396	122		3,2	26 22	<10

T a b e l l e (Fortsetzung)

Bsp.	Verkapsltes Po- lyetherpolyol Nr.	Gew.- Teile	Tensid	Gew.- Teile	Viskosität		Viskositäts- verhältnis 40°C / 50°C	Verdickungsfa- ktor durch Tensid bei 40°C bei 50°C	Viskositätsände- rung (%) bei der Einwirkung von Scherkräften	
					40°C	50°C				
9 l)	9	4	B	2	307	74	4,1	20	13	<10
m)	9	4	A+B	2+2	470	127	3,7	31,5	22,7	<10
n)	9	5	E	2	1075	301	3,6	13	15	<10
o)	9	5	F	2	885	230	3,8	10,5	12	<10
p)	9	5	G	2	883	230	3,8	10,5	12	<10
q)	9	5	D	2	1518	363,3	4,2	18	18,5	<10
r)	9	5	H	2	403,5	111,7	3,6	4,75	5,7	<10
s)	9	5	I	2	415	48,6	8,5	5	2,5	<10
t)	9	4	J	2	304	24	12,7	20	4,3	<10
u)	9	4	K	1	182,5	37	4,9	12,2	6,6	<10
v)	9	4	L	3	5070	1310	3,9	338	233	4
w)*)	9	4	-	-	27,7	12	2,3	-	-	<10
x)*)	-	4	L	3	144	55	2,6	5,2	4,6	-
10 a)	10	2,5	-	-	8,6	4,1	2,1	-	-	<10
b)	10	2,5	A	1	755	155	4,9	88	28	<10
11 a)	11	1,25	-	-	9,2	2,9	3,2	-	-	<10
b)	11	1,25	A+B	2+1,25	108,1	41,7	2,6	11,7	14,4	<10
12 a)	12	5	-	-	2,1	n.b.	-	-	-	<10
b)	12	5	A	2	2,4	n.b.	-	1,15	-	<10
13 a)	13	5	-	-	2,1	1,7	1,25	-	-	<10
b)	13	5	A	2	1,5	1,9	1,3	1,2	1,1	10

*) Gesamtlösung enthält 8,6 Gew.-% Diethylenglykol und 8,6 Gew.-% Dipropylenglykol

Patentansprüche

1. Verwendung von Kombinationen aus wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyolen, in denen mindestens 50% der Hydroxyl-Endgruppen durch Umsetzung mit einem einen C_{12} — C_{30} -Alkyl- oder C_{12} — C_{30} -Alkylrest aufweisenden Monoisocyanat verkappt sind, und anionischen und/oder nichtionischen Tensiden als Verdicker-Systeme für hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Kombinationen auf 1 Gew.-Teil verkapptes Polyetherpolyol 0,1 bis 3 Gew.-Teile Tensid entfallen.
3. Verwendung gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Kombinationen solche wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyole einsetzt, die gegebenenfalls Urethan- oder Estergruppen enthalten, eine mittlere Molmasse von 5.000 bis 70.000 aufweisen und in denen 70 bis 100% der Hydroxyl-Endgruppen durch Umsetzung mit einem einen C_{12} — C_{30} -Alkyl- oder C_{12} — C_{30} -Alkylrest aufweisenden Monoisocyanat verkappt sind.
4. Verwendung gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationen in Form von Konzentraten angewendet werden, deren Wassergehalt 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Konzentrates, beträgt.
5. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrate außer Wasser und Verdicker-System noch Schmierfähigkeitsverbesserer, Metalldesaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Stoffe zum Einstellen oder Abpuffern von bestimmten pH-Werten, Alterungsschutzmittel, Biozide, Kennfarbstoffe und/oder Glykole enthalten.
6. Hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten, enthaltend außer Wasser, Kombinationen aus wasserlöslichen polymeren Polyetherpolyolen, in denen mindestens 50% der Hydroxyl-Endgruppen durch Umsetzung mit einem einen C_{12} — C_{30} -Alkyl- oder C_{12} — C_{30} -Alkylrest aufweisenden Monoisocyanat verkappt sind und anionischen und/oder nichtionischen Tensiden und gegebenenfalls Schmierfähigkeitsverbesserer, Metalldesaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Stoffe zum Einstellen oder Abpuffern von bestimmten pH-Werten, Alterungsschutzmittel, Biozide, Kennfarbstoffe und/oder Glykole.
7. Hoch wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie außer Wasser 3 bis 7 Gew.-% der angegebenen Kombinationen und 0,5 bis 3 Gew.-% Schmierfähigkeitsverbesserer, Metalldesaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Stoffe zum Einstellen oder Abpuffern von bestimmten pH-Werten, Alterungsschutzmittel, Biozide und/oder Kennfarbstoffe enthalten, sowie gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% monomere und/oder oligomere Glykole.

Revendications

1. Utilisation d'associations de polyétherpolyols polymériques hydrosolubles, dans lesquels au moins 50% des groupes hydroxyle terminaux sont protégés par réaction avec un mono-isocyanate porteur d'un reste alkyle en C_{12} à C_{30} ou alkylène en C_{12} à C_{30} , et des agents tensio-actifs anioniques et/ou non ioniques comme systèmes épaississants pour des liquides fonctionnels à haute teneur en eau.
2. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les associations contiennent 0,1 à 3 parties en poids d'agent tensio-actif pour 1 partie en poids de polyétherpolyol protégé.
3. Utilisation suivant les revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'on utilise dans les associations des polyétherpolyols polymériques hydrosolubles qui contiennent le cas échéant des groupes uréthane ou ester, qui présentent une masse moléculaire moyenne de 5000 à 70 000 et dont 70 à 100% des groupes hydroxyle terminaux sont protégés par réaction avec un mono-isocyanate portant un reste alkyle en C_{12} à C_{30} ou alkylène en C_{12} à C_{30} .
4. Utilisation suivant les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les associations sont appliquées sous forme de concentrés dont la teneur en eau s'élève à 30—70% en poids, par rapport au poids du concentré.
5. Utilisation suivant la revendication 4, caractérisée en ce que les concentrés, en plus de l'eau et du système épaississant, contiennent en outre des agents améliorant le pouvoir lubrifiant, des agents de désactivation des métaux, des inhibiteurs de corrosion, des agents antimoussants, des substances permettant de régler ou de tamponner des valeurs déterminées de pH, des agents antivieillessement, des biocides, des colorants d'identification et/ou des glycols.
6. Liquides fonctionnels à haute teneur en eau, contenant, en plus de l'eau, des associations de polyétherpolyols polymériques hydrosolubles dont au moins 50% des groupes hydroxyle terminaux sont protégés par réaction avec un mono-isocyanate présentant un groupe alkyle en C_{12} à C_{30} ou alkylène en C_{12} à C_{30} , et des agents tensio-actifs anioniques et/ou non ioniques et, le cas échéant, des agents améliorant le pouvoir lubrifiant, des désactivateurs des métaux, des inhibiteurs de corrosion, des agents antimoussants, des substances pour régler ou tamponner des valeurs déterminées de pH, des agents de protection contre le vieillissement, des biocides, des colorants d'identification et/ou des glycols.
7. Liquides fonctionnels à haute teneur en eau suivant la revendication 6, caractérisés en ce qu'ils contiennent, en plus de l'eau, 3 à 7% en poids des associations indiquées et 0,5 à 3% en poids d'agents améliorant le pouvoir lubrifiant, de désactivateurs de métaux, d'inhibiteurs de corrosion, d'agents antimoussants, de substances pour régler ou tamponner des valeurs déterminées de pH, d'agents de

EP 0 214 542 B1

protection contre le vieillissement, de biocides et/ou de colorants d'identification, ainsi que le cas échéant jusqu'à 25% en poids de glycols monomères et/ou oligomères.

Claims

5

1. Use of combinations of water-soluble polymeric polyether polyols, in which at least 50% of the terminal hydroxyl groups are blocked by reaction with a monoisocyanate incorporating a C_{12} — C_{30} -alkyl or C_{12} — C_{30} -alkylene radical, and anionic and/or non-ionic surfactants as thickener systems for high water content functional fluids.

10

2. Use according to Claim 1, characterized in that 0.1 to 3 parts by weight of surfactant are present in the combinations per part by weight of blocked polyether polyol.

3. Use according to Claims 1 and 2, characterized in that such water-soluble polymeric polyether polyols which, is appropriate, contain urethane groups or ester groups, have an average molecular weight of 5,000 to 70,000 and in which 70 to 100% of the terminal hydroxyl groups are blocked by reaction with a monoisocyanate incorporating an C_{12} — C_{30} -alkyl or C_{12} — C_{30} -alkylene radical are employed in the combinations.

15

4. Use according to Claims 1 to 3, characterized in that the combinations are used in the form of concentrates whose water content is 30 to 70% by weight, relative to the weight of the concentrate.

5. Use according to Claim 4, characterized in that the concentrates also contain, in addition to water and thickener system, lubricity improvers, metal deactivators, corrosion inhibitors, anti-foam agents, substances to adjust or buffer certain pH values, anti-ageing agents, biocides, identification dyestuffs and/or glycols.

20

6. High water content functional fluids containing, apart from water, combinations of water-soluble polymeric polyether polyols, in which at least 50% of the terminal hydroxyl groups are blocked by reaction with a monoisocyanate incorporating a C_{12} — C_{30} -alkyl or C_{12} — C_{30} -alkylene radical, and anionic and/or non-ionic surfactants and, if appropriate, lubricity improvers, metal deactivators, corrosion inhibitors, anti-foam agents, substances to adjust or buffer certain pH values, anti-ageing agents, biocides, identification dyestuffs and/or glycols.

25

7. High water content functional fluids according to Claim 6, characterized in that they contain, in addition to water, 3 to 7% by weight of the specified combinations and 0.5 to 3% by weight of lubricity improvers, metal deactivators, corrosion inhibitors, anti-foam agents, substances to adjust or buffer certain pH values, anti-ageing agents, biocides and/or identification dyestuffs, and, if appropriate, up to 25% by weight of monomeric and/or oligomeric glycols.

30

35

40

45

50

55

60

65