



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 002 530 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: **78101697.7**

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

(22) Anmeldetag: **15.12.78**

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

(30) Priorität: **20.12.77 DE 2756747**

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

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.01.81 Patentblatt 81/01

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

(56) Entgegenhaltungen:
DE - A - 1 521 720
FR - A - 1 401 507
FR - A - 1 535 198
GB - A - 1 218 276
US - A - 2 425 845
US - A - 2 904 416
US - A - 2 995 532
US - A - 3 215 715

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D - 6700 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder: **Beyer, Karl-Heinz, Dr.**
Knietschstrasse 6
D - 6710 Frankenthal (DE)
Wulz, Klaus, Dr.
Ungsteiner Strasse 22
D - 6700 Ludwigshafen (DE)
Getto, Elmar
Tullastrasse 10
D - 6800 Mannheim (DE)

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).

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

Die Erfindung betrifft die Verwendung saurer Phosphorsäureester als Korrosionsschutzmittel für Metalle, wobei die Alkoholkomponente durch definierte Alkoxyate mehrwertiger Alkohole dargestellt wird.

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.

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 vermindert 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 oder Alkaliphosphaten oder auch von organischen Basen (Aminen).

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 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. Toxizität 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 auch nichtionischen oder höchstens schwach kationischen Charakter haben, ist dagegen allgemein anwendbar.

Vom anionischen Typ sind die Alkali- oder Amine-salze 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 Oleoilsarkosids oder Alkanosulfonamidocarbonsäuren, sind seit 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 bzw. deren Salze eingesetzt.

Alle diese Verbindungen haben beträchtliche

Nachteile. Fettsäuresalze, besonders die Salze der Ölsäure, besitzen eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber der Wasserhärte, was die ohnehin nicht so günstige Korrosionsschutzwirkung noch herabmindert.

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

Die am Kern substituierten Arylsulfonamid-carbonsäuren bzw. deren Salze sind nur dann gleichzeitig korrosionsschützend und genügend schaumarm, wenn sie am Amidstickstoff alkyliert sind. Dies führt jedoch zu einem zusätzlichen fabrikatorischen Aufwand.

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

—Phosphorsäureester mit kurzkettigem Alkyl-Rest (z.B. Isobutyl-)

—Phosphorsäureester mit längerem 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 Block-copolymerisate angelagert sein können.

—Phosphorsäureester von alkoxylierten einwertigen Alkoholen, bei denen auch Butylenoxid in die Polyätherkette eingebaut wurde.

Durch Veränderung der Alkyl- und Polyätherkettenlänge 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 nicht-wässrigen 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 Korrosionsinhibi-

toren 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 der Verwendung von 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 Alkoxyaten 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 — Alkoxyate 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, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, NH_3 oder organische Basen wie C_1 - bis C_4 -Alkylamine, Morpholin und bevorzugt Mono-, Di- oder Tri- C_2 - bis 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 von 1:1 bis 1:4.

Die Alkoxyate, die an den Alkoxyalketten — 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 8 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 Äthylendiamin 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 Gesamtmolekulargewicht 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.

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

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

Die Mengenverhältnisse — falls mehrere Alkylenoxide eingesetzt werden — werden so gewählt, daß die Endprodukte (Ester) möglichst wenig schäumen. 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 zweckmäßig Verhältnisse von 5:4:1 bis 8:1:1, d.h. Propylenoxid ist mindestens zu 50 Mol-% im Ansatz anwesend.

Die Alkoxyate können nach an sich bekannten Methoden aus den Basisalkoholen durch deren Umsetzung mit den Alkylenoxiden bei 80°C bis 160°C unter dem Einfluß alkalischer Katalysatoren erhalten werden. Diese Operation ist bekannt.

Die nach der Veresterung der Alkoxyrate 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 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.

Anwendungsbeispiele sind: Schmieröle, Korrosionsschutzöle, Wärmeübertragungs-, Kälteübertragungs- und Hydraulikflüssigkeiten, mineralölfreie wasserlösliche Kühlschmierstoffe, Metallbearbeitungsemissionen, Bohröle, Schleif- und Polieremulsionen bzw. -dispersionen, Metallreiniger der verschiedensten Art, synthetische Walzmittel, korrosionsschützende Oberflächenbehandlungsmittel, Korrosionsschutzemulsionen, Passivierungslösungen und Prozeßwässer der chemischen Industrie und anderer Industriezweige. Wie 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.

Die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile:

Beispiel 1

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.

Man erhält 322 Teile eines dunkelbraunen Öls.

Beispiel 2

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.

Beispiel 3

1705 Teile eines Propoxylates aus 134 Teilen Dipropylenglykol, 1566 Teilen Propylenoxid und 1,5 Teilen KOH gibt man bei 40—50°C 24,9 Teile Polyphosphorsäure 84% versetzt und anschließend 8 Stunden bei 95—100°C gerührt.

Man erhält 1948 Teile eines rotbraunen Öls.

Beispiel 4

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.

Man erhält 595 Teile eines dunkelbraunen Öls.

Beispiel 5

230 Teile eines Mischalkoxylates (statische Verteilung) aus 10 Teilen Dipropylenglykol, 32,9 Teilen Äthylenoxid, 136,6 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.

Beispiel 6

Zu 200,4 Teilen eines Mischalkoxylates aus 10 Teilen Dipropylenglykol, 25 Teilen Äthylenoxid, 165 Teilen Propylenoxid und 0,4 Teilen KOH gibt man bei 40—50°C 25 Teile Polyphosphorsäure 84% und rührt anschließend 8 Stunden bei 95—100°C.

Man erhält 225 Teile eines dunkelbraunen Öls.

Beispiel 7

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 8 Stunden bei 95—100°C gerührt.

Man erhält 2195 Teile eines rotbraunen Öls.

Beispiel 8

226,2 Teile eines Mischalkoxylates (statische 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.

Man erhält 253 Teile eines rotbraunen Öls.

Beispiel 9

211 Teile eines Mischalkoxylates (statische 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.

Man erhält 233 Teile eines dunkelbraunen Öls.

Beispiel 10

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.

Man erhält 835 Teile eines dunkelbraunen Öls.

Beispiel 11

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

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. 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 2 Stunden werden die Korrosionsprodukte auf dem Filterpapier abgemustert. Das Ergebnis wird in einer Skala von sehr gut bis sehr schlecht angegeben. Die genaue Durchführung der beiden Tests ist aus der DT—OS 23 57 951 ersichtlich.

Das Schaumverhalten wird in Anlehnung an DIN 53902 geprüft. Dabei wird die Prüfflüssigkeit 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. Genaueres 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, wobei aus dem weicheren Zylinder eine elipsenförmige 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 schlechter ist die Schmierwirkung.

In der beiliegenden Tabelle sind die Prüfergebnisse verzeichnet. Es wurden jeweils die Triäthanolamin-Salze der untersuchten Phosphorsäureester verglichen. Dabei wurde das Verhältnis Ester:Triäthanolamin so eingestellt, daß sich in den verdünnten wäßrigen Lösungen ein pH-Wert im Bereich von 8,3 bis 8,8 ergibt. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich beim Herberts-Test und beim Grauguß-Test auf das Salz. Beim Schaumtest wurden 2 g/l

eingesetzt, wobei jeweils auf enthaltenen Phosphorsäureester berechnet wurde. Die Abriebfläche in mm² auf der Reichert-Reibverschleiß-Maschine wurde in 1%iger Lösung in Wasser von 10°d Härte gemessen, wobei sich die Konzentration auf enthaltenen Phosphorsäureester bezieht.

Folgende Phosphorsäureester wurden miteinander verglichen:

Vergleich I Handelsprodukt (Phosphorsäureester eines Äthoxylierten, substituierten Aromaten).

Vergleich II Handelsprodukt (Phosphorsäureester eines substituierten Aromaten, der mit verschiedenen Alkylenoxiden umgesetzt ist).

Vergleich III Handelsprodukt (Phosphorsäureester eines kurzkettigen Fettalkohols mit überwiegendem Monoesteranteil).

Vergleich IV Handelsprodukt (Phosphorsäureester eines äthoxylierten und propoxylierten Fettalkohols).

Beispiel 1 Phosphorsäureester eines Polypropylenglykols mit dem Molekulargewicht ca. 2230.

Beispiel 2 Phosphorsäureester von Polypropylenglykol mit dem Molekulargewicht ca. 2000.

Beispiel 4 Phosphorsäureester eines butoxylierten 1,4-Butandiols.

Beispiel 5 Phosphorsäureester eines äthoxylierten und höher propoxylierten Äthylenglykols.

Beispiel 6 Phosphorsäureester eines äthoxylierten u. propoxylierten Äthylenglykols.

Beispiel 8 Phosphorsäureester eines äthoxylierten und propoxylierten und butoxylierten Äthylenglykols.

Beispiel 9 Phosphorsäureester eines äthoxylierten und propoxylierten Trimethylolpropan.

Beispiel 10 Phosphorsäureester eines äthoxylierten und propoxylierten Äthylendiamins.

Die jeweils notwendigen Mischungsverhältnisse für das Triäthanolaminsalz sind in der Tabelle aufgeführt. Hierbei handelt es sich um Gewichtsverhältnisse.

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.

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

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

TABELLE

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

	Phosphorsäureester: Triäthanolamin % an Ester Salz →	destilliertes Wasser				Trinkwasser 10°d Härte		
		Herberts-Test (Flächen-% Rost)		Grauguß-Test		Herberts-Test (Flächen-% Rost)		Grauguß-Test
		1,0/ 1,1/ 1,25	1,7	3,0	1,0/1,1/ 1,25/ 1,7	1,0	3,0	1,0 3,0
Vergleich I	45 : 55	40			+			
Vergleich II	30 : 70		10	1	+		0	
Vergleich III	20 : 80	0		0	++	5	0	
Vergleich IV	33 : 67			0				
Beispiel 1	50 : 50	5		0	++	10	0	++bis+ ++
Beispiel 2	40 : 60, Werte in Klammern: 30 : 70	1	(2/0)		++ (++)		(0)	
Beispiel 4	30 : 70	20			++bis+	30		+
Beispiel 5	50 : 50	50		0	+-	50	1	+-bis- ++
Beispiel 6	30 : 70	20			++			

TABELLE

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

	Phosphorsäureester : Triäthanolamin % an Ester Salz →	destilliertes Wasser			Trinkwasser 10°d Härte		
		Herberts-Test (Flächen-% Rost	Grauguß-Test	Herberts-Test (Flächen-% Rost	Grauguß-Test	Herberts-Test (Flächen-% Rost	Grauguß-Test
		1,0/ 1,1/ 1,25	1,0/1,1/ 1,25/ 1,7	1,7	3,0	1,0	3,0
Beispiel 8	40 : 60	30	++bis+				
Beispiel 9	40 : 60	30	++bis+				
Beispiel 10	50 : 50	20	+	0	++	50	5 +- ++

TABELLE (Forts.)

	Phosphorsäureester : Triäthanolamin % an Ester Salz →	Herberts-Test (Flächen-% Rost			künstl	20°d Härte Grauguß-Test		pH-Wert Konzentration Wasser	Schaumvolumen ml (Schlagmethode, 2 g/l dest. Wasser, berechnet auf Säure, nach 1 min)	Abriebläche Reichert-Reib- verschleißmaschine 1% ige Lösung, Wasser 10°d Härte, mm ²
		2,0/ 2,2	2,5/ 3,0			2,0/ 2,2	2,5 3,3			
Vergleich I	45 : 55	30				++		8,4 2,2% ig 20°d Wasser	590	25,6
Vergleich II	30 : 70							8,6 3% ig 10°d Wasser	16,9	120
Vergleich III	20 : 80							8,6 3% ig 10°d Wasser	700	18,5
Vergleich IV	33 : 77							8,5 3% ig dest. Wasser	570	
Beispiel 1	50 : 50							8,5 3% ig 10°d Wasser	70	13,9
Beispiel 2	40 : 60, Werte in Klammern: 30: 70		25			++bis+ (++)	++	8,6 2,5% ig 20°d Wasser	— 40 (50)	(14,9/14,2)
Beispiel 4	30 : 70	30	30			+~	++bis+	8,8 2% ig 20°d Wasser	50	
Beispiel 5	50 : 50							8,4 3% ig 10°d Wasser	50	11,6
Beispiel 6	30 : 70							8,4 1% ig dest. Wasser	100	12,9

TABELLE (Forts.)

	Phosphorsäureester: Triäthanolamin % an Ester Salz →	künstl. 20°d Härte				pH-Wert Konzentration Wasser	Schaumvolumen ml (Schlagmethode, 2 g/l dest. Wasser, berechnet auf Säure, nach 1 min)	Abriebläche Reichert-Reib- verschleißmaschine 1% ige Lösung, Wasser 10°d Härte, mm ²
		Herberts-Test (Flächen-% Rost	Herberts-Test (Flächen-% Rost	Herberts-Test (Flächen-% Rost	Grauguß-Test			
		2,0/ 2,2	2,5/ 3,0	2,0/ 2,2	2,5	3,0/ 3,3		
Beispiel 8	40 : 60	50		+bis +-		8,5 2% ig 20°d Wasser	120	13,6
Beispiel 9	40 : 60	50		+-		8,5 2% ig 20°d Wasser	220	11,7
Beispiel 10	50 : 50					8,7 3% ig 10°d Wasser	120	12,2

Patentansprüche

1. Verwendung von sauren Phosphorsäureestern aus Phosphorsäuren und aliphatischen Diolen, Triolen oder Tetrolen mit 2 bis 8 C-Atomen, die mit Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert sind und wobei die Alkylenoxidanteile zusammen Molekulargewichte von 200 bis 8.000 besitzen, oder deren Salzen als schaumarme Korrosionsschutz- und Schmiermittel für Metalle.

2. Verwendung nach Anspruch 1 von Diolen, Triolen oder Tetrolen, die zusätzlich noch Äthylendioxydeinheiten enthalten.

Revendications

1. Utilisation d'esters acides d'acides phosphoriques et de diols, de triols ou de tétrols aliphatiques en C₂ à C₈, alcoxylés par l'oxyde de propylène et (ou) l'oxyde de butylène et dont les fractions oxyde d'alcoylène possèdent un poids

moléculaire total de 200 à 8 000, ou de leurs sels en tant qu'inhibiteurs de corrosion et lubrifiants peu moussants pour métaux.

2. Utilisation suivant la revendication 1 de diols, triols ou tétrols renfermant en outre des unités dioxyde d'éthylène.

Claims

1. The use of acidic esters of acids of phosphorus prepared from acids of phosphorus and aliphatic diols, triols or tetrols of 2 to 8 carbon atoms which have been alkoxyated with propylene oxide and/or butylene oxide, the proportions of alkylene oxide together having molecular weights of from 200 to 8,000, or salts thereof as low-foam anticorrosive agents and lubricants for metals.

2. The use according to claim 1 of diols, triols or tetrols additionally containing ethylene dioxide units.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

10