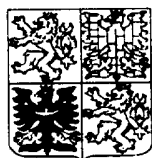


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **536-92**

(22) Přihlášeno: **24. 02. 92**

(30) Právo přednosti:
26. 02. 91 DE 91/4105899

(40) Zveřejněno: **16. 12. 92**
(Věstník č. 12/92)

(47) Uděleno: **21. 04. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **11. 06. 97**
(Věstník č. 6/97)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 23 F 11/14
C 10 M 133/16

(73) Majitel patentu:

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT,
Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce vynálezu:

Kremer Gernot dr., Kelkheim (Taunus), DE;
Lorke Horst dipl. ing., Liederbach, DE;

(74) Zástupce:

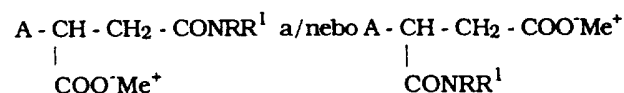
Všetečka Miloš JUDr. advokát, Žitná 25,
Praha 1, 11504;

(54) Název vynálezu:

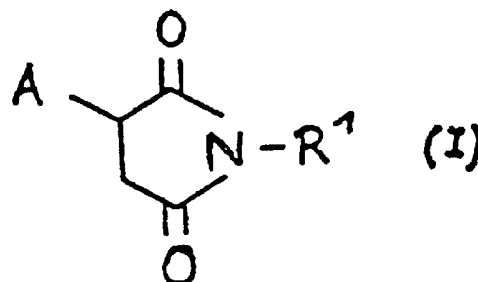
**Použití solí poloamidů kyseliny
alkenyljantarové jako pomocných
prostředků pro opracování kovů a
pomocné prostředky tyto látky obsahující**

(57) Anotace:

Řešení se týká použití solí poloamidů kyseliny
alkenyljantarové obecných vzorců



nebo jejich směsí s imidy vzorce I, ve kterých mají substituenty významy uvedené v popisné části, jako pomocných prostředků pro opracování kovů, obzvláště jako ochranných prostředků proti korozi a emulgátorů, ve vodných a/nebo olej obsahujících přípravcích, popřípadě v kapalinách pro opracování kovů. Dále se týká pomocných prostředků tyto látky obsahujících.



Použití solí poloamidů kyseliny alkenyljantarové jako pomocných prostředků pro opracování kovů a pomocné prostředky tyto látky obsahující

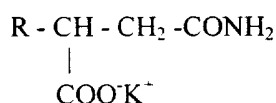
5 Oblast techniky

Vynález se týká použití pomocných prostředků pro opracování kovů, při nejružnějších operacích předúpravy a dodatečného opracování kovů. Týká se pomocných prostředků pro beztržkové i tržkové obrábění kovů. Při tržkovém obrábění kovů se používá vrtacích a řezných olejů, při beztržkovém obrábění válcovacích a tažirenských olejů.

Dosavadní stav techniky

- 15 Prostředky proti korozi a emulgátory v emulgovatelných prostředcích pro opracování kovů by měly splňovat následující požadavky:
- měly by vykazovat výrazné protikorozní charakteristiky se zřetelem na železné kovy,
 - měly by mít emulgační působení na minerální oleje popřípadě také v kombinaci se zvolenými neionogenními sloučeninami,
 - 20 - měly by vykazovat nepatrný sklon k pění popřípadě by měly způsobovat rychlý rozpad pěny,
 - měly by bránit růstu mikroorganismů.

Částečně všechny tyto požadavky splňují sloučeniny, uvedené v evropském patentovém spise číslo EP-A-0127132. Z tohoto spisu jsou již známy poloamidy alkenyljantarové kyseliny obecného vzorce

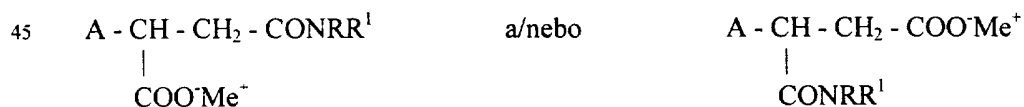


30 kde znamená R alkenylovou skupinu s 6 až 12 atomy uhlíku a jejich použití k ochraně proti korozi. Tyto sloučeniny však nemají dostatečné emulgační působení, což vede k nedostatečné stálosti těchto emulzí. Kromě toho mají emulze, obsahující tuto sloučeninu, sklon k pění, což je nedostatkem obzvláště při broušení, kdy jsou emulze vystaveny vysokému mechanickému namáhání.

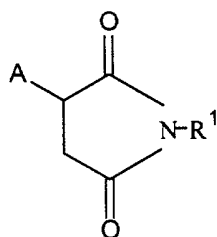
Vynález je zaměřen na odstranění nedostatků, ke kterým dochází obvykle při reakci anhydridů alkenyljantarové kyseliny s alkanolaminy.

40 Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu tedy je použití solí poloamidů kyseliny alkenyljantarové obecných vzorců



nebo jejich směsí s imidy vzorce (I)



(I),

ve kterých

5

A značí alkenylovou skupinu se 6 až 30 uhlíkovými atomy s přímým nebo rozvětveným řetězcem,

R značí vodíkový atom nebo skupinu R¹ a

10

R¹ značí skupinu -R²-O-(CH²CHR³-O)_n-H, přičemž

R² značí alkylenovou skupinu s 1 až 10 uhlíkovými atomy s přímým nebo rozvětveným řetězcem,

15

R³ značí vodíkový atom nebo methylovou skupinu a

n značí číslo 0 až 50 a

20 Me⁻ značí iont alkalického kovu, proton nebo amoniový iont vzorce HN⁺R⁴R⁵R⁶, přičemž

R⁴, R⁵ a R⁶ jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy,

25 jako pomocných prostředků pro opracování kovů, obzvláště jako ochranných prostředků proti korozi a emulgátorů, ve vodných a/nebo olej obsahujících přípravcích, popřípadě v kapalinách pro opracování kovů.

30 Uvedené imidy jsou vedlejšími produkty při výrobě sloučenin podle vynálezu a jsou ve směsi obvykle v koncentraci hmotnostně 0 až 30 %.

Opalescence emulzí, které se dosahuje s poloamidy alkenyljantarové kyseliny, dokládá oproti emulzím se známými produkty podle evropského spisu EP-A-0127132 lepší jemné rozptýlení emulze a tak delší stálost při stání, to znamená delší použitelnost emulze. Dochází také k lepšímu
35 splnění požadavku nižšího pění popřípadě rychlejšího rozrušení pěny.

Vynález se týká také pomocných prostředků pro opracování kovů, obzvláště jako ochranných prostředků proti korozi a emulgátorů, ve vodných a/nebo olej obsahujících přípravcích, popřípadě v kapalinách pro opracování kovů.

40

Výroba jako výchozích látek používaných anhydridů alkenyljantarové kyseliny z olefinů a maleinanhydridu je známá. Jako výhodné olefiny se uvádějí oligomery ethylenu, propylenu a butylenu, jakož také olefiny s vnitřními dvojnými vazbami. Poloamidy alkylenjantarové kyseliny se získají reakcí jednoho mol anhydridu alkylenjantarové kyseliny s 0,7 až 2,5, s výhodou 0,8 až 1,2 mol alkanolaminu při teplotě 0 až 60 °C. Má-li být zvýšen podíl cyklického imidu, ukazuje se vyšší teplota jakožto účelná. Neutralizací získaných poloamidů alkenyljantarové kyseliny
45 aminy, popřípadě alkalickými hydroxidy se získají odpovídající aminoiové nebo alkalické soli

poloamidů alkenyljantarové kyseliny.

Obzvláště výhodnými sloučeninami podle vynálezu jsou amoniové soli s Me^+ rovným $\text{NHR}^1\text{R}^3\text{R}^6$, přičemž R^1 rovná se R^3 rovná se R^6 a znamená hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku. Tyto alkanolamoniové soli se připravují reakcí nejdříve vznikajících poloamidů alkenyljantarové kyseliny podle vynálezu, tvoří ve vodě čiré roztoky a poskytují s minerálním olejem ve vodě snadno emulgovatelné prostředky. Těchto sloučenin se používá v koncentrované formě jako emulgátorů a prostředků chránících proti korozi v olej obsahujících a/nebo ve vodných prostředcích. Koncentrace poloamidu v prostředku je vyšší a je zpravidla hmotnostně 20 až 80 %. Při třískovém a beztrískovém obrábění, například v kapalinách pro vrtání, řezání, tažení a válcování, se prostředek ředí vodou.

Pro přípravu prostředku se produkty podle vynálezu vmíchávají do potřebného množství vody nebo se mísí s minerálním olejem nebo popřípadě se směsí oleje a vody. Získané vodné nebo olej obsahující prostředky uživatel ředí vodou popřípadě je emulguje. Poměr ředění je obecně 1 : 10 až 1 : 100. Koncentrace poloamidů v kapalinách pro obrábění kovů například v kapalinách pro vrtání, řezání, tažení a válcování je obecně přibližně hmotnostně 0,1 až 10 %, s výhodou 2 až 10 %. Uvedené koncentrace se vztahují na použití produktů ve vodě i v emulzích minerální olej/voda pro zpracování kovů. Mezi kapaliny pro opracování kovů se počítají také chladicí mazací prostředky.

Poloamidy alkenyljantarové kyseliny se používají ve vodných, minerální olej obsahujících kapalinách pro obrábění kovů jakožto emulgátory a prostředky chránící proti korozi. Jsou vhodné pro míšení se všemi obvyklými minerálními oleji, zvláště s minerálními oleji na naftenické bázi, na parafinové bázi a na směsné bázi.

Prostředky, popřípadě kapaliny pro obrábění kovů mohou obsahovat přídavně pomocné látky k optimalizaci emulgačního chování a ochraně proti korozi. K tomuto účelu se obzvláště s výhodou používá výše uvedených oxethylátů a/nebo alkanolamidů mastných kyselin a/nebo polyglykolesterů mastných kyselin, jako jsou například olejové kyseliny se 4 až 6 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -jednotkami. Tyto pomocné látky jsou obsaženy v prostředcích jednotlivě nebo ve směsi ve hmotnostním množství vždy přibližně 20 až 40 %.

Kromě toho mohou být v prostředcích obsaženy pro tyto účely běžně používané přísady, jako např. přísada proti pění.

Vynález blíže objasňují následující příklady praktického provedení.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava triethanolamoniové a/nebo sodné soli hydroxyethylpoloamidu tripropenyljantarové kyseliny.

Do tříhrdlé baňky, vybavené kapací nálevkou, teploměrem a míchadlem, se předloží 61 g (1,0 mol) monoethanolaminu a 90 g E-vody. Pak se přikape v průběhu 30 minut 1,0 mol anhydridu tripropenyljantarové kyseliny, přičemž se teplota chlazením udržuje na maximálně 30 °C. Do tohoto roztoku se na ni přidá při teplotě 30 °C 149 g (1,0 mol) triethanolaminu, míchá se po dobu 5 minut a pak se přidá 48 g (0,6 mol) hydroxidu sodného (ve formě 50% roztoku). Získaný roztok se homogenizuje při teplotě 60 °C po dobu jedné hodiny. Získá se 572 g hnědého, viskozního oleje. Přidání triethanolaminu je také možné již při reakci monoethanolaminu s anhydridem tripropenyljantarové kyseliny.

Příklad 2

Příprava triethanolamoniové a/nebo sodné soli hydroxyethylpoloamidu alkenyljantarové kyseliny s n-alkenylovým zbytkem s 12 atomy uhlíku a/nebo n-alkenylovým zbytkem se 14 atomy uhlíku.

5

Postupuje se způsobem podle příkladu 1. Přikapává se 1,0 mol směsi anhydridů alkenyljantarové kyseliny s 12 a 14 uhlíkovými atomy v alkenylu. Získá se 623,8 g hnědého, viskozního oleje.

10 Příklad 3

Příprava triethanolamoniové a/nebo sodné soli hydroxyethylpoloamidu pentapropenyljantarové kyseliny

15

Postupuje se způsobem podle příkladu 1. Přikapává se 1,0 mol anhydridu pentapropenyljantarové kyseliny do 48,8 g (0,8 mol) monoethanolaminu. Získá se 683,8 g hnědého, viskozního oleje. Obsah anhydridu v technickém anhydridu pentapropenyljantarové kyseliny je přibližně hmotnostně 68 %.

20

Příklad 4

Příprava triethanolaminové a/nebo sodné soli hydroxyisopropylpoloamidu pentapropenyljantarové kyseliny

25

Do tříhrdlé baňky, vybavené kapací nálevkou, teploměrem a míchadlem, se předloží 60 g (0,8 mol) monoisopropylaminu a 90 g E-vody. Pak se přikape v průběhu 30 minut 348 g (1,0 mol) anhydridu pentapropenyljantarové kyseliny, přičemž se teplota chlazením udržuje na maximálně 30 °C. Po ukončeném přidávání se míchá ještě po dobu tří hodin při teplotě 30 °C.

30

Do tohoto roztoku se pak přidá při teplotě 30 °C 149 g (1,0 mol) triethanolaminu, míchá se po dobu 5 minut a pak se přidá 48 g (0,6 mol) hydroxidu sodného (ve formě 50% vodného roztoku). Nakonec se roztok homogenizuje po dobu jedné hodiny při teplotě 60 °C. Získá se 695 g hnědého, viskozního oleje.

35

Příklad 5

Příprava triethanolaminové a/nebo sodné soli diglykolpoloamidu pentapropenyljantarové kyseliny

40

Do tříhrdlé baňky, vybavené kapací nálevkou, teploměrem a míchadlem, se předloží 84 g (0,8 mol) diglykolaminu a 90 g E-vody. Pak se přikape v průběhu 30 minut 348 g (1,0 mol) anhydridu pentapropenyljantarové kyseliny, přičemž se teplota chlazením udržuje na maximálně 30 °C. Po ukončeném přidávání se míchá ještě po dobu tří hodin při teplotě 30 °C. Do tohoto roztoku se nyní přidá při teplotě 30 °C 149 g (1,0 mol) triethanolaminu, míchá se po dobu 5 minut a pak se přidá 48 g (0,6 mol) hydroxidu sodného (ve formě 50% vodného roztoku). Nakonec se roztok homogenizuje po dobu jedné hodiny při teplotě 60 °C. Získá se 719 g hnědého, viskozního oleje.

50

Příklad 6

Příprava triethanolaminové a/nebo sodné soli hydroxyethylpoloamidu alkenyljantarové kyseliny s n-alkenylovým zbytkem s 10 atomy uhlíku a/nebo n-alkenylovým zbytkem se 14 atomy uhlíku.

Postupuje se způsob podle příkladu 1. Přikapává se 263 g (1 mol) směsi anhydridů kyseliny alkenyljantarové s 10 a 14 uhlíkovými atomy v n-alkenylu

5 **Příklad 7**

Příprava triethanolamoniové a/nebo sodné soli bis/hydroxyethyl/poloamidu pentapropenyl-jantarové kyseliny.

- 10 Do tříhrdlé baňky, vybavené kapací nálevkou, teploměrem a míchadlem, se předloží (0,8 mol) diethanolaminu a 90 g E-vody. Pak se přikape v průběhu 30 minut 348 g (1,0 mol) anhydridu pentapropenyljantarové kyseliny, přičemž se teplota chlazením udržuje na maximálně 30 °C. Po ukončeném přikapávání se míchá ještě tři hodiny při teplotě 30 °C. Do tohoto roztoku se nyní
15 přidá při teplotě 30 °C 1,0 mol triethanolaminu, míchá se po dobu 5 minut a pak se přidá 0,6 mol hydroxidu sodného (ve formě 50% vodného roztoku). Nakonec se roztok homogenizuje po dobu jedné hodiny při teplotě 60 °C. Získá se 719 g hnědého, viskozního oleje.

Příklad 8

- 20 Při teplotě místnosti se smíchá a míchá se směs emulgátorů 370 g produktu podle příkladu 1 310 g diethanolamidu mastných kyselin talového oleje, 320 g oleylalkoholpolylykoetheru (2 mol ethylenoxidu) až do vzniku čirého roztoku.

25

Příklad 9 až 14

Připravují se emulgátorové směsi vždy za použití 370 g produktu podle příkladu 2 až 7 analogicky jako podle příkladu 8 s oběma sloučeninami, uvedenými v příkladu 8.

30

Výhodné vlastnosti podle příkladů připravených sloučenin, popřípadě směsí, vyplývají z hodnot, uvedených v následujících tabulkách. /Výraz "dH" v tabulkách znamená vždy německé stupně tvrdosti vody./

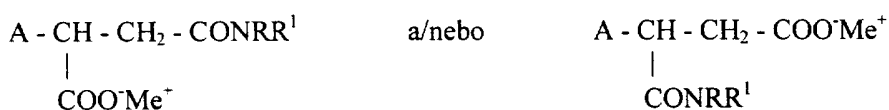
Příklad	1	2	3	4	5	6	7
Vzhled/20 °C			černo - hnědá čirá kapalina				
Hodnota pH, 1 % v dest. vodě	8,3	8,4	8,7	9,0	9,0	8,5	9,1
Rozpusťnost							
3% roztok ve vodě							
0 ° dH ihned	transp.	transp.	čirý	kalný	kalný	čirý	kalný
0 ° dH za 24 hodin	transp.	transp.	čirý	kalný	kalný	čirý	kalný
20 ° dH ihned /přírodní/	kalný	transp.	transp.	kalný	kalný	čirý	kalný
20 ° dH za 24 hodin /přírodní/	kalný	kalný	transp.	kalný	kalný	čirý	kalný
20 ° dH ihned /syntetická DIN 51360/1/	kalný	kalný	transp.	kalný	kalný	čirý	kalný
20 ° dH za 24 h /syntetická DIN 51360/1/	kalný	kalný	transp.	kalný	kalný	čirý	kalný

Příklad	1	2	3	4	5	6	7
Pění: 3% vodný roztok 50 ml, silně třepáno 1 min v 250 ml uzavřeném válci se stupnicí dest. voda ihned	silná pěna	silná pěna	pěna	silná pěna	silná pěna	silná pěna	silná pěna
po 5 min.	pěna	pěna	rozpad	pěna	pěna	pěna	pěna
20 ° dH /přírodní/ ihned	pěna	pěna	málo pěny	pěna	pěna	pěna	pěna
po 5 minutách	pěna	pěna	rozpad	pěna	pěna	pěna	pěna
20 ° dH /synt./ ihned	pěna	pěna	málo pěny	pěna	pěna	pěna	pěna
20 ° dH /synt./ po 5 min.	pěna	pěna	rozpad	pěna	pěna	pěna	pěna
Ochrana proti korozi DIN 51360/1							
destilovaná voda 1 %	žádná rez	stopa rzi	žádná rez	žádná rez	žádná rez	žádná rez	žádná rez
20 ° dH, přírodní 2,5 %	stopa rzi	stopa rzi	žádná rez	žádná rez	málo rzi	žádná rez	málo rzi
20 ° dH, synt. 3 % DIN 51360/2	stopa rzi	stopa rzi	žádná rez	málo rzi	rez	stopa rzi	málo rzi
dest. voda 1,5 %	žádná rez	žádná rez	žádná rez	rez	rez	žádná rez	rez
20 ° dH, přír. 2,5 %	žádná rez	žádná rez	žádná rez	stopa rzi	rez	žádná rez	rez
20 ° dH, synt. 3 %	stopa rzi	stopa rzi	žádná rez	žádná rez	stopa rzi	žádná rez	žádná rez

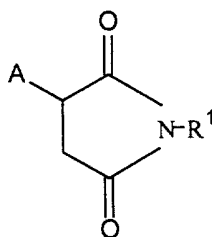
Příklad	8	9	10	11	12	13	14
5% emulze z 80 % minerálního oleje a 20 % emulgátoru a/ emulgační chování							
dest. voda ihned	mléčný	mléčný	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový
za 24 h	smetanový	smetanový	nezměněno	nezměněno	nezměněno	nezměněno	nezměněno
20 ° dH příř. hned	mléčný	mléčný	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový
po 24 hodinách	smetanový	silně smetanový	nezměněno	nezměněno	nezměněno	nezměněno	nezměněno
20 ° dH synt. hned	mléčný	mléčný	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový
po 24 hodinách	smetanový	smetano/ olejový	nezměněno	nezměněno	nezměněno	nezměněno	nezměněno
b/ ochrana proti korozi DIN 51360/1:2% emulze destilovaná voda	žádná rez	žádná rez	žádná rez	žádná rez	žádná rez	žádná rez	žádná rez
synt. voda, 20 ° dH	rez	rez	žádná rez	málo rzi	málo rzi	málo rzi	málo rzi
c/ pěnivost							
20 ° dH příř. hned	pěna	pěna	stopa pěny	pěna	pěna	pěna	pěna
po 5 minutách	pěna	pěna	žádná pěna	pěna	pěna	pěna	pěna
pH hodnota 1 % v dest. vodě	8,8	9,0	9,1	9,0	9,0	8,8	9,1

Průmyslová použitelnost

Poloamidy alkenyljantarové kyseliny jakožto přísada do kapalin používaných při obrábění kovů, chránících proti korozi, snižující pěnění a prodlužující životnost těchto kapalin.

P A T E N T O V É N Á R O K Y**1. Použití solí poloamidů kyseliny alkenyljantarové obecných vzorců**

nebo jejich směsí s imidy vzorce (I)



ve kterých

A značí alkenylovou skupinu se 6 až 30 uhlíkovými atomy s přímým nebo rozvětveným řetězcem,

R značí vodíkový atom nebo skupinu R¹ a

R¹ značí skupinu -R²-O-(CH²CHR³-O)ₙ-H, přičemž

R² značí alkylenovou skupinu s 1 až 10 uhlíkovými atomy s přímým nebo rozvětveným řetězcem,

R³ značí vodíkový atom nebo methylovou skupinu a

n značí číslo 0 až 50 a

Me⁺ značí iont alkalického kovu, proton nebo amoniový iont vzorce HN⁺R⁴R⁵R⁶, přičemž

R⁴, R⁵ a R⁶ jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy,

jako pomocných prostředků pro opracování kovů, obzvláště jako ochranných prostředků proti korozi a emulgátorů, ve vodných a/nebo olej obsahujících přípravcích, popřípadě v kapalinách pro opracování kovů.

2. Použití solí poloamidů kyseliny alkenyljantarové nebo jejich směsí s imidy podle nároku 1, vyznačující se tím, že v uvedených obecných vzorcích výhodně značí

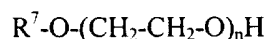
A alkenylovou skupinu s 10 až 24 uhlíkovými atomy,

R² alkylenovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy a

5 n číslo 0 až 10.

3. Pomocné prostředky pro opracování kovů, obsahující soli poloamidů kyseliny alkenyl-jantarové nebo jejich směsi s imidy podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že dále obsahují alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující oxethyláty obecného vzorce

10



ve kterém

15 R⁷ značí alkylovou skupinu s 10 až 22 uhlíkovými atomy, alkenylovou skupinu s 10 až 22 uhlíkovými atomy, nebo alkylfenylovou skupinu s celkem 10 až 20 uhlíkovými atomy a

n značí číslo 2 až 10,

20 a/nebo alkanolamidy mastných kyselin obecného vzorce



ve kterém

25

R⁸ značí alkylovou skupinu s 10 až 22 uhlíkovými atomy nebo alkenylovou skupinu s 10 až 22 uhlíkovými atomy a

30 R⁹ a R¹⁰ jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 6 uhlíkovými atomy, obzvláště 2-hydroxyethylovou skupinu nebo 2-hydroxypropylovou skupinu,

a/nebo polyglykolestery nasycených nebo nenasycených mastných kyselin s 10 až 22 uhlíkovými atomy v alkylovém řetězci a 1 až 10 CH₂-CH₂-O-jednotkami.

35

40

Konec dokumentu
