



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2009 030 409.6**

(22) Anmeldetag: **25.06.2009**

(43) Offenlegungstag: **05.01.2011**

(51) Int Cl.⁸: **C10M 133/44** (2006.01)

C07D 207/277 (2006.01)

C10M 173/00 (2006.01)

(71) Anmelder:
Clariant International Limited, Muttenz, CH

(74) Vertreter:
**Mikulecky, K., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Ass.,
60326 Frankfurt**

(72) Erfinder:
**Kupfer, Rainer, Dr., 65795 Hattersheim, DE; Cohrs,
Carsten, Dr., 60316 Frankfurt, DE; Rösch,
Alexander, Dr., 55276 Oppenheim, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 43 04 690 A
GB 1 32 061 A

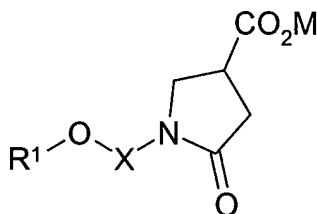
**KLAMANN, Dieter: Schmierstoffe und verwandte
Produkte. Weinheim, Verlag Chemie, 1982, S.
158/159. ISBN 3-527-25966-X**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Wassergemischte Metallbearbeitungsflüssigkeiten, enthaltend Etherpyrrolidoncarbonsäuren**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind
Zusammensetzungen, enthaltend ein Basis- oder Grundöl,
10 bis 50 Gew.-% Etherpyrrolidoncarbonsäuren der For-
mel (1) oder deren Salze der Formel (1)

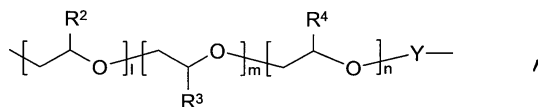


worin

R¹ C₈-C₃₀-Alkyl, C₈-C₃₀-Alkenyl, C₆-C₃₀-Aryl, C₇-C₃₀-Alkylar-
yl,

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammo-
nium,

X C₂-C₆-Alkylen, oder eine Poly(oxyalkylen)gruppe der
Formel (2)



worin

l eine Zahl 1 bis 50,

m, n unabhängig von l und voneinander eine Zahl von 0
bis 50,

R², R³, R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, CH₃ oder
CH₂CH₃,

Y C₂-C₆-Alkylen bedeuten,

sowie einen pH-Regler/Neutralisierungsmittel in einer
Menge, so dass eine 5 Gew.-%ige Emulsion der Zusam-

mensetzung in VE-Wasser einen pH zwischen 7 und 11
annimmt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wassergemischte Metallbearbeitungsflüssigkeiten und Konzentrate zur Herstellung wassergemischter Metallbearbeitungsflüssigkeiten, die Etherpyrrolidoncarbonsäuren oder deren Salze enthalten, welche emulgierende und korrosionsinhibierende Wirkung zeigen.

[0002] Wassergemischte Metallbearbeitungsflüssigkeiten stellen weltweit das größte Volumen unter den Metallbearbeitungsflüssigkeiten, und unter diesen nehmen Emulsionen wiederum den größten Anteil ein. Diese Emulsionen werden durch Mischen mit Wasser aus Konzentraten hergestellt, die typischerweise folgende Zusammensetzung haben:

- a) Basis- oder Grundöl z. B. Mineralöl, synthetischen Kohlenwasserstoffe, alkylierten Aromaten, Fettsäureester, natürliche Öle, und synthetische Polymerester
- b) Emulgatoren
- c) Korrosionsinhibitoren
- d) pH-Regler/Neutralisierungsmittel, z. B. Amine und Alkanolamine
- e) Stabilisatoren, Phasenvermittler
- f) Extreme-Pressure Additive (EP)
- g) Anti-Wear Additive (AW)
- h) Entschäumer
- i) Biozide
- j) Komplexierungsmittel gegen Metallionen, z. B. Wasserhärte
- k) Buntmetallinhibitoren

[0003] Mengenmäßig dominieren im Konzentrat neben dem Grundöl die Emulgatoren und Korrosionsinhibitoren. Neben nichtionischen Emulgatoren, kommen vor allem ionische Emulgatoren zum Einsatz, die zum Teil auch korrosionsinhibierende Wirkung haben. Eine der wesentlichen Anforderungen an die Emulgatoren ist hierbei neben der Stabilisierung der Emulsion auch eine schnelle, „spontane“ Emulsionsbildung, die sich durch eine schnelle Verteilung des Konzentrates beim Einbringen in die Wasserphase („bloomig“) zeigt.

[0004] Im Allgemeinen werden Konzentrat und Wasser dabei im Verhältnis 1:5 bis 1:100, vorzugsweise 1:10 bis 1:30 gemischt.

[0005] Aus ökonomischen Gründen, und um die Komplexität der Mischung zu reduzieren, werden bevorzugt Additive eingesetzt, die mehrere Funktionen haben, um die Zahl der Additive oder deren Menge zu verringern. Je geringer die Zahl der Additive ist und je besser diese miteinander verträglich sind, desto niedriger ist die Notwendigkeit Stabilisatoren oder Phasenvermittler einzusetzen. Wünschenswert sind auch Additive, die den Einsatz von Additiven wie Bioziden, Entschäumern und Komplexierungsmitteln gegen Wasserhärte nicht notwendig machen oder zumindest verringern. Aus ökologischer Sicht werden heute auch Additive gefordert, die leicht biologisch abbaubar sind.

[0006] Während nichtionische Emulgatoren keine korrosionsinhibierende Wirkung aufweisen, sind aus den gängigen Lehrbüchern (z. B. Theo Mang, W. Dressel, „Lubricants and Lubrication“, Wiley-VCH, Weinheim, 2008; S. 400ff. oder J. P. Byers, „Metalworking fluids“, Taylor and Francis, Boca Raton, 2006; S. 132 ff.) anionische Emulgatoren bekannt, die korrosionsinhibierende Wirkung haben, z. B. Fettsäuren und Naphthensäuren, die bei den vorherrschenden pH-Werten zwischen 7 und 11 in anionischer Form vorliegen, Petrolsulfonate, oder Phosphorsäuremono- und diester. Die Lehrbücher beschreiben aber auch, dass diesen Substanzklassen eine mehr oder weniger starke Hartwasserinstabilität gemeinsam ist. Da in der Regel zur Herstellung von Metallbearbeitungsflüssigkeiten Trinkwasser eingesetzt wird und die Zahl der Metallionen durch Verdunsten des Ansatzwassers und Auslaugung der bearbeiteten metallischen Werkstücke während des zum Teil mehrmonatigen Verwendungszeitraums der Flüssigkeiten zunimmt, ist der Einsatz dieser Verbindungen insbesondere in Hartwassergebieten eingeschränkt.

[0007] EP-A-0 501 368 beschreibt Alkenylbernsteinsäurehalbamide und -imide, die hervorragende Korrosionsinhibitoren und Emulgatoren darstellen, in der Regel in gewisser Masse hartwasserstabil sind und nicht zu stark schäumen. Insbesondere die Halbamide weisen aber eine gewisse Hydrolyseinstabilität auf, die die Einsatzzeit der Emulgatoren verkürzt.

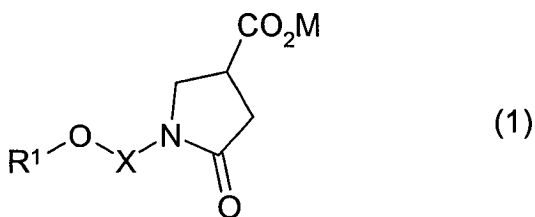
[0008] In EP-A-1 354 905 und der dort zitierten Literatur sind Ethercarbonsäuren beschrieben, die als Emulgatoren mit korrosionsinhibierender Wirkung in Metallbearbeitungsflüssigkeiten verwendet werden können und sehr gute Hartwasserstabilität aufweisen. Die korrosionsinhibierende Wirkung ist aber zum Teil nur

schwach ausgeprägt. Leider ist diesen Verbindungen eine starke Schaumneigung zueigen, worauf auch ihre Verwendung in Waschmitteln und Reinigern hinweist. Zudem ist ihre Herstellung einem hohen Wasserverbrauch und mit dem Anfall großer Mengen Natriumchlorid verbunden, was aus ökologischer und ökonomischer Sicht unerfreulich ist.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einfach zugängliche, in hartem Wasser stabile und schwach schäumende Emulgatoren mit guten Korrosionsschutzeigenschaften zur Verwendung in wassergemischten Metallbearbeitungsflüssigkeiten zu finden.

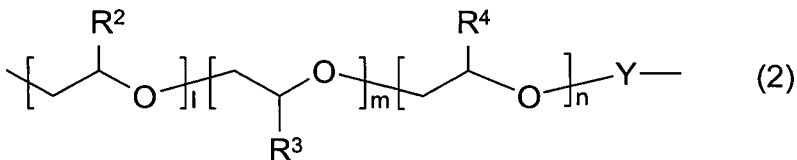
[0010] Es wurde nun gefunden, dass Etherpyrrolidoncarbonsäuren, die aus Etheraminen und Itaconsäure in einer Kondensationsreaktion zugänglich sind, sich hervorragend als Emulgatoren in wassergemischten Metallbearbeitungsflüssigkeiten eignen, da sie sehr gut hartwasserstabil und den bekannten Ethercarbonsäuren in Schaumneigung und Korrosionsschutz überlegen sind. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie mit den meisten bekannten zusätzlichen Additiven wie nichtionischen Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren, sowie EP/AW-Additiven gut verträglich und somit einfach zu formulieren sind.

[0011] Gegenstand vorliegender Erfindung sind Zusammensetzungen, enthaltend ein Basis- oder Grundöl, 10 bis 50 Gew.-% Etherpyrrolidoncarbonsäuren der Formel (1) oder deren Salze



worin

R¹ C₈-C₃₀-Alkyl, C₈-C₃₀-Alkenyl, C₆-C₃₀-Aryl, C₇-C₃₀-Alkylaryl
 M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium
 X C₂-C₆-Alkylen, oder eine Poly(oxyalkylen)gruppe der Formel (2)



worin

l eine Zahl 1 bis 50,
 m, n unabhängig von l und voneinander eine Zahl von 0 bis 50,
 R², R³, R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, CH₃ oder CH₂CH₃
 Y C₂-C₆-Alkylen,
 sowie einen pH-Regler/Neutralisierungsmittel in einer Menge, so dass eine 5 Gew.-%ige Emulsion der Zusammensetzung in VE-Wasser einen pH zwischen 7 und 11 annimmt.

[0012] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird hierin auch als Konzentrat bezeichnet. Ebenso werden die Begriffe Metallbearbeitungsmittel und Metallbearbeitungsflüssigkeit synonym verwendet.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein wasserhaltiges Metallbearbeitungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäße Zusammensetzung und Wasser im Gewichtsverhältnis von 1:5 bis 1:100.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Etherpyrrolidoncarbonsäuren der Formel (1) als Emulgator und/oder Korrosionsinhibitor in wasserhaltigen Metallbearbeitungsmitteln in Konzentrationen von 0,1–10%.

[0015] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält vorzugsweise das Basis- oder Grundöl ad 100 Gew.-%.

[0016] Bei den Substituenten M der Formel (1) handelt es sich im Falle der freien Säure um Wasserstoff, im Falle von Salzen um Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen oder Ammoniumionen. Im Falle der Ammoniumionen handelt es sich vorzugsweise um durch Protonierung aus den im nachfolgenden Text als pH-Regler/Neu-

tralisierungsmittel beschriebenen Aminen hervorgegangene Verbindungen.

[0017] Bei dem Rest R^1 handelt es sich vorzugsweise um eine lineare oder verzweigte C_8 - C_{30} -Alkyl oder Alkenylkette, z. B. n- oder iso-Octyl, n- oder iso-Nonyl, n- oder iso-Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder längere Reste. Ebenso kann R^1 ein C_6 - C_{30} -Arylrest sein, der ein- oder mehrkernig ist und Substituenten, insbesondere Alkylketten, tragen kann.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Rest R^1 -O aus einem synthetischen Alkohol wie Isotridecanol oder einem Fischer-Tropsch Alkohol, wie er unter den Handelsnamen Lial[®] oder Exxal[®] kommerziell verfügbar ist, abgeleitet.

[0019] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Rest R^1 -O aus einem Fettalkohol oder einer Mischung von Fettalkoholen hervorgegangen. Geeignete Fettalkohole sind z. B. Caprylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cocoyl-, Palmityl-, Stearyl-, Oleyl-, Ricinyl-, Linoleyl, Behenylalkohol und Talgfettalkohol. Besonders bevorzugt ist der Rest R^1 -O aus Oleylcetylalkohol hervorgegangen.

[0020] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Rest R^1 -O aus Alkylphenol, z. B. Butylphenol, tert-Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dodecylphenol, Tetra-, Hexa-, Octadecenylphenol und Eicosadecenylphenol, C_{22} -, C_{24} -, C_{28} - oder C_{30} -Alkylphenol oder deren Mischungen, abgeleitet.

[0021] X und Y stehen vorzugsweise für eine Gruppe der Formel $-(CHR^{16})_k-$, worin R^{16} für H, CH_3 oder CH_2CH_3 und k für eine Zahl von 2 bis 6 stehen. R^{16} steht vorzugsweise für H. k steht vorzugsweise für eine Zahl von 2 bis 4. Besonders bevorzugt steht $-(CHR^{16})_k-$ für Gruppen der Formeln $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$. R^{16} kann in allen Einheiten $-(CH_2R^{16})-$ die gleiche Bedeutung, oder verschiedene Bedeutungen aufweisen.

[0022] l steht vorzugsweise für eine Zahl von 2 bis 10.

[0023] m steht vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht m für null, 1, 2 oder 3.

[0024] n steht vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen m für null, 1, 2 oder 3 und n für null.

[0025] Die Herstellung der Etherpyrrolidoncarbonsäuren ist aus dem Stand der Technik bekannt und erfolgt wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben durch Anlagerung von Itaconsäure an die entsprechenden Etheramine R^1 -O-X-NH₂, die z. B. unter dem Namen Jeffamine[®] kommerziell verfügbar sind, oder aber durch Aminierung aus den Alkoholen oder Alkoholalkoxylaten direkt, oder durch Anlagerung von Acrylnitril an die Alkohole oder Alkoholethoxylate mit nachfolgender Hydrierung erhältlich sind.

[0026] US-4304690, US-4298708 und US-4235811 beschreiben beispielhaft die Herstellung der Etherpyrrolidoncarbonsäuren und ihre Verwendung in Waschmitteln und als Katalysator zur Herstellung für Polyurethanschäume.

[0027] Neben den Etherpyrrolidoncarbonsäuren enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens ein Grund- oder Basisöl, ausgewählt aus der Gruppe der Mineralöle, synthetischen Kohlenwasserstoffe, alkylierten Aromaten, nativen Öle, Fettsäureester, synthetischen Ester oder synthetischen Kohlenwasserstoffpolymere und Polymerester.

[0028] Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes, der bevorzugt 8–10 und besonders bevorzugt 8,5 bis 9,5 beträgt, enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bzw. die wasserhaltigen Metallbearbeitungsmittel Neutralisierungsmittel.

[0029] Geeignete Neutralisierungsmittel sind Amine der Formel (3)



worin R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 C-Atomen stehen.

[0030] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen R^7 und/oder R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander für einen aliphatischen Rest. Dieser hat bevorzugt 1 bis 24, besonders bevorzugt 2 bis 18 und speziell 3 bis 6 C-Atome. Der aliphatische Rest kann linear, verzweigt oder zyklisch sein. Er kann weiterhin gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt ist der aliphatische Rest gesättigt. Der aliphatische Rest kann Substituenten wie beispielsweise Hydroxy-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, Cyano-, Nitril-, Nitro- und/oder C_5 - C_{20} -Arylgruppen wie beispielsweise Phenylreste tragen. Die C_5 - C_{20} -Arylreste können ihrerseits gegebenenfalls mit Halogenatomen, halogenierten Alkylresten, C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_2 - C_{20} -Alkenyl-, Hydroxyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy- wie beispielsweise Methoxy-, Amid-, Cyano-, Nitril-, und/oder Nitrogruppen substituiert sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen R^7 und/oder R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen C_1 - C_6 -Alkyl-, C_2 - C_6 -Alkenyl- oder C_3 - C_6 -Cycloalkylrest und speziell für einen Alkylrest mit 1, 2, oder 3 C-Atomen. Diese Reste können bis zu drei Substituenten tragen. Besonders bevorzugte aliphatische Reste R^1 und/oder R^2 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Hydroxypropyl, n-Butyl, iso-Butyl und tert.-Butyl, Hydroxybutyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Methylphenyl.

[0031] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bilden R^7 und R^8 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring. Dieser Ring hat bevorzugt 4 oder mehr wie beispielsweise mit 4, 5, 6 oder mehr Ringglieder. Bevorzugte weitere Ringglieder sind dabei Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome. Die Ringe können ihrerseits wiederum Substituenten wie beispielsweise Alkylreste tragen.

[0032] Geeignete Ringstrukturen sind beispielsweise Morpholinyl-, Pyrrolidinyl-, Piperidinyl-, Imidazolyl- und Azepanylreste.

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^7 , R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander für eine gegebenenfalls substituierte C_6 - C_{12} -Arylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 12 Ringgliedern.

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^7 , R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander für einen mit Heteroatomen unterbrochenen Alkylrest. Besonders bevorzugte Heteroatome sind Sauerstoff und Stickstoff.

[0035] So stehen R^7 , R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander bevorzugt für Reste der Formel (4)



worin

R^{10} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen und bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen oder Mischungen daraus,

R^{11} für Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel $-R^{10}-NR^{12}R^{13}$,

a für eine Zahl zwischen 2 und 50, bevorzugt zwischen 3 und 25 und insbesondere zwischen 4 und 10 und R^{12} , R^{13} unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 24 C-Atomen und bevorzugt 2 bis 18 C-Atomen, eine Arylgruppe- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 12 Ringgliedern, eine Poly(oxyalkylen)gruppe mit 1 bis 50 Poly(oxyalkylen)einheiten, wobei sich die Polyoxyalkyleneinheiten von Alkylenoxideinheiten mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, oder R^{12} und R^{13} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4, 5, 6 oder mehr Ringgliedern bilden, stehen.

[0036] Weiterhin bevorzugt stehen R^7 , R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander für Reste der Formel (5)



worin

R^{14} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen und bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen oder Mischungen daraus steht,

jedes R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen wie beispielsweise 2 bis 20 C-Atomen, einen Polyoxyalkylenrest $-(R^{10}-O)_p-R^{11}$, oder einen Polyiminoalkylenrest $-[R^{14}-N(R^{15})]_q-(R^{15})$ stehen, wobei R^{10} , R^{11} , R^{14} und R^{15} die oben gegebenen Bedeutungen haben und q und p unabhängig voneinander für 1 bis 50 stehen

und

b für eine Zahl von 1 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10 wie beispielsweise drei, vier, fünf oder sechs steht. Die

Reste der Formel (5) enthalten vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 Stickstoffatome.

[0037] Besonders bevorzugt sind wasserlösliche Alkylamine wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Propylamin, und längerkettige Mono-, Di- und Trialkylamine, sofern diese wasserlöslich sind. Die Alkylketten können hierbei verzweigt sein. Ebenso geeignet sind Oligoamine wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylenteramin, Tetraethylenpentamin, deren höhere Homologen sowie Mischungen aus diesen. Weitere geeignete Amine in dieser Reihe sind die alkylierten, besonders methylierten Vertreter dieser Oligoamine, wie N,N-Dimethyldiethylenamin, N,N-Dimethylpropylamin und längerkettige und/oder höher alkylierte Amine des gleichen Bauprinzips. Erfindungsgemäss besonders geeignet sind Alkanolamine wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Diglykolamin, Triglykolamin und höhere Homologe, Methyldiethanolamin, Ethyldiethanolamin, Propyldiethanolamin, Butyldiethanolamin und längerkettige Alkyldiethanolamine, wobei der Alkylrest zyklisch und/oder verzweigt sein kann. Weitere geeignete Alkanolamine sind Dialkylethanolamine wie Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Dipropylethanolamin, Dibutylethanolamin und längerkettige Dialkylethanolamine, wobei der Alkylrest auch verzweigt oder zyklisch sein kann. Weiter im Sinne der Erfindung können auch Aminopropanol, Aminobutanol, Aminopentanol und höhere Homologen, sowie die entsprechenden Mono- und Dimethylpropanolamine und längerkettige Mono- und Dialkylaminoalkohole verwendet werden. Nicht zuletzt sind spezielle Amine wie 2-Amino-2-Methylpropanol (AMP), 2-Aminopropandiol, 2-Amino-2-Ethylpropandiol, 2-Aminobutandiol und andere 2-Aminoalkanole, Aminoalkylaminalkohole, Tris(hydroxylmethyl)aminomethan geeignet, sowie auch endverschlossene Vertreter wie Methylglykolamin, Methyl diglykolamin und höhere Homologe, Di(methylglykol)amin, Di(methyl diglykol)amin und deren höhere Homologe sowie die entsprechenden Triamine und Polyalkyenglykolamine (z. B. Jeffamine®). Üblicherweise und im Sinne der Erfindung werden Mischungen der oben genannten Amine eingesetzt um gewünschte pH-Werte einzustellen.

[0038] Weitere geeignete Neutralisierungsmittel sind die Oxide und Hydroxide der Alkali- und oder Erdalkalimetalle, wie z. B. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid und Calciumoxid.

[0039] Die Neutralisierungsmittel werden in Mengen eingesetzt, die zum Einstellen eines pH-Wertes zwischen 7 und 11 benötigt werden. Die hierfür benötigten Mengen liegen vorzugsweise je nach Neutralisierungsmittel in der erfindungsgemässen Zusammensetzung zwischen 1–30%, bevorzugt 5–15%, in der wasserhaltigen Metallbearbeitungsflüssigkeit bei 0,01–6%, bevorzugt 0,1–1,5% (Gewichtsprozente).

[0040] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können neben Grundöl, Etherpyrrolidincarbonsäure oder deren Salz und pH-Regler/Neutralisierungsmittel noch weitere Emulgatoren, bevorzugt nichtionische Emulgatoren enthalten. Geeignete Emulgatoren sind z. B. Fettalkoholethoxylate, Fettsäureethoxylate, Fettsäureamidethoxylate. Dafür geeignete Fettsäuren sind Capryl-, Lauryl-, Myristyl-, Cocoyl-, Palmityl-, Stearyl-, Oleyl-, Ricinyl-, Linoleyl-, Behenyl- und Rizinolsäure sowie deren Mischungen, aus denen auch die geeigneten Fettalkohole und Fettamide hergestellt werden können. Der Ethoxylierungsgrad beträgt in der Regel 1–10, bevorzugt 2–6 mol Ethylenoxid pro funktioneller Gruppe (OH, COOH, NH). In gleicher Weise geeignet sind auch Ethoxylate von Rizinusöl, und deren Ester.

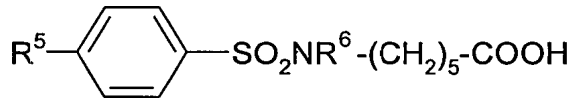
[0041] Typischerweise sind in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen 1–50%, bevorzugt 5–25%, besonders bevorzugt 10–20%, und im wasserhaltigen Metallbearbeitungsmittel 0,01–10%, bevorzugt 0,05–2,5%, besonders bevorzugt 0,1–2% nichtionischer Emulgatoren enthalten (Gewichtsprozente bezogen auf Gesamtgewicht).

[0042] Erfindungsgemäss können auch die in der Einleitung erwähnten anionischen Emulgatoren wie Petrolsulfonate, Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäurehalbamide und -imide sowie Ethercarbonsäuren der erfindungsgemässen Zusammensetzung oder im wasserhaltigen Metallbearbeitungsmittel enthalten sein, in der Regel allerdings nur in Mengen, in denen die nachteiligen Eigenschaften keine wesentliche Auswirkung haben. Diese Additive können dadurch auch in synergistischer Weise zum Korrosionsschutz beitragen. Die anionischen Emulgatoren können als Salze oder in ihrer freien Säureform, die durch die anwesenden Neutralisierungsmittel in ihre anionische Form umgewandelt werden, zugesetzt werden.

[0043] In einer weiteren Ausführung der Erfindung kann die erfindungsgemässe Zusammensetzung bzw. das wasserhaltige Metallbearbeitungsmittel weitere Korrosionsinhibitoren enthalten, insbesondere wasserlösliche Korrosionsinhibitoren. Geeignete Korrosionsschutzmittel sind beispielsweise Benzolsulfonsäureamidocaprinsäure, Toluolsulfonsäureamidocaprinsäure, Benzolsulfonsäure(N-Methyl)amidocaprinsäure, Toluolsulfonsäure(N-Methyl)amidocaprinsäure (alle Formel (6)), Alkanoylamidocarbonsäuren, besonders Isononanoylamidocaprinsäure (Formel (7)) und Triazin-2,4,6-tris(aminohexansäure) (Formel (8)), bzw. die Alkali, Erdalkali

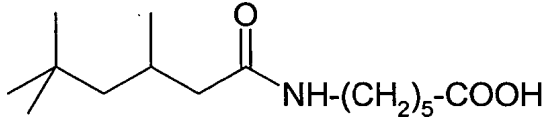
und Aminsalze der Verbindungen der Formel (6)–(8).

a) Toluol- oder Benzolsulfonamidocaprinsäuren (Formel (6))

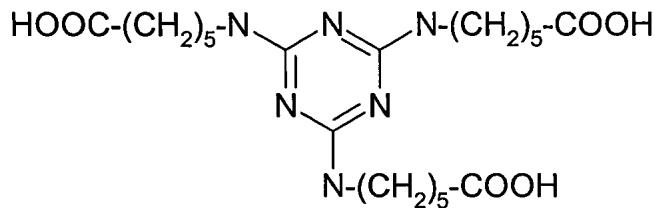


mit $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H}$ oder CH_3

b) Isononanoylamidocaprinsäure (Formel (7))



c) Triazin-Trisaminohexansäure (Formel (8))



[0044] Weitere bekannte und geeignete Korrosionsinhibitoren sind lineare oder verzweigte Carbonsäuren wie z. B. Oktansäure, 2-Ethylhexansäure, n-Nonansäure, n-Decansäure, n-Isodekansäure und weitere Carbonsäuren, Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, sowie längerkettige Dicarbonsäuren wie Decandisäure, Undecandisäure oder Dodecandisäure, wobei die Ketten verzweigt oder auch zyklisch sein können, und Polycarbonsäuren. Ebenso geeignete Korrosionsinhibitoren sind Alkansulfonsäureamide, Alkansulfonamidocarbonsäuren und Phtalsäurehalbamide. Des Weiteren können auch die Salze der oben aufgeführten Verbindungen verwendet werden. Ein weit verbreiteter Korrosionsinhibitor, der erfindungsgemäß ebenfalls eingesetzt werden kann ist die Borsäure und ihre Salze.

[0045] Weitere geeignete Korrosionsinhibitoren sind Carbonsäureamide, insbesondere Carbonsäurealkanolamide. Speziell handelt es sich hierbei um die Alkanolamide der Fettsäuren, z. B. Tallölfettsäuremonoethanolamid, Tallölfettsäurediethanolamid, Kokosfettsäuremonoethanolamid, Kokosfettsäurediethanolamid, sowie die Mono- und Diethanolamide der Ölsäure, Linolensäure, Stearinsäure sowie der weiteren bekannten Fettsäuren. Die Alkanolamide können dabei auch direkt aus den Fetten und Ölen hergestellt sein, z. B. aus Tallöl, Rapsöl, Fischöl, Olivenöl, allgemeinem Pflanzenöl, Sonnenblumenöl oder Rizinusöl.

[0046] Diese Korrosionsinhibitoren können Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sein, aber auch bei der Herstellung des wasserhaltigen Metallbearbeitungsmittels der Wasserphase beigelegt werden. Ihre Konzentration in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann vorzugsweise 1–20%, insbesondere 1–10%, besonders bevorzugt 2–5% betragen. In der Wasserphase werden 0,1–10%, bevorzugt 0,1–5%, besonders bevorzugt 0,5–2% zugesetzt. Im wasserhaltigen Metallbearbeitungsmittel sind typischerweise 0,01–4%, bevorzugt 0,01–1%, besonders bevorzugt 0,01–0,5% enthalten (Gewichtsprozent in Bezug auf das Gesamtgewicht).

[0047] Weiterhin können die erfindungsgemäße Zusammensetzung und das wasserhaltige Metallbearbeitungsmittel Lösungsvermittler, EP/AW-Additive wie z. B. Chlorparaffine, Phosphorsäuremono-, di- und triester, Fettsäureester, polymere Ester, sowie geschwefelte Öle, Fette und Olefine, Biozide, Entschäumer, Buntmetallinhibitoren und Komplexierungsmittel enthalten. In bevorzugter Ausführung ist ein Entschäumer oder Komplexierungsmittel aufgrund der geringen Schaumneigung und guten Hartwasserstabilität der Additive nicht erforderlich. Die Konzentration dieser Additive in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt in der Regel weniger als 5%, bevorzugt 0,1–2,5% insbesondere 0,1–1%. Im wasserhaltigen Metallbearbeitungsmittel beträgt ihre Einsatzkonzentration entsprechend 1–20% der für das Konzentrat angegebenen Mengen (Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht).

[0048] Die Herstellung der wasserhaltigen Metallbearbeitungsmittel aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt durch geeignete Rührer oder Mischer bei Temperaturen von 20–60°C, bevorzugt ohne Erwärmen. Das Verhältnis von Konzentrat zu Wasserphase beträgt dabei 1:20 bis 1:100, bevorzugt 1:10 bis 1:30. Die Herstellung der Konzentrate durch Mischen der Additive kann in jeder beliebigen Reihenfolge erfol-

gen, bevorzugt wird aber das Basisöl, ausgewählt aus der Gruppe der Mineralöle, Synthetischen Kohlenwasserstoffe, nativen Öle, Fettsäureester, synthetischen Ester oder synthetischer Kohlenwasserstoffpolymere und Polymerester, vorgelegt, anschließend die Neutralisierungsmittel zugegeben und dann die Additive in geeigneter Reihenfolge, so dass keine Gelphasen oder hohe Viskositäten auftreten, zudosiert. Handelt es sich bei den Neutralisierungsmitteln ganz oder zum Teil um Hydroxide oder Oxide, werden diese in der Regel erst am Schluss zugesetzt. Die erfindungsgemäßen Etherpyrrolidoncarbonsäuren können an jeder Stelle im Mischprozess zugefügt werden, bevorzugt aber nach dem Basisöl und aminbasierenden Neutralisierungsmitteln. Am Schluss der Mischung kann es nötig sein geeignete Lösungsvermittler zur Beseitigung von Trübungen zuzugeben.

Beispiele:

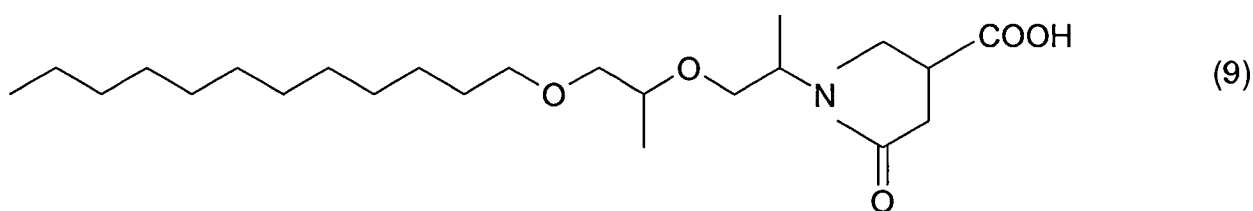
Beispiel 1–3: Allgemeine Vorschrift für die Herstellung von N-substituierten 5-Oxo-pyrrolidin-3-carbonsäuren

[0049] In einer Standard-Rührapparatur werden 1 Äquivalent Amin vorgelegt und unter Rühren auf 50°C erwärmt. Nun werden portionsweise 1 Äquivalent Itaconsäure zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf 180°C erwärmt. Während des Fortschreitens der Reaktion wird 1 Äquivalent Reaktionswasser abdestilliert. Das erhaltene Produkt wird mittels Säurezahl (SZ) und Amid-Stickstoff (AN) charakterisiert.

Beispiel 1

1-[2-(2-Dodecyloxy-1-methyl-ethoxy)-1-methyl-ethyl]-5-oxopyrrolidin-3-carbonsäure.

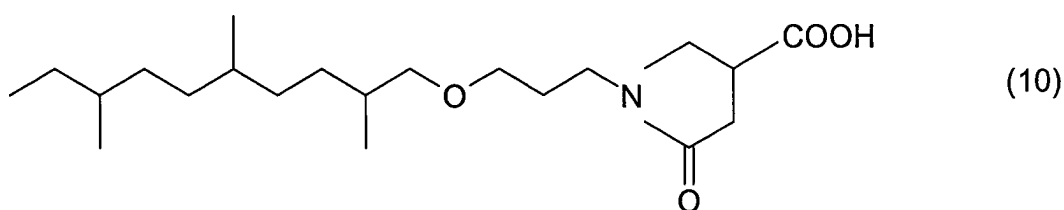
[0050] Aus 302 g 2-(2-Dodecyloxy-1-methyl-ethoxy)-1-methyl-ethylamin und 130 g Itaconsäure wurden 410 g 1-[2-(2-Dodecyloxy-1-methyl-ethoxy)-1-methyl-ethyl]-5-oxopyrrolidin-3-carbonsäure mit SZ = 136 mg KOH/g und AN = 3,1% erhalten, Formel (9)



Beispiel 2

5-Oxo-1-[3-(2,5,8-trimethyl-decyloxy)-propyl]-pyrrolidin-3-carbonsäure.

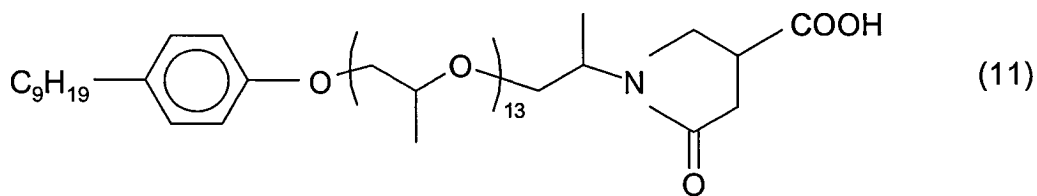
[0051] Aus 257 g 3-(2,5,8-Trimethyl-decyloxy)-propylamin und 130 g Itaconsäure wurden 365 g 5-Oxo-1-[3-(2,5,8-trimethyl-decyloxy)-propyl]-pyrrolidine-3-carbonsäure mit SZ = 151 mg KOH/g AN = 3,8% erhalten, Formel (10)



Beispiel 3

5-Oxo-[2-(para-nonylphenoxy-(tridecyl-oxypropyl))-1-methyl-ethyl]-pyrrolidin-3-carbonsäure.

[0052] Aus 255 g para-Nonylphenoxy-(tridecyl-oxypropyl)-amin und 32,5 g Itaconsäure wurden 275 g 5-Oxo-[para-nonylphenoxy-(tridecyl-oxypropyl)-]pyrrolidine-3-carbonsäure mit SZ = 47,1 mg KOH/g und AN = 1,2% erhalten, Formel (11)



Beispiel 4–10: Zusammensetzung wassermischer Konzentrate und anwendungstechnische Daten wassergemischter Metallbearbeitungsmittel (Emulsionen)

[0053]

Erfindungsgemäße Zusammensetzung des wasserhaltigen Metallbearbeitungsmittel für die Beispiele 4–10:

Mineralöl (Shell Gravex 915)	35%
Anionischer Emulgator (Erfindungsgegenstand)	15%
Nichtionischer Emulgator (Emulsogen M)	15%
Borsäure	10%
Diethanolamin (DEA)	15%
Wasser	10%
Konzentrat	100%

[0054] Zur Klarstellung mussten die Konzentrate mit Lösungsmittler versetzt werden: zu 100% Konzentrat wurden 3% Tallöfetsäure und 3% Oleylalkohol ethoxyliert mit 2 mol EO/OH (Genapol O 020) zugegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Konzentrate nicht auf ideale physikalische Eigenschaften optimiert.

[0055] Ergebnisse siehe Tabelle 1. Die Beispiele 4–7 stellen den Stand der Technik dar.

Tabelle 1: Zusammensetzung der wassergemischten Metallbearbeitungsflüssigkeiten und anwendungstechnische Ergebnisse

Beispiel	4	5	6	7	8	9	10
Anionischer Emulgator	Petrolsulfonat MW 460	Ethercarbonsäure Oleth-5 als DEA-Salz	Tallölfettsäure (TOFA) als DEA-Salz	Alkenylbernsteinsäurehalbamid mit Monoethanolamin	EPC aus Beispiel 1 als DEA-Salz	EPC aus Beispiel 2 als DEA-Salz	EPC aus Beispiel 3 als DEA-Salz
Lösungsvermittler	+ 3% Oleylalkol + 2 EO + 3% Tallölfettsäure	+ 3% Oleylalkol + 2 EO + 3% Tallölfettsäure	+ 3% Oleylalkol + 2 EO + 3% Tallölfettsäure	+ 3% Oleylalkol + 2 EO + 3% Tallölfettsäure	+ 3% Oleylalkol + 2 EO + 3% Tallölfettsäure	Oleylalkol + 2 EO + 3% Tallölfettsäure	+ 3% Oleylalkol + 2 EO + 3% Tallölfettsäure
5% Emulsion 20 °dH							
Aussehen sofort	stark opal	trüb	stark opal	transparent	transparent	transparent	stark opal
Aussehen nach 24h	Kalkseifen- abscheidung	Rahm	Kalkseifen- abscheidung	transparent	transparent	transparent	stark opal
Aussehen in 40°dH Wasser sofort	stark opal	trüb	stark opal	transparent	transparent	transparent	milchig
Aussehen in 40°dH Wasser nach 24h	Kalkseifen- abscheidung	opal	Kalkseifen- abscheidung	stark opal	transparent	transparent	milchig
Schaumhöhe sofort (Schütteln)	50	90	60	85	90	90	75
pH-Wert	9,9	8,9	9,0	9,0	8,9	8,9	9,2
Korrosionsschutz DIN 51360/2							
5 %	0	0	0	0	0	0	0
4 %	0	0	0	0	0	0	0
3 %	3	2	0	0	0	0	0

[0056] Die Beispiele 4–10 zeigen, dass die wasserhaltigen Metallbearbeitungsmittel aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Schaumverhalten dem Stand der Technik vergleichbar sind (die niedrige Schaumhöhe von Beispiel 4 ist durch das Abscheiden von Kalkseifen, die entschäumend wirken, bedingt). Die Emulsionsgüte (milchig < opal < transparent) ist bei gleicher Einsatzkonzentration ebenbürtig (Beispiel 10) oder deutlich besser (Beispiel 8 und 9) und wird in hartem Wasser nicht beeinträchtigt. Der Korrosionsschutz ist selbst bei niedrigen Anwendungskonzentrationen gegeben und gegenüber Beispiel 4 und 5 stark verbessert.

[0057] Die wasserhaltigen Metallbearbeitungsmittel aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen demnach gegenüber allen Beispielen aus dem Stand der Technik eine bessere Emulsionsgüte, Anwendungsbreite und verlängerte Lebensdauer auf.

Oleth-5 = Polyoxyethylen (5)-Oleyether

DEA = Diethanolamin

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

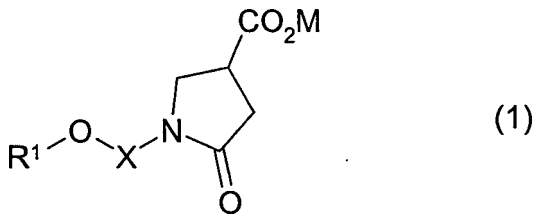
- EP 0501368 A [\[0007\]](#)
- EP 1354905 A [\[0008\]](#)
- US 4304690 [\[0026\]](#)
- US 4298708 [\[0026\]](#)
- US 4235811 [\[0026\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Theo Mang, W. Dressel, „Lubricants and Lubrication“, Wiley-VCH, Weinheim, 2008; S. 400ff. [\[0006\]](#)
- J. P. Byers, „Metalworking fluids“, Taylor and Francis, Boca Raton, 2006; S. 132 ff. [\[0006\]](#)

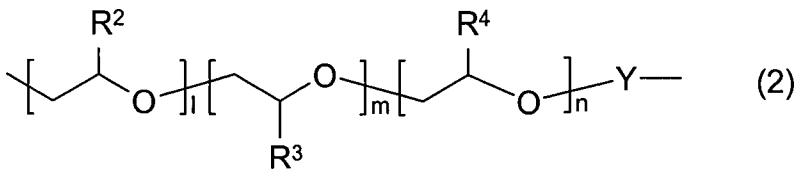
Patentansprüche

1. Zusammensetzungen, enthaltend ein Basis- oder Grundöl, 10 bis 50 Gew.-% Etherpyrrolidoncarbonsäuren der Formel 1 oder deren Salze der Formel (1)



worin

R¹ C₈-C₃₀-Alkyl, C₈-C₃₀-Alkenyl, C₆-C₃₀-Aryl, C₇-C₃₀-Alkylaryl
 M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium
 X C₂-C₆-Alkylen, oder eine Poly(oxyalkylen)gruppe der Formel (2)



worin

l eine Zahl 1 bis 50,

m, n unabhängig von l und voneinander eine Zahl von 0 bis 50,

R², R³, R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, CH₃ oder CH₂CH₃

Y C₂-C₆-Alkylen,

sowie einen pH-Regler/Neutralisierungsmittel in einer Menge, so dass eine 5 Gew.-%ige Emulsion der Zusammensetzung in VE-Wasser einen pH zwischen 7 und 11 annimmt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin R¹ eine C₈-C₂₂-Alkyl- oder Alkenylgruppe ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, worin X und Y unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -(CHR¹⁶)_k- mit k = 2, 3 oder 4 und R¹⁶ = H, CH₃ oder -CH₂-CH₃.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, worin l eine Zahl von 2 bis 10 ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 und/oder 4, worin m und n unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten.

6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin das Neutralisierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

a) Aminen der Formel (3)



worin R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für H oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoff-Atomen stehen,

b) Oxide und Hydroxide von Alkali- oder Erdalkalimetallen.

7. Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, an nichtionischen Emulgatoren enthalten sind.

8. Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, an Korrosionsinhibitoren enthalten sind.

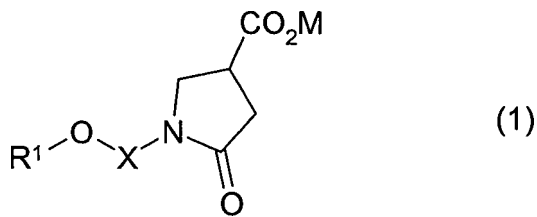
9. Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, an extreme pressure (EP) und/oder anti-wear (AW)-Additiven enthalten sind.

10. Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin das Basis- oder Grund-

öl ad 100 Gew.-% enthalten ist.

11. Wasserhaltige Metallbearbeitungsflüssigkeit, erhältlich durch die Mischung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 mit Wasser im Gewichtsverhältnis von 1:5 bis 1:100.

12. Verwendung von 0,1 bis 10 Gew.-% Etherpyrrolidoncarbonsäuren oder deren Salze gemäß Formel (1)

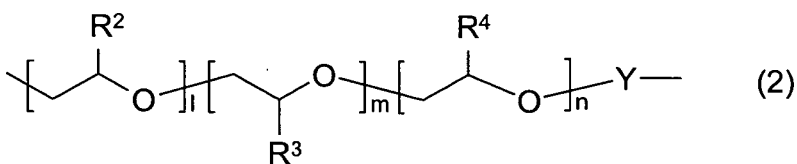


worin

R¹ C₈-C₃₀-Alkyl, C₈-C₃₀-Alkenyl, C₆-C₃₀-Aryl, C₇-C₃₀-Alkylaryl

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium

X C₂-C₆-Alkylen, oder eine Poly(oxyalkylen)gruppe der Formel (2)



worin

l eine Zahl 1 bis 50,

m, n unabhängig von l und voneinander eine Zahl von 0 bis 50,

R², R³, R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, CH₃ oder CH₂CH₃

Y C₂-C₆-Alkylen,

als Korrosionsinhibitor in wasserhaltigen Metallbearbeitungsflüssigkeiten, die ein Basis- oder Grundöl und ein Neutralisierungsmittel enthalten, so dass der pH der wasserhaltigen Metallbearbeitungsflüssigkeiten zwischen 7 und 11 liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen