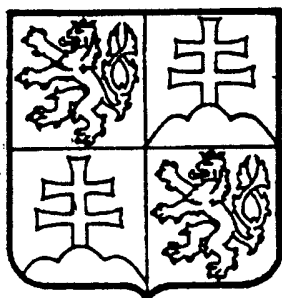


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU (12)

(21) 536-92
(13) A3
(51) C 23 F 11/10

(22) 24.02.92
(32) 26.02.91
(31) 91/4105899
(33) DE
(40) 16.12.92

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am
Main, DE;

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

(54) Pomocný prostředek pro opracování kovů

(57) Poloamidy alkenyljantarové kyseliny obecného vzorce $A - CH(COO^- Me^+) - CH_2 - CONRR^1$ a/nebo $A - CH(CONRR^1) - CH_2 - COO^- - Me^+$, kde A znamená $C_6 - C_{30}$ alkenyl, $R = H$ nebo R^1 , R^1 skupinu $-R^2-O-(CH_2CHR^3-O)_n-H$, $R^2 = C_1 - C_{10}$ alkylen, $R^3 = -H$ nebo $-CH_3$, $n = 0$ až 50 a Me^+ iont alkalického kovu, proton nebo amoniový iont obecného vzorce $HN^+ R^4 R^5 R^6$, kde R^4, R^5, R^6 jsou stejné nebo různé a znamenají atom vodíku, $C_1 - C_6$ alkyl nebo hydroxyalkyl; se používají do vodných a/nebo olej obsahujících prostředků nebo kapalin pro opracování kovů, jakožto přísady proti korozi a jakožto emulgátory.

Čj.	010117
usl.	24. 11. 92
ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	
Přil.	

Pomocný prostředek pro opracování kovů

Oblast techniky

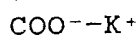
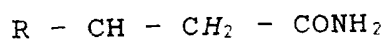
Vynález se týká pomocných prostředků pro opracování kovů, použitelných při nejrůznějších operacích předúpravy a dodatečného opracování kovů. Týká se pomocných prostředků pro beztržiskové i tržiskové obrábění kovů. Při tržiskovém obrábění kovů se používá vrtacích a řezných olejů, při beztržiskovém obrábění válcovacích a tažirenských olejů.

Dosavadní stav techniky

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,
- 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



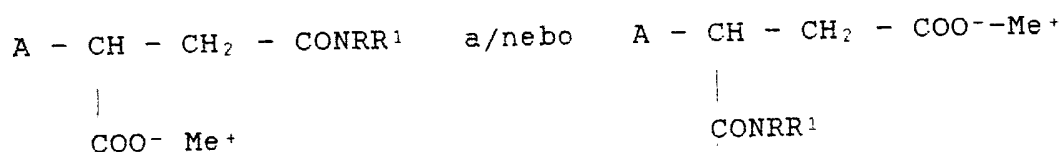
kde znamená R alkenylovou skupinu s 6 až 12 atomy uhlíku a jejich použití k ochraně proti korozi. Tyto sloučeniny však nemají dostatečné emulgační působení, což vede k nedostatečné stálosti těchto emulzí. Kromě toho mají emulze, obsahující tuto

sloučeninu, sklon k pění, což je nedostatkem obzvláště při broušení, kdy jsou emulze vystaveny vysokému mechanickému namáhání.

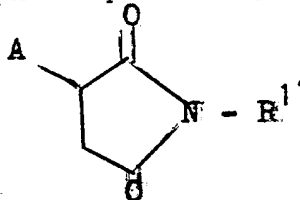
Vynález je zaměřen na odstranění nedostatků, ke kterým dochází obyčejně při reakci anhydridů alkenyljantarové kyseliny s alkanolaminy.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu jsou tedy prostředky na bázi poloamidů alkenyljantarové kyseliny obecného vzorce



popřípadě ve směsi s cyklickými imidy obecného vzorce



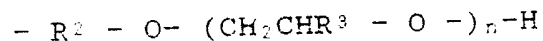
použitelné jakožto pomocné prostředky při obrábění kovů, zvláště k ochraně proti korozi a jakožto emulgátory ve vodných a/nebo olej obsahujících prostředcích nebo ve zředěné formě v kapalinách pro obrábění kovů. Oba poloamidy jsou obvykle ve formě směsi.

Ve shora uvedených obecných vzorcích znamená

A alkenylovou skupinu s 6 až 30 atomy uhlíku, zvláště s 10 až 24 atomy uhlíku s přímým nebo s rozvětveným řetězcem,

R atom vodíku nebo R^1 , jestliže R a R^1 jsou stejné, znamená jí tyto symboly R a R^1 stejnou nebo odlišnou skupinu,

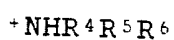
R^1 znamená skupinu obecného vzorce



kde znamená

R^2 alkylenovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, zvláště

- s 1 až 5 atomy uhlíku, s přímým nebo s rozvětveným řetězcem,
R³ atom vodíku nebo methylovou skupinu
n 0 až 50, s výhodou 0 až 5,
Me⁺ iont alkalického kovu, zvláště sodíku nebo draslíku, proton nebo amoniový iont obecného vzorce



kde znamená

R⁴, R⁵ a R⁶ které jsou stejné nebo různé, atom vodíku nebo alkylovou skupinu nebo hydroxyalkylovou skupinu vždy s 1 až 6 atomy uhlíku, zvláště 2-hydroxyethyllovou nebo 2-hydroxypropylovou skupinu.

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 splnění požadavku nižšího pění popřípadě rychlejšího rozrušení pěny.

Vynález se týká také vodných a/nebo olej obsahujících prostředků a kapalin pro obrábění kovů, které obsahují shora uvedené sloučeniny jakožto prostředky k ochraně proti korozi a jakožto emulgátory.

Výroba jakožto výchozích látek používaných anhydridů alkenyljantarové kyseliny z olefinů a maleinanhydridu je známa. Jakožto 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 bý zvýšen podíl cyklického imidu, ukazuje se vyšší teplota jakožto účelná. Neutralizací získaných poloamidů alkenyljantarové kyseliny aminy, popřípadě alkalickými hydroxidy se získají odpovídající aminiové nebo alkalické soli poloamidů alkenyljantarové kyseliny.

Obzvláště výhodnými sloučeninami podle vynálezu jsou amoniové soli s Me^+ rovným $\text{NHR}^4\text{R}^5\text{R}^6$, přičemž R^4 rovná se R^5 rovná se R^6 a znamená hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku. Tyto alkanolaminové soli se připravují reakcí nejdříve vznikajících poloamidů alkenyljantarové kyseliny s odpovídajícím alkanolaminem.

Poloamidy 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 jakožto emulgátorů a prostředků chránících proti korozi v olej obsahujících a/nebo ve vodných prostředcích. Koncentrace poloamidu v prostředku je vyšší než při použití a je zpravidla hmotnostně 20 až 80 %. Při třiskovém a beztriskovém 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.

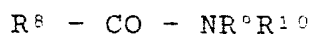
Jsou vhodné pro míšení se všemi obvyklými minerálními oleji, zvláště s minerálními oleji na naftenické bázi, na parafinové bázi a na směsné bázi.

Prostředky, popřípadě kapaliny pro obrábění kovů mohou obsahovat přidavně pomocné látky k optimalizaci emulgačního chování a ochraně proti korozi. K tomuto účelu se obzvláště s výhodou používá oxethylátů obecného vzorce



kde znamená R^7 alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku nebo alkylfenylovou skupinu s celkem 10 až 20 atomy uhlíku a n číslo 2 až 10.

Jakožto pomocné látky se také mohou používat alkanolamidy mastných kyselin obecného vzorce



kde znamená R^8 alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku a R^9 a R^{10} , které jsou stejné nebo různé, vždy atom vodíku, hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, zvláště 2-hydroxyethylovou skupinu nebo 2-hydroxypropylovou skupinu.

Vhodnými pomocnými látkami jsou také polyglykolestery mastných kyselin, zvláště nasycených nebo nenasycených mastných kyselin s 10 až 22 atomy uhlíku v alkylovém řetězci a s 1 až 10 ethylenoxidovými jednotkami, jako například olejové kyseliny se 4 až 6 ethylenoxidovými 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 například přísada proti pění.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují následující

příklady praktického provedení.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava triethanolamin/sodné soli hydroxyethylpoloamidu tripropenyljantarové kyseliny

Do tříhrdlé baňky, vybavené kapací nálevkou, teploměrem a michadlem, 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. Po ukončeném přikapávání 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% 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 triethanolamin/sodné soli hydroxyethylpoloamidu alkenyljantarové kyseliny s n-alkenylovým zbytkem s 12 atomy uhlíku/n-alkeynlovým zbytkem se 14 atomy uhlíku

Postupuje se způsobem podle příkladu 1. Přikapává se 1,0 mol anhydridu C12/C14 alkeynljantarové kyseliny. Získá se 623,8 g hnědého, viskozního oleje.

Příklad 3

Příprava triethanolamin/sodné soli/hydroxyethylpoloamidu pentapropenyljantarové kyseliny

Postupuje se způsobem podle příkladu 1. Přikapává se 348 g (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 %.

Příklad 4

Příprava triethanolamin/sodné soli hydroxyisopropylpoloesteru pentapropenyljantarové kyseliny

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 chlazením udržuje teplota maximálně 30 °C. Po ukončení přidávání se míchá ještě po dobu tři hodin při teplotě 30 °C. 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 °. Získá se 695 g hnědého, viskozního oleje.

Příklad 5

Příprava triethanolamin/sodné soli diglykolpoloamidu pentapropenyljantarové kyseliny

Do tříhrdlé baňky, vybavené kapací nálevkou, teploměrem a míchadlem, se předloží 84 g (0,8 mol) diglykolaminu a 90 g E-vody. Přikape se v průběhu 30 minut 348 g (1,0 mol) anhydridu pentapropenyljantarové kyseliny, přičemž se teplota chlazením

udržuje na maximálně 30 °C. Po ukončeném přiklapávání 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 5 minut a pak se přidá 48 g (0,6 mol) hydroxidu sodného /ve formě 50% vodného roztoku). Nakonec se homogenizuje po dobu jedné hodiny při teplotě 60 °C. Získá se 719 g hnědého, viskozního oleje.

Příklad 6

Příprava triethanolamin/sodné soli hydroxyethylpoloamidu alkenyljantarové kyseliny s n-alkenylovým zbytkem s 10 atomy uhlíku/n-alkenylovým zbytkem se 14 atomy uhlíku

Postupuje se způsobem podle příkladu 1. Přikapává se 263 g (1,0 mol) anhydridu kyseliny C¹⁰/C¹⁴- alkenyljantarové. Získá se 611 g hnědého, viskozního oleje.

Příklad 7

příprava triethanolamin/sodné soli bis/hydroxyethyl/poloamidu pentapropenyljantarové kyseliny

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 přidá při teplotě 30 °C 1,0 mol triethanolaminu, míchá se při teplotě 5 minut a pak se přidá 0,6 mol hydroxidu sodného /ve formě 50% vodného roztoku/. Nakonec se homogenizuje při teplotě 60 °C po dobu jedné hodiny. Získá se 719 g hnědého, viskozního oleje.

Příklad 8

Při teplotě místnosti se smíchá a míchá se směs emulgátorů
370 g produktu podle příkladu 1
310 g diethanolemidu mastných kyselin talového oleje,
320 g oleylalkoholpolyglykoletheru /2 mol ethylenoxidu/
až do vzniku čirého roztoku.

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.

Výhodné vlastnosti podle příkladů připravených sloučenin, popřípadě směsí, vyplývají z hodnot, uvedených v následujících tabulkách. /Výrez "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
Rozpuštnost								
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 /přirodní/		kalný	transp.	transp.	kalný	kalný	čirý	kalný
20 ° dH za 24 hodin /" /		kalný	kalný	transp.	kalný	kalný	čirý	kalný
20 ° dH ihned /syntetic-								
ká DIN 51360/l/		kalný	kalný	transp.	kalný	kalný	čirý	kalný
20 ° dH za 24 h /syntetic-								
ká DIN 51360/l/		kalný	kalný	transp.	kalný	kalný	čirý	kalný

Příklad

Pěnění: 3% vodný
roztok 50 ml, silně
třepáno 1 min v 250
ml uzavřeném válci
se stupnicí

1	2	3	4	5	6	7
dest. voda ihned	silná pěna	silná pěna	silná pěna	silná pěna	silná pěna	silná pěna
po 5 min.	pěna	rozpad	pěna	pěna	pěna	pěna
20 °dH /přirodní/ ihned	pěna	málo pěny	pěna	pěna	pěna	pěna
po 5 minutách	pěna	rozpad	pěna	pěna	pěna	pěna
20 °dH /synt./ihned	pěna	málo pěny	pěna	pěna	pěna	pěna
20 °dH / "/ po 5 min.	pěna	rozpad	pěna	pěna	pěna	pěna

Ochrana proti koro-
zi DIN 51360/1

destilovaná vod 1 %	žádná rez	stopa rzi	žádná rez	žádná rez	žádná rez	žádná rez
20 °dH, přirodní 2,5 %	stopa rzi	stopa rzi	žádná rez	málo rzi	žádná rez	málo rzi
20 ° dH, synt. 3 %	stopa rzi	stopa rzi	žádná rez	málo rzi	stopa rzi	málo rzi

DIN 51360/2

dest. voda 1,5 %	žádná rez	žádná rez	rez	rez	žádná rez	rez
20 ° dH, přír. 2,5 %	žádná rez	žádná rez	stopa rzi	rez	žádná rez	rez
20 ° dH, synt. 3 %	stopa rzi	žádná rez	žádná rez	stopa rzi	žádná rez	žádná rez

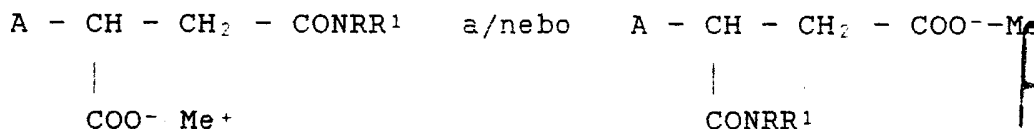
Příklad	8	9	10	11	12	13	14
5% emulze z 80 % minerálního oleje a 20 % emulgátoru a/ emulgační cho- vání	dest. voda ihned mléčný	mléčný	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový
za 24 h	smetanový	smetanový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový
20 ° dH přír.hned mléčný	mléčný	mléčný	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový
po 24 hodinách	smetanový silně sme- tanový	mléčný	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový
20 ° dH synt.hned mléčný	mléčný	mléčný	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový
po 24 hodinách	smetanový smetano/ olejový	mléčný	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový	mléčně opálový
b/ ochrana proti ko- rozi DIN 51360/1:2% emulze	destilovaná voda	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 přír. 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

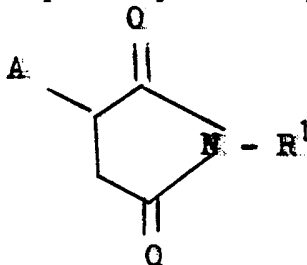
Poloamidy alkenyljantarové kyseliny jakožto přísada do kapalin používaných při obrábění kovů, chránících proti korozi, snižující pění a prodlužující životnost těchto kapalin.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Pomocný prostředek pro opracování kovů, chránící proti korozi a působící jakožto emulgátor ve vodných a/nebo olej obsahujících prostředcích popřípadě kapalinách pro opracování kovů, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že obsahuje poloamidy alkenyljantarové kyseliny obecného vzorce

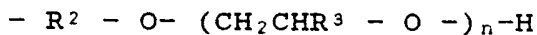


popřípadě ve směsi s cyklickými imidy obecného vzorce



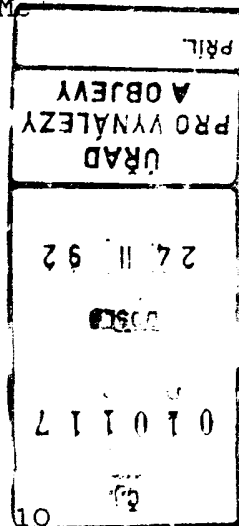
příčemž znamená

- A alkenylovou skupinu s 6 až 30 atomy uhlíku, zvláště s 10 až 24 atomy uhlíku s přímým nebo s rozvětveným řetězcem,
- R atom vodíku nebo R^1 ,
- R^1 znamená skupinu obecného vzorce



kde znamená

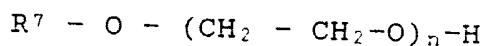
- R^2 alkylenovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, zvláště s 1 až 5 atomy uhlíku, s přímým nebo s rozvětveným řetězcem,
 - R^3 atom vodíku nebo methylovou skupinu
 - n 0 až 50, s výhodou 0 až 5,
 - Me^+ iont alkalického kovu, proton nebo amoniový iont obecného vzorce
- $\text{NH}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$



kde znamená

R^4 , R^5 a R^6 které jsou stejné nebo různé, atom vodíku nebo alkylovou skupinu nebo hydroxyskylovou skupinu vždy s 1 až 6 atomy uhlíku.

2. Použití poloamidů alkenyljantarové kyseliny podle nároku 1 jakožto prostředku proti korozi ve vodu a/nebo minerální olej obsahujícího prostředku spolu s oxethyláty obecného vzorce

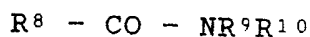


kde znamená

R^7 alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku nebo alkylfenylovou skupinu s celkem 10 až 20 atomy uhlíku a

n 2 až 10

a/nebo s alkanolamidy mastných kyselin obecného vzorce



kde znamená

R^8 alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku nebo alkenylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku a

R^9 a R^{10} které jsou stejné nebo různé, atom vodíku nebo hydroxyalkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, zvláště 2-hydroxyethylovou nebo 2-hydroxypropylovou skupinu a/nebo

a/nebo s polyglykolestery mastných kyselin.

3. Prostředky obsahující vodu a/nebo olej pro opracování kovů, obzvláště pro chlazení a mazání, obsahující poloamidy alkenyljantarové kyseliny podle nároku 1.

4. Kapaliny pro opracování kovů obsahující vodu a/nebo olej zvláště pro chlazení a mazání, obsahující poloamidy alkenyljantarové kyseliny podle nároku 1.