



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102369267 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201080015486. 6

(22) 申请日 2010. 05. 19

(30) 优先权数据

102009030409. 6 2009. 06. 25 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/003061 2010. 05. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/149250 DE 2010. 12. 29

(73) 专利权人 科莱恩金融 (BVI) 有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉

(72) 发明人 R·库弗 C·科尔斯 A·勒施

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C10M 173/00 (2006. 01)

C10N 30/12 (2006. 01)

C10N 30/18 (2006. 01)

C10N 50/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3224975 , 1965. 12. 21,

GB 1323061 , 1973. 07. 11,

US 4070370 , 1978. 01. 24,

US 4235811 , 1980. 11. 25,

US 4983384 , 1991. 01. 08,

US 4304690 , 1981. 12. 08,

审查员 李真

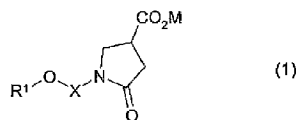
权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

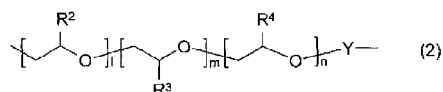
含有醚吡咯烷酮羧酸的水混合的金属处理液

(57) 摘要

本发明的主题是组合物,其含有基础油,10至50重量%的式1的式(1)的醚吡咯烷酮羧酸或其盐,其中, R^1 是 C_8-C_{30} -烷基、 C_8-C_{30} -烯基、 C_6-C_{30} -芳基、 C_7-C_{30} -烷基芳基, M 是氢、碱金属、碱土金属或铵, X 是 C_2-C_6 -亚烷基,或式(2)的聚(氧亚烷基)基团,其中 l 是1至50的数, m 、 n 独立于 l 且各自是0至50的数, R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地是氢、 CH_3 或 CH_2CH_3 , Y 是 C_2-C_6 -亚烷基,以及这样的量的pH-调节剂/中和剂,使得5重量%的组组合物的乳液在去离子水中呈现介于7和11之间的pH。

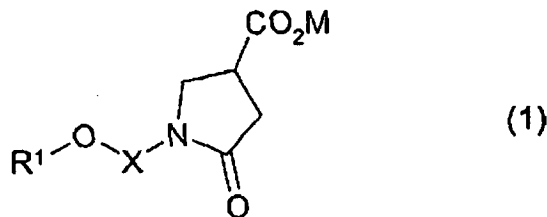


(1)



(2)

1. 组合物,其含有基础油,10至50重量%的式1的噻吡咯烷酮羧酸或其式(1)的盐

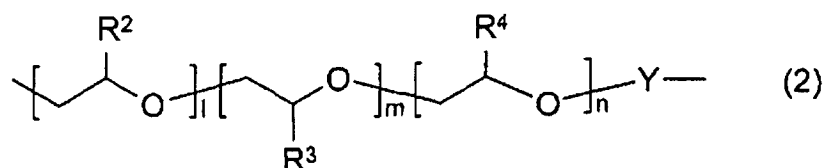


其中

R^1 是 C_8-C_{30} -烷基、 C_8-C_{30} -烯基、 C_6-C_{30} -芳基、 C_7-C_{30} -烷基芳基

M 是氢、碱金属、碱土金属或铵

X 是 C_2-C_6 -亚烷基,或式(2)的聚(氧亚烷基)基团



其中

l 是 1 至 50 的数,

m、n 独立于 l 且各自是 0 至 50 的数,

R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地是氢、 CH_3 或 CH_2CH_3

Y 是 C_2-C_6 -亚烷基,

以及这样的量的 pH-调节剂/中和剂,使得 5 重量%的组合物乳液在去离子水中呈现介于 7 和 11 之间的 pH。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其中 R^1 是 C_8-C_{22} -烷基或 C_8-C_{22} -烯基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中 X 和 Y 彼此独立地选自 $-(CHR^{16})_k-$,其中 $k = 2, 3$ 或 4,和 $R^{16} = H, CH_3$ 或 $-CH_2-CH_3$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中 l 是 2 至 10 的数。

5. 根据权利要求 1、2 或 4 的组合物,其中 m 和 n 彼此独立地表示 1 至 10 的数。

6. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中,中和剂选自

a) 式(3)的胺



其中 R^7 、 R^8 和 R^9 彼此独立地表示 H 或具有 1 至 100 个碳原子的烃基,

b) 碱金属或碱土金属的氧化物和氢氧化物。

7. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中基于组合物计,含有 1 至 50 重量%的非离子型乳化剂。

8. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中基于组合物计,含有 1 至 20 重量%的腐蚀抑制剂。

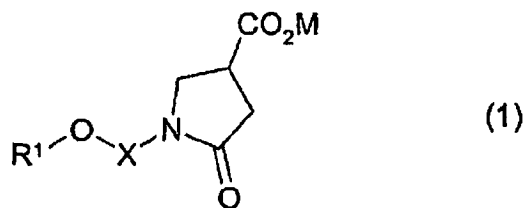
9. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中基于组合物计,含有 0.1 至 5 重量%的极压 (EP) 和/或抗磨 (AW) 添加剂。

10. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中含有补充至 100 重量%的基础油。

11. 含水的金属处理液,其通过将根据权利要求 1 至 10 中一项或多项的组合物与水以

1 : 5 至 1 : 100 的重量比混合而获得。

12.0.1 至 10 重量%的根据式 (1) 的噻吡咯烷酮羧酸或其盐在含水的金属处理液中作为腐蚀抑制剂的用途,

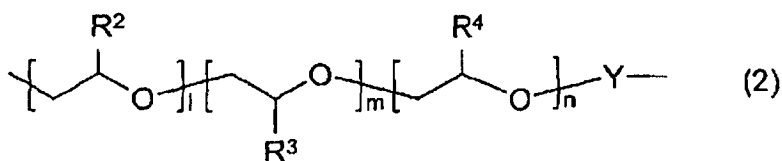


其中

R^1 是 C_8-C_{30} -烷基、 C_8-C_{30} -烯基、 C_6-C_{30} -芳基、 C_7-C_{30} -烷基芳基,

M 是氢、碱金属、碱土金属或铵,

X 是 C_2-C_6 -亚烷基,或式 (2) 的聚(氧亚烷基)基团,



其中

l 是 1 至 50 的数,

m、n 独立于 l 且各自是 0 至 50 的数,

R^2 、 R^3 、 R^4 彼此独立地是氢、 CH_3 或 CH_2CH_3

Y 是 C_2-C_6 -亚烷基,

所述金属处理液含有基础油和中和剂,从而使含水的金属处理液的 pH 介于 7 和 11 之间。

含有醚吡咯烷酮羧酸的水混合的金属处理液

[0001] 本发明涉及水混合的金属处理液和用于制备水混合的金属处理液的浓缩物,所述金属处理液含有显示出乳化和腐蚀抑制作用的醚吡咯烷酮羧酸或其盐。

[0002] 在世界范围内,水混合的金属处理液是最大量的金属处理液,并且其中乳液又占据最大的份额。这种乳液通过与来自浓缩物的水混合来制备,所述浓缩物典型地具有以下组成:

[0003] a) 基础油,例如矿物油、合成烃、烷基化的芳烃、脂肪酸酯、天然油和合成聚合物合酯

[0004] b) 乳化剂

[0005] c) 腐蚀抑制剂

[0006] d) pH 调节剂 / 中和剂,例如胺和醇胺

[0007] e) 稳定剂,增容剂

[0008] f) 极压添加剂 (EP)

[0009] g) 抗磨添加剂 (AW)

[0010] h) 消泡剂

[0011] i) 杀生物剂

[0012] j) 对抗金属离子,例如水硬度的络合剂

[0013] k) 有色金属抑制剂

[0014] 在浓缩物中除基础油以外,乳化剂和腐蚀抑制剂在量上占主导地位。除了非离子型乳化剂以外,主要使用离子型乳化剂,他们部分也具有腐蚀抑制作用。在此,除了稳定乳液以外,对乳化剂的重要要求之一是快速地“自发”形成乳液,这通过在引入水相时浓缩物的快速分散 (“blooming”) 来显现。

[0015] 通常,浓缩物和水在此以 1 : 5 至 1 : 100,优选 1 : 10 至 1 : 30 的比例混合。

[0016] 由于经济上的原因,并且为了降低混合物的复杂性,优选使用具有多种功能的添加剂,以减少添加剂的数目或其量。添加剂的数目越少并且它们彼此之间相容得越好,则使用稳定剂或增容剂的必要性越低。值得期待还有这样的添加剂,所述添加剂使得不必或者至少减少使用添加剂,诸如杀生物剂、消泡剂和对抗水硬度的络合剂。从生态学的角度来看,目前还需要易于生物降解的添加剂。

[0017] 而非离子型乳化剂不具有腐蚀抑制作用,从常用的教科书 (例如 Theo Mang, W. Dressel, “Lubricants and Lubrication”, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 第 400 页及以下几页;或者 J. P. Byers, “Metalworking fluids”, Taylor and Francis, Boca Raton, 2006, 第 132 页及以下几页) 已知具有腐蚀抑制作用的阴离子型乳化剂,例如脂肪酸和环烷酸 (其在介于 7 和 11 之间的占优势的 pH 值的情况下以阴离子形式存在),石油磺酸盐或磷酸单酯和磷酸二酯。而所述教科书还描述了,这类物质类别共同具有或多或少地严重的硬水不稳定性。因为通常使用饮用水制备金属处理液,并且因为金属离子的数目在液体的若干个月的使用时间段内由于调和水 (Ansetzwasser) 的蒸发和所处理的金属工件的浸出而增加,这些化合物的使用 (尤其是在硬水区域中) 受到限制。

[0018] EP-A-0501368 描述了烯基琥珀酸单酰胺和烯基琥珀酸单酰亚胺,它们是优秀的腐蚀抑制剂和乳化剂,通常在一定的质量下是硬水稳定的并且不过于强烈地起泡。然而,所述单酰胺尤其是具有一定的水解不稳定性,这缩短了乳化剂的使用时间。

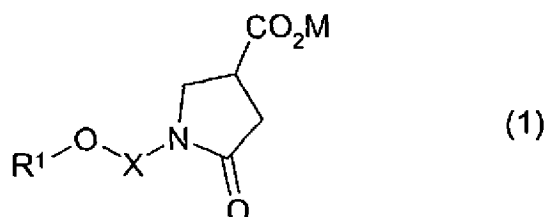
[0019] EP-A-1354905 和其中援引的文献中描述了醚羧酸,所述醚羧酸可以作为具有腐蚀抑制作用的乳化剂用于金属处理液中并且具有非常良好的硬水稳定性。但是,在某些情况下仅微弱地显示出腐蚀抑制作用。遗憾的是,这些化合物具有强烈的起泡倾向,它们在洗涤剂 and 清洁剂中的用途也指明了该方面。此外,它们的制备是高耗水的并且产生大量的氯化钠,这从生态学和经济学的角度来看是不令人愉快的。

[0020] 本发明的目的是,发现用于水混合的金属处理液中的易于获得的、具有良好抗腐蚀性质、在硬水中稳定并且低发泡性的乳化剂。

[0021] 现已发现,由醚胺和衣康酸在缩合反应中可获得的醚吡咯烷酮羧酸特别适合在水混合的金属处理液中作为乳化剂,因为它们具有非常良好的硬水稳定性并且在起泡倾向和抗腐蚀方面优于已知的醚羧酸。另一优点在于,它们与大多数已知的额外的添加剂,诸如非离子型乳化剂、腐蚀抑制剂以及 EP/AW 添加剂良好地相容,并且因此易于配制。

[0022] 本发明的主题是组合物,其含有基础油,10 至 50 重量%的式 (1) 的醚吡咯烷酮羧酸或其盐

[0023]



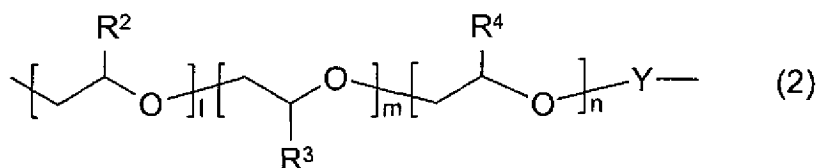
[0024] 其中

[0025] R^1 是 $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ -烷基、 $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ -烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ -烷基芳基

[0026] M 是氢、碱金属、碱土金属或铵

[0027] X 是 $\text{C}_2\text{-C}_6$ -亚烷基,或式 (2) 的聚(氧亚烷基)基团

[0028]



[0029] 其中

[0030] l 至 50 的数,

[0031] m, n 独立于 1 且各自是 0 至 50 的数,

[0032] $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ 彼此独立地是氢、 CH_3 或 CH_2CH_3

[0033] Y 是 $\text{C}_2\text{-C}_6$ -亚烷基,

[0034] 以及这样的量的 pH-调节剂/中和剂,使得 5 重量%的组合物乳液在去离子水中呈现介于 7 和 11 之间的 pH。

[0035] 根据本发明的组合物在此还被称为浓缩物。同样地,术语“金属处理剂”和“金属处理液”同义地使用。

[0036] 本发明的另一主题是含水的金属加工剂,其以 1 : 5 至 1 : 100 的重量比含有根据本发明的组合物和水。根据本发明的含水金属加工液通常以乳液形式存在。

[0037] 本发明的另一主题是式 (1) 的醚吡咯烷酮羧酸以 0.1-10% 的浓度在含水的金属加工液中作为乳化剂和 / 或腐蚀抑制剂的用途。

[0038] 根据本发明的组合物优选含有补充至 100 重量%的基础油。

[0039] 式 (1) 的取代基 M 在游离酸的情况下是氢,在盐的情况下是碱金属离子、碱土金属离子或铵离子。在铵离子的情况下,优选是通过质子化由下文中描述为 pH 调节剂 / 中和剂的胺产生的化合物。

[0040] 基团 R^1 优选是直链或支链的 C_8-C_{30} -烷基或烯基链。例如正辛基或异辛基、正壬基或异壬基、正癸基或异癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基或更长链的基团。 R^1 还可以是单核或多核 C_6-C_{30} -芳基,所述芳基可以带有取代基,尤其是烷基链。

[0041] 在本发明一优选实施方式中,基团 R^1-O 衍生自合成醇,诸如异十三醇或衍生自 Fischer-Tropsch 醇,诸如以商品名 **Lial**[®] 或 **Exxal**[®] 可商购的那种。

[0042] 在另一优选实施方式中,基团 R^1-O 源自脂肪醇或脂肪醇的混合物。合适的脂肪醇是例如正辛醇、月桂醇、肉豆蔻醇、椰油基醇、十六烷醇、硬脂醇、油醇、蓖麻醇、亚油基醇、二十二醇和牛脂醇。基团 R^1-O 特别优选源自油基鲸蜡醇。

[0043] 在另一优选实施方式中,基团 R^1-O 衍生自烷基酚,例如丁基酚、叔丁基酚、辛基酚、壬基酚、十二烷基酚、十四烷基酚、十六烷基酚、十八烷基酚和二十烷癸烯基酚、 C_{22} -烷基酚、 C_{24} -烷基酚、 C_{28} -烷基酚或 C_{30} -烷基酚或他们的混合物。

[0044] X 和 Y 优选表示式 $-(CHR^{16})_k-$ 的基团,其中 R^{16} 表示 H、 CH_3 或 CH_2CH_3 ,和 k 表示 2 至 6 的数。 R^{16} 优选表示 H。k 优选表示 2 至 4 的数。 $-(CHR^{16})_k-$ 特别优选表示式 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$ 的基团。 R^{16} 在所有的 $-(CH_2R^{16})-$ 单元中可以具有相同的含义或不同的含义。

[0045] l 优选表示 2 至 10 的数。

[0046] m 优选表示 1 至 10 的数。在另一优选实施方式中,m 表示 0、1、2 或 3。

[0047] n 优选表示 1 至 10 的数。在另一优选实施方式中,m 表示 0、1、2 或 3 和 n 表示 0。

[0048] 醚吡咯烷酮羧酸的制备由现有技术是已知的,并且如实施例 1 至 3 中所描述,通过将衣康酸加成到相应的醚胺 $R^1-O-X-NH_2$ 上来进行,所述醚胺例如以 **Jeffamine**[®] 的名称是可商购的,或者可通过胺化由醇或醇烷氧基化物直接获得,或者可通过将丙烯腈加成到醇或醇烷氧基化物上并随后氢化而获得。

[0049] US-4304690、US-4298708 和 US-4235811 示例性地描述了醚吡咯烷酮羧酸的制备以及它们在洗涤剂中和作为用于制备聚氨酯发泡剂的催化剂的用途。

[0050] 除醚吡咯烷酮羧酸以外,根据本发明的组合物含有至少一种基础油,其选自矿物油、合成烃、烷基化的芳烃、天然油、脂肪酸酯、合成酯或合成的烃聚合物和聚合物酯。

[0051] 为调节期望的 pH 值 (优选为 8-10,且特别优选为 8.5-9.5),根据本发明的组合物或者含水的金属加工液含有中和剂。

[0052] 合适的中和剂是式 (3) 的胺

[0053] $NR^7R^8R^9$ (3)

[0054] 其中, R^7 、 R^8 和 R^9 彼此独立地表示氢或具有 1 至 100 个 C 原子的烃基。

[0055] 在第一优选实施方式中, R^7 和 / 或 R^8 和 / 或 R^9 彼此独立地表示脂族基团。其优选具有 1 至 24 个, 特别优选 2 至 18 个且特别是 3 至 6 个 C 原子。脂族基团可以是直链的、支链的或环状的。它还可以是饱和的或不饱和的。脂族基团优选是饱和的。脂族基团可以带有取代基, 例如羟基; C_1 - C_5 - 烷氧基; 氰基; 腈基; 硝基和 / 或 C_5 - C_{20} - 芳基, 例如苯基。 C_5 - C_{20} - 芳基又可以任选地被卤素原子、卤代烷基、 C_1 - C_{20} - 烷基、 C_2 - C_{20} - 烯基、羟基、 C_1 - C_5 - 烷氧基 (例如甲氧基)、酰胺基团、氰基、腈基团和 / 或硝基取代。在一特别优选的实施方式中, R^7 和 / 或 R^8 和 / 或 R^9 彼此独立地表示氢、 C_1 - C_6 - 烷基、 C_2 - C_6 - 烯基或 C_3 - C_6 - 环烷基, 且特别是表示具有 1、2 或 3 个 C 原子的烷基。这些基团可以带有至多 3 个的取代基。特别优选的脂族基团 R^1 和 / 或 R^2 是氢、甲基、乙基、羟乙基、正丙基、异丙基、羟丙基、正丁基、异丁基和叔丁基、羟丁基、正己基、环己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、十三烷基、异十三烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基和甲基苯基。

[0056] 在另一优选实施方式中, R^7 和 R^8 与它们所连接的氮原子一起形成环。该环优选具有 4 个或更多个, 例如 4、5、6 或更多个环成员。在此, 优选的另外的环成员是碳原子、氮原子、氧原子和硫原子。该环又可以再次带有取代基, 例如烷基。合适的环结构是例如吗啉基、吡咯烷基、哌啶基、咪唑基和氮杂环庚烷基。

[0057] 在另一优选实施方式中, R^7 、 R^8 和 / 或 R^9 彼此独立地表示任选取代的 C_6 - C_{12} 芳基或任选取代的具有 5 至 12 个环成员的杂芳族基团。

[0058] 在另一优选实施方式中, R^7 、 R^8 和 / 或 R^9 彼此独立地表示被杂原子中断的烷基。特别优选的杂原子是氧和氮。

[0059] 因此, R^7 、 R^8 和 / 或 R^9 优选彼此独立地表示式 (4) 的基团

[0060] $-(R^{10}-O)_a-R^{11}$ (4)

[0061] 其中

[0062] R^{10} 表示具有 2 至 6 个 C 原子, 且优选具有 2 至 4 个 C 原子的亚烷基, 例如亚乙基、亚丙基、亚丁基或其组合,

[0063] R^{11} 表示氢、具有 1 至 24 个 C 原子的烃基或式 $-R^{10}-NR^{12}R^{13}$ 的基团,

[0064] a 表示介于 2 和 50 之间, 优选介于 3 和 25 之间, 且尤其是介于 4 和 10 之间的数, 和

[0065] R^{12} 、 R^{13} 彼此独立地表示氢; 具有 1 至 24 个 C 原子, 且优选 2 至 18 个 C 原子的脂族基团; 具有 5 至 12 个环成员的芳基或杂芳基; 具有 1 至 50 个聚 (氧亚烷基) 单元的聚 (氧亚烷基) 基团, 其中, 所述聚氧亚烷基单元衍生自具有 2 至 6 个 C 原子的氧化烯烃单元; 或者 R^{12} 和 R^{13} 与它们所连接的氮原子一起形成具有 4、5、6 或更多个环成员的环。

[0066] 进一步优选地, R^7 、 R^8 和 / 或 R^9 彼此独立地表示式 (5) 的基团

[0067] $-[R^{14}-N(R^{15})]_b-(R^{15})$ (5)

[0068] 其中

[0069] R^{14} 表示具有 2 至 6 个 C 原子, 且优选具有 2 至 4 个 C 原子的亚烷基, 例如亚乙基、亚丙基或其组合,

[0070] 各个 R^{15} 彼此独立地表示氢; 具有多达 24 个 C 原子, 例如 2 至 20 个 C 原子的烷基或羟基烷基; 聚氧亚烷基 $-(R^{10}-O)_p-R^{11}$; 或聚亚氨基亚烷基 $-[R^{14}-N(R^{15})]_q-(R^{15})$, 其中 R^{10} 、

R^{11} 、 R^{14} 和 R^{15} 具有上文给出含义, 和 q 和 p 彼此独立地表示 1 至 50, 和

[0071] b 表示 1 至 20, 且优选 2 至 10 的数, 例如 3、4、5 或 6。式 (5) 的基团优选含有 1 至 50 个, 尤其是 2 至 20 个氮原子。

[0072] 特别优选的是水溶性烷基胺, 诸如甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺, 和更长链的单烷基胺、二烷基胺和三烷基胺, 只要它们是水溶性的。在此, 烷基链可以是支链的。同样合适的是寡胺, 诸如乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、其更高级的同系物以及由它们组成的混合物。在该系列中另外的合适的胺是烷基化的、特别是甲基化的这些寡胺的代表, 诸如 N,N -二甲基二亚乙基胺、 N,N -二甲基丙胺和相同构造原则的更长链的和 / 或更高级的烷基化的胺。根据本发明, 特别合适的是醇胺, 诸如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甘醇胺、三甘醇胺和更高级的同系物, 甲基二乙醇胺、乙基二乙醇胺、丙基二乙醇胺、丁基二乙醇胺和更长链的烷基二乙醇胺, 其中, 所述烷基可以是环状的和 / 或支链的。另外的合适的醇胺是二烷基乙醇胺, 诸如二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、二丙基乙醇胺、二丁基乙醇胺和更长链的二烷基乙醇胺, 其中, 所述烷基也可以是支链的和 / 或环状的。此外, 在本发明的意义上还可以使用氨基丙醇、氨基丁醇、氨基戊醇和更高级的同系物, 以及相应的单甲基丙醇胺和二甲基丙醇胺和更长链的单烷基氨基醇和二烷基氨基醇。特别合适的是特殊的胺, 诸如 2-氨基-2-甲基丙醇 (AMP)、2-氨基丙二醇、2-氨基-2-乙基丙二醇、2-氨基丁二醇和其它 2-氨基醇、氨基烷基胺醇、三(羟甲基)氨基甲烷, 并且还有封端的代表, 诸如甲基甘醇胺、甲基二甘醇胺和更高级的同系物, 二(甲基甘醇)胺、二(甲基二甘醇)胺和它们的更高级的同系物以及相应的三胺和聚亚烷基甘醇胺 (例如 **Jeffamine[®]**)。通常且在本发明的意义上, 使用上述胺的混合物以调节期望的 pH 值。

[0073] 另外的合适的中和剂是碱金属或碱土金属的氧化物和氢氧化物, 例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氧化钙。

[0074] 以调节至介于 7 和 11 之间的 pH 值所需要的量使用中和剂。视中和剂而定, 为此所需的量在根据本发明的组合物中优选为介于 1-30% 之间, 更优选 5-15%, 在含水金属处理液中为 0.01-6%, 优选 0.1-1.5% (重量百分数)。

[0075] 除基础油、醚吡咯烷酮羧酸或其盐和 pH 调节剂 / 中和剂以外, 根据本发明的组合物还可以含有另外的乳化剂, 优选非离子型乳化剂。合适的乳化剂例如是脂肪醇乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、脂肪酰胺乙氧基化物。对此合适的脂肪酸是辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、椰油酸、十六酸、硬脂酸、油酸、蓖麻酸、亚油酸、二十二烷酸和蓖麻油酸及其混合物, 由它们也可以制备合适的脂肪醇和脂肪酰胺。通常, 乙氧基化度为 1-10, 优选 2-6mol 氧化乙烯每官能团 (OH、COOH、NH)。同样合适的还有蓖麻油的乙氧基化物, 及其酯。

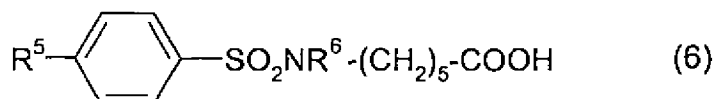
[0076] 典型地, 在根据本发明的组合物中含有 1-50%, 优选 5-25%, 特别优选 10-20%, 和在含水的金属处理剂中含有 0.01-10%, 优选 0.05-2.5%, 特别优选 0.1-2% 的非离子型乳化剂 (基于总重量计的重量百分数)。

[0077] 根据本发明, 在引入部分中提到的阴离子型乳化剂, 诸如石油磺酸盐、脂肪酸、烯基琥珀酸单酰胺和烯基琥珀酸单酰亚胺以及醚羧酸也可以包含在根据本发明的组合物中或在含水金属加工液中, 不过通常仅以其中负面性质不具有显著影响的量存在。由此这些添加剂也可以以协同的方式有助于抗腐蚀。阴离子型乳化剂可以以盐的方式或以其游离酸形式添加, 所述游离酸形式通过存在的中和剂转化成其阴离子形式。

[0078] 在本发明另一实施方式中,根据本发明的组合物或者含水金属加工液可以含有另外的腐蚀抑制剂,尤其是水溶性腐蚀抑制剂。合适的防腐蚀剂是例如苯磺酰氨基己酸、甲苯磺酰氨基己酸、N-甲基苯磺酰氨基己酸、N-甲基苯磺酰氨基己酸(所有的式(6));烷酰氨基羧酸,特别是异壬酰氨基己酸(式(7))和三嗪-2,4,6-三(氨基己酸)(式(8)),或者式(6)-(8)的化合物的碱金属盐、碱土金属盐和胺盐。

[0079] a) 甲苯磺酰氨基己酸或苯磺酰氨基己酸(式(6))

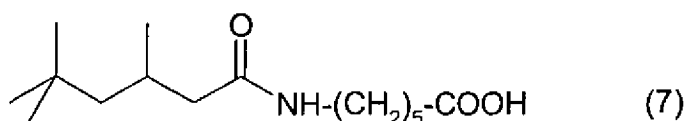
[0080]



[0081] 其中 $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H}$ 或 CH_3

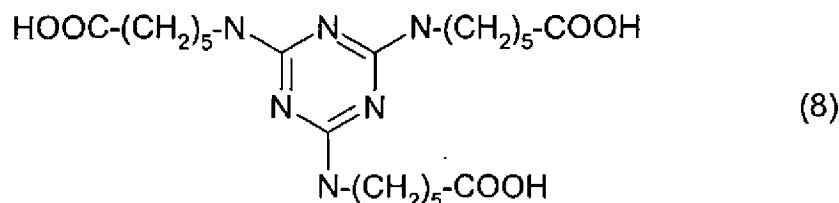
[0082] b) 异壬酰氨基己酸(式(7))

[0083]



[0084] c) 三嗪-三(氨基己酸)(式(8))

[0085]



[0086] 另外的已知的和合适的腐蚀抑制剂是直链或支链的羧酸,例如辛酸、2-乙基己酸、正壬酸、正癸酸、正-异癸酸和另外的羧酸;二羧酸,诸如琥珀酸、己二酸、马来酸、柠檬酸,以及更长链的二羧酸,诸如癸二酸、十一烷二酸或十二烷二酸,其中,所述链可以是支链的,或者也可以是环状的;和多元羧酸。同样合适的腐蚀抑制剂是烷磺酰胺、烷磺酰氨基羧酸和邻苯二甲酸单磺酰胺。此外,还可以使用以上列举的化合物的盐。根据本发明同样可以使用的广泛扩展的腐蚀抑制剂是硼酸及其盐。

[0087] 另外的合适的腐蚀抑制剂是酰胺,尤其是羧酸醇酰胺。在此特别是脂肪酸的醇酰胺,例如妥尔油脂肪酸单乙醇酰胺、妥尔油脂肪酸二乙醇酰胺、椰油酸单乙醇酰胺、椰油酸二乙醇酰胺,以及油酸、亚麻酸、硬脂酸和另外的已知脂肪酸的单乙醇酰胺和二乙醇酰胺。在此,醇酰胺也可以直接由脂肪和油制备,例如由妥尔油、菜籽油、鱼油、橄榄油、普通植物油、葵花油或蓖麻油制备。

[0088] 这类腐蚀抑制剂可以是根据本发明的组合物的组分,也可以在制备含水金属加工液时添加到水相。它们在根据本发明组合物中的浓度可以优选为 1-20%,尤其是 1-10%,特别优选 2-5%。在水相中添加 0.1-10%,优选 0.1-5%,特别优选 0.5-2%。含水金属加工液中典型地含有 0.01-4%,优选 0.01-1%,特别优选 0.01-0.5% (基于总重量的重量百分数)。

[0089] 此外,根据本发明的组合物和含水金属加工液可以含有增溶剂;EP/AW-添加剂,诸如氯代烃;磷酸单酯、磷酸二酯和磷酸三酯;脂肪酸酯;聚合物型酯;以及硫化的油、脂肪

和烯烃；杀生物剂；消泡剂；有色金属抑制剂和络合剂。在优选的实施方式中，由于添加剂的起泡倾向小和良好的硬水稳定性，消泡剂或络合剂不是必需的。这些添加剂在根据本发明的组合物中的浓度通常低于5%，优选为0.1-2.5%，尤其是0.1-1%。在含水金属加工液中，它们的使用浓度相应地为对于浓缩物所规定的量的1-20%（基于总重量的重量百分数）。

[0090] 由根据本发明的组合物制备含水金属加工液通过合适的搅拌器或混合器在的温度20-60℃的温度进行，优选不加热。在此，浓缩物比水相的比例为1：20至1：100，优选1：10至1：30。

[0091] 通过混合添加剂制备浓缩物可以以任意顺序进行，但优选预置基础油（选自矿物油、合成烃、天然油、脂肪酸酯、合成酯或合成烃聚合物和聚合物合酯），随后添加中和剂并且之后以合适的顺序计量加入添加剂，从而不出现凝胶相或高粘度。如果中和剂全部或部分为氢氧化物或氧化物，则它们通常在最后才添加。根据本发明的醚吡咯烷酮羧酸可以在混合步骤的任何阶段加入，但优选在基础油和基于胺的中和剂之后。混合结束后，必须添加合适的增溶剂以消除浑浊。

实施例：

[0092] 实施例1-3：制备N-取代的5-氧代-吡咯烷酮-3-羧酸的通用规程

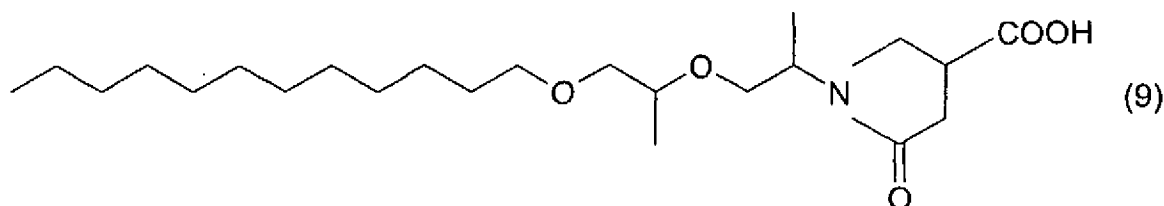
[0093] 在标准搅拌器中预置1当量的胺并在搅拌下于50℃加热。此时分批添加1当量的衣康酸并将反应混合物缓慢加热至180℃。在反应进行期间蒸馏出1当量的反应水。获得的产物用酸值(SZ)和酰胺氮(AN)表征。

[0094] 实施例1

[0095] 1-[2-(2-十二烷氧基-1-甲基-乙氧基)-1-甲基-乙基]-5-氧代吡咯烷酮-3-羧酸。

[0096] 由302g 2-(2-十二烷氧基-1-甲基-乙氧基)-1-甲基-乙胺和130g 衣康酸获得410g 1-[2-(2-十二烷氧基-1-甲基-乙氧基)-1-甲基-乙基]-5-氧代吡咯烷酮-3-羧酸，其具有SZ = 136mg KOH/g 和AN = 3.1%，式(9)

[0097]

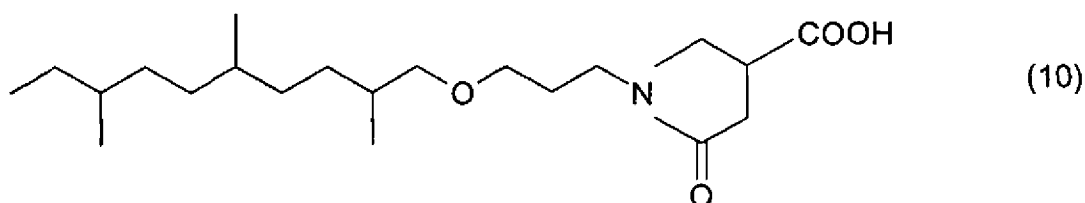


[0098] 实施例2

[0099] 5-氧代-1-[3-(2,5,8-三甲基癸氧基)-丙基]-吡咯烷-3-羧酸。

[0100] 由257g 3-(2,5,8-三甲基癸氧基)-丙胺和130g 衣康酸获得365g 5-氧代-1-[3-(2,5,8-三甲基癸氧基)-丙基]-吡咯烷-3-羧酸，其具有SZ = 151mg KOH/g, AN = 3.8%，式(10)

[0101]

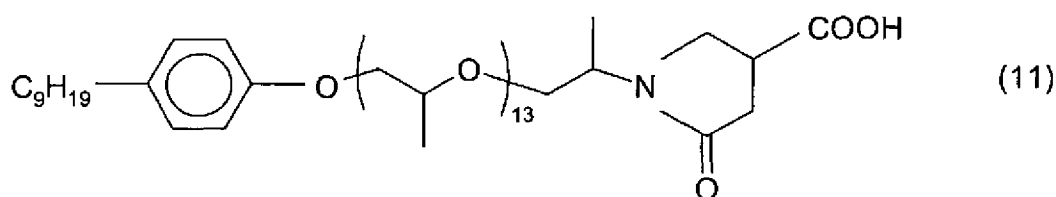


[0102] 实施例 3

[0103] 5-氧代-[2-(对壬基苯氧基-(十三烷基氧丙基))-1-甲基-乙基-]吡咯烷-3-羧酸。

[0104] 由 255g 对壬基苯氧基-(十三烷基氧丙基)胺和 32.5g 衣康酸获得 275g 5-氧代-[对壬基苯氧基-(十三烷基氧丙基)-]吡咯烷-3-羧酸,其具有 $SZ = 47.1\text{mg KOH/g}$ 和 $AN = 1.2\%$,式 (11)

[0105]



[0106] 实施例 4-10 :水可混合的浓缩物组合物和水混合的金属加工剂(乳液)的应用数据

[0107] 对于实施例 4-10 的根据本发明的含水金属加工剂组合物:

[0108]

矿物油 (Shell Gravex 915)	35 %
阴离子型乳化剂 (根据本发明的主题)	15 %
非离子型乳化剂 (Emulsogen M)	15 %
硼酸	10%
二乙醇胺 (DEA)	15 %
水	10 %
浓缩物	100%

[0109] 为了达到澄清必须向浓缩物中加入增溶剂:向 100%的浓缩物中添加 3% 妥尔油脂肪酸和 3%的以 2mol EO/OH 乙氧基化的油醇 (Genapol 0 020)。为了更佳的可比性,未将浓缩物优化至理想的物理性质。

[0110] 结果参见表 1。实施例 4-7 是现有技术。

[0111]

表 1: 水混合的金属处理液组合物和应用结果

实施例	4	5	6	7	8	9	10
阴离子型乳化剂	石油磺酸盐 MW 460	羧酸Oleth-5作 为DEA盐	妥尔油脂肪酸(TOFA) 作为DEA盐	具有单乙醇胺的烯 基琥珀单酰胺	来自实施例1的EPC 作为DEA盐	来自实施例2的EPC 作为DEA盐	来自实施例3的EPC 作为DEA盐
增溶剂	+3% 油醇 +2 E0 +3% 妥尔油 脂肪酸	+3% 油醇 +2 E0 +3% 妥尔油脂肪酸	+3% 油醇 +2 E0 +3% 妥尔油脂肪酸	+3% 油醇 +2 E0 +3% 妥尔油脂肪酸	+3% 油醇 +2 E0 +3% 妥尔油脂肪酸	油醇 +2 E0 +3% 妥尔油脂肪酸	+3%的油醇 +2 E0 +3% 妥尔油脂肪酸
5% 乳液 20 ° dH							
即刻的外观	强乳白色	浑浊	强乳白色	透明	透明	透明	强乳白色
24 h 后的外观	石灰皂沉淀	乳酪状	石灰皂沉淀	透明	透明	透明	强乳白色
在 40 ° dH 水中即刻外观	强乳白色光	浑浊	强乳白色	透明	透明	透明	乳状
在 40 ° dH 水中 24 小时后的外观	石灰皂沉淀	乳白	石灰皂沉淀	强乳白色	透明	透明	乳状
泡沫高度, 即刻(振动)	50	90	60	85	90	90	75
pH 值	9.9	8.9	9.0	9.0	8.9	8.9	9.2
抗腐蚀性							
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

[0112] 实施例 4-10 显示,由根据本发明的组合物组成的含水金属处理液在起泡行为方面可与现有技术相当(实施例 4 的低泡沫高度受具有消泡作用的石灰皂沉淀的制约)。乳

液质量（乳状＜乳白色＜透明）在相同的使用浓度时不相上下（实施例 10）或者明显更好（实施例 8 和 9），并且在硬水中不受损害。抗腐蚀性即使在低的应用浓度时也存在并且相对于实施例 4 和 5 极大地改进。

[0113] 因此，由根据本发明的组合物组成的含水的金属处理液相对于所有现有技术的实施例具有更佳的乳液质量、应用范围和延长的寿命。

[0114] Oleth-5 = 聚氧化乙烯 (5)-油烯醚

[0115] DEA = 二乙醇胺