

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **80100961.4**

⑤① Int. Cl.³: **C 10 M 1/06**

㉔ Anmeldetag: **27.02.80**

③① Priorität: **01.03.79 FR 7905387**

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.09.80 Patentblatt.80/19**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE GB IT NL SE**

⑦② Erfinder: **Voetz, Franz Josef, Wellstrasse 26, D-6277 Camberg/Taunus (DE)**

⑤④ **Wässrige Emulsionen zur Metallbearbeitung und Konzentrate für deren Herstellung.**

⑤⑦ Wässrige Emulsionen vom Öl-in-Wasser-Typ zur Metallbearbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 0,1 bis 2 Teile, bezogen auf 100 Teile der Emulsion, eines sek. C₁₀-C₁₈ Alkansulfonats oder einer Mischung aus einem solchen Salz mit Petroleumsulfonaten in Form ihrer Alkalisalze mit einem Molekulargewicht von 400 bis 600 im Verhältnis 1:3 bis 3:1, vorzugsweise im Verhältnis 1:1, enthalten.

EP 0 015 491 A1

Technische Flüssigkeiten zur Metallbearbeitung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue technische Flüssigkeiten zur Metallbearbeitung.

Zur Metallbearbeitung im großtechnischen Maßstab benötigt
5 man bestimmte Flüssigkeiten, die z.B. zur Kühlung des Werkzeuges und des bearbeiteten Werkstückes dienen und einen guten Korrosionsschutz gewährleisten. Im allgemeinen verwendet man als Flüssigkeiten zur Metallbearbeitung Öl-in-Wasser-Emulsionen. Wichtig ist hierbei, daß das Öl leicht
10 emulgierbar ist und daß die gebildete Emulsion stabil ist und gute Korrosionsschutz- und Schmierwirkung besitzt. Solche Emulsionen enthalten neben Wasser und einem Mineralöl einen Emulgator und Zusätze, die unter anderem gleichzeitig die Schmierwirkung und Korrosionsschutzeigenschaften
15 verbessern. Als Emulgatoren und Rostschutzmittel verwendet man häufig in solchen Formulierungen Petroleumsulfonate mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 600, die jedoch eine hohe Viskosität besitzen und stark schäumen, was nicht erwünscht ist.

20 Es wurde nun gefunden, daß man auf einfache Art und Weise Emulsionen ohne die oben genannte Neigung zur Schaumbildung erhalten kann, wenn man diese Petroleumsulfonate ganz oder teilweise durch sek. Alkansulfonate ersetzt, wobei die zu
25 erzielenden übrigen gewünschten Eigenschaften, so insbesondere Stabilität, Spaltbarkeit und die antikorrosiven Eigenschaften einerseits vom Verhältnis Petroleumsulfonate:Alkansulfonate und andererseits vom Gehalt der Emulsion an Alkansulfonaten oder an einem Gemisch aus diesen Salzen
30 mit Petroleumsulfonaten abhängen. Überraschend und unerwarteterweise hat man nämlich eine synergistische Wirkung zwischen den Petroleumsulfonaten und den basischen Alkansulfonaten festgestellt, wodurch die Herstellung der Emul-

sion erleichtert wird und wodurch es möglich ist in einem breiten Bereich die Schaumbildung zu unterdrücken und eine antikorrosive Wirkung zu gewährleisten.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft daher wässrige Emulsionen vom Öl-in-Wasser-Typ zur Metallbearbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein sek. Alkansulfonat oder ein Gemisch eines solchen Salzes mit Petroleumsulfonaten in Form des Alkalisalzes mit einem Molekulargewicht von 400
10 bis 600 im Verhältnis 1:3 bis 3:1, vorzugsweise im Verhältnis 1:1, enthalten.

Die Menge des sek. Alkansulfonats oder des Gemisches aus diesem Salz mit den Petroleumsulfonaten in der Emulsion
15 beträgt vorzugsweise zwischen 0,10 und 2 Teilen auf 100 Teile der Emulsion bezogen.

- Als Alkansulfonsäuren finden beispielsweise gemäß den von C.Bluestein und B.R.Bluestein beschriebenen Verfahren
20 (Siehe Surfactant Science Series - Band 7 - Anionic Surfactants - Teil II, Seiten 331-34 - Marcel Dekker Verlag, New York, 1976) erhältliche Mischungen aus der Sulfonierung von (C₁₀-C₁₈)-Paraffinen durch Schwefelsäureanhydrid in Gegenwart von Sauerstoff unter UV-Bestrahlung Verwendung. Als
25 Beispiele hierfür seien insbesondere (C₁₀-C₁₈)-Alkansulfonsäuren mit einer Sulfogruppe am zweiten Kohlenstoffatom erwähnt. Die Salze, hier insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze kann man nach bekannten Methoden durch Neutralisierung dieser Säuren mit Natronlauge bzw. Kalilauge
30 erhalten.

Als Petroleumsulfonate verwendet man vorzugsweise in Öl lösliche Natriumalkylarylsulfonate mit einer oder mehreren Alkylketten, wie beispielsweise das Natriumsalz der Polypropylenbenzolsulfonsäure. Diese Petroleumsulfonate entstehen unter anderem als Nebenprodukte bei der Hydrierung von Erdölen.
35

Neben der (den beiden) oben genannten Komponente(n) enthalten die erfindungsgemäßen Emulsionen natürlich Wasser, ein Mineralöl und die für solche Emulsionen üblichen Bestandteile wie beispielsweise Seifen, Fettsäurealkanolamide,
5 Alkyl- oder Arylsulfamidocarbonsäuresalze nicht-ionische Tenside, Natriumnitrit, Triäthanolaminborat oder Phosphorsäurederivate.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Konzentrate
10 zur Herstellung obiger Emulsionen mit einem Gehalt von 1 bis 10 %, vorzugsweise 3 bis 6 %, an diesen Konzentraten.

Solche Konzentrate enthalten 3 bis 20 % sek. Alkansulfonate oder einer Mischung aus einem solchen Salz mit Petroleum-
15 sulfonaten in Form von Natriumsalzen, ein Mineralöl oder ein Spindelöl mit oder ohne die für Emulsionen üblichen Zusätze.

Die obigen Konzentrate enthalten vorzugsweise
20 3 bis 20 % eines Kaliumalkansulfonats oder eines Gemisches aus diesem Salz mit Petroleumssulfonaten in Form von Natriumsalzen, im Verhältnis
1:3 bis 3:1, vorzugsweise 1:1;
30 bis 80 % Mineralöl oder Spindelöl;
25 1 bis 10 % organische Carbonsäure wie Naphthensäure oder Ölsäure;
1 bis 10 % nicht-ionische Tenside wie beispielsweise ox-
äthylierte Nonylphenole, Alkohole oder Fettsäuren;
30 3 bis 25 % Fettsäurealkanolamide;
3 bis 25 % Alkyl- oder Arylsulfamidocarbonsäuresalze und,
falls erforderlich,
1 bis 30 % Chlorparaffine.

35 Die Haupteigenschaften der entweder alleine oder im Gemisch eingesetzten erfindungsgemäßen Verbindungen sowie der diese enthaltenden Emulsionen und Konzentrate werden aus den

nachfolgenden Tabellen I bis III ersichtlich, die die vorliegende Erfindung veranschaulichen.

5 In den Tabellen I und II sind die Werte verschiedener physikalischer Eigenschaften der Konzentrate und der aus diesen Konzentraten hergestellten Emulsionen, wie beispielsweise Aussehen der Konzentrate, sowie Aussehen, Spaltbarkeit, Stabilität, pH-Wert, antikorrosive Eigenschaften (Filterpapiertest) und Schaumvermögen der Emulsionen,
10 entsprechend der gewichtsmäßigen Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Konzentrate, aufgeführt.

Aus diesen Tabellen wird ersichtlich, daß diese Eigenschaften abhängig sind von der Konzentration der Emulsionen,
15 davon, ob die Emulsion einen oder zwei Komponenten enthalten und schließlich vom Verhältnis der beiden Komponenten in der Emulsion.

Aus der Tabelle III wird der synergistische Effekt auf die
20 Viskosität der Emulsionen nach Kombination der erfindungsgemäßen Alkansulfonate mit dem Petroleumsulfonat ersichtlich.

Bezüglich der in den Tabellen I und II als physikalische
25 Eigenschaft der Emulsion aufgeführten Spaltbarkeit wäre anzumerken, daß es sich dabei um ein Kriterium für die Dispergierbarkeit der Ölphase unter einfachem manueller Rühren handelt. Diese Eigenschaft wird ebenso wie die Stabilität (in Stunden) visuell beurteilt.

30 Der pH-Wert der 3 %igen Emulsionen wird mit Hilfe einer Glaselektrode bestimmt.

Die antikorrosiven Eigenschaften werden in 20° warmen
35 Wassers normaler Härte gemäß DIN 51 360-1 (Filterpapiertest) bestimmt, wobei der Korrosionsgrad durch die folgenden Ziffern ausgedrückt wird:

Korrosionsgrad.

- 0 = keine Korrosion
- 1 = Spuren einer Korrosion
- 5 2 = leichte Korrosion
- 3 = beachtliche Korrosion
- 4 = starke Korrosion

10 Diese Bestimmungen wurden an 2- und 3 %igen Emulsionen durchgeführt.

Das Schaumvermögen wird bei $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ gemäß der Citroen-norm LC 1425 folgendermaßen bestimmt: Man läßt 1 Liter einer 3 %igen wässrigen Emulsion 5 Stunden mittels einer
15 Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 250 l/Std. zirkulieren. Dann läßt man die Emulsion durch eine Düse mit einem inneren Durchmesser von 5 mm aus 75 mm Höhe in ein Reagenzglas von 2 Litern Inhalt mit einem Durchmesser von 80 mm fließen und führt sie durch einen Stutzen unten am Reagenzglas
20 wieder zurück. Nachdem man die Pumpe abgestellt hat, mißt man nach 5 Stunden das Volumen der Flüssigkeit im Reagenzglas (wobei 1000 angibt, daß keine Schaumbildung stattfindet). Das Schaumvermögen wird in cm^3 angegeben.

Tabelle I

Bestandteile der Konzentrate	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zusammensetzung in Gew.-%										
sek. Kaliumalkansulfonate	5	:	:	:	3,75	2,5	1,25	3,75	2,5	1,25
Natriumpetroleumsulfonate	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
mittleres Molekulargewicht	520:	5	:	:	1,25	2,5	3,75	:	:	:
"	440:	:	5	:	:	:	:	:	:	:
"	560:	:	:	5	:	:	:	1,25	2,5	3,75
Tallölfettsäurediäthanolamid	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Natriumtriäthanolamin-Alkyl-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
sulfonamidocarbonsäuresalz	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Fettalkohol mit 3 Mol EO	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Ölsäure	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Butylenglykol	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Mineralöl	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Aussehen der Konzentrate	trüb	klar	klar	klar	leicht	klar	klar	klar	klar	klar
	:	:	:	:	trüb	:	:	:	:	:
Aussehen der 3 %igen Emulsion	fett	weiß	weiß	weiß	fett	bläu-	mil-	mil-	bläu-	weiß
	:	:	:	:	:	lich	lich	chig	lich	:
Spaltbarkeit der Emulsion	gut	schlecht	schwie-	schwie-	gut	gut	gut	schlecht	gut	gut
	:	:	rig	rig	:	:	:	:	:	:
Stabilität der Emulsion	24 h	72 h	72 h	72 h	48 h	72 h	72 h	72 h	72 h	72 h
pH-Wert der 3 %igen Emulsion	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
Papierfiltertests	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
-2 %ige Emulsion	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2
-3 %ige Emulsion	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Schäumungstest,	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
-3 %ige Emulsion	0	50	150	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle II

Bestandteile der Konzentrate	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zusammensetzung in Gew.-%										
sek. Kaliumalkansulfonate	: 11,25	:	:	:	: 8,45	: 5,625	: 2,8	: 8,45	: 5,625	: 2,8
Natriumpetroleumsulfonate	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
mittleres Molekulargewicht	520:	: 11,25	:	:	: 2,8	: 5,625	: 8,45	:	:	:
"	440:	:	: 11,25	:	:	:	:	:	:	:
"	560:	:	:	: 11,25	:	:	:	: 2,8	: 5,625	: 8,45
Tallölfettsäurediäthanolamid	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75
Natriumtriäthanolamin-Alkyl-	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5
sulfonamidocarbonsäuresalz	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Nonylphenol mit 6 Mol EO	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5	: 2,5
Napththensäuren	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75	: 3,75
wässr. 50 %ige Pottasche	: 1,25	: 1,25	: 1,25	: 1,25	: 1,25	: 1,25	: 1,25	: 1,25	: 1,25	: 1,25
56 %ige Chlorparaffine	: 25	: 25	: 25	: 25	: 25	: 25	: 25	: 25	: 25	: 25
Spindelöl	: 50	: 50	: 50	: 50	: 50	: 50	: 50	: 50	: 50	: 50
	: 100	: 100	: 100	: 100	: 100	: 100	: 100	: 100	: 100	: 100
Aussehen der Konzentrate	: trüb	: klar	: klar	: klar	: trüb	: leicht:	: klar	: klar	: klar	: klar
	:	:	:	:	:	: trüb	:	:	:	:
Aussehen der 3 %igen Emulsion	: fett	: mil- chig	: mil- chig	: weiß	: mil- chig	: weiß	: bläu- lich	: weiß	: bläu- lich	: mil- chig
Spaltbarkeit der Emulsion	: gut	: schlecht	: sehr schlecht	: gut	: gut	: gut	: gut	: gut	: gut	: gut
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
Stabilität der Emulsion	: 24 h	: 72 h	: 72 h	: 72 h	: 48 h	: 72 h	: 72 h	: 48 h	: 72 h	: 72 h
pH-Wert der 3 %igen Emulsion	: 8,6	: 8,7	: 8,7	: 8,7	: 8,7	: 8,7	: 8,6	: 8,6	: 8,6	: 8,6
Papierfiltertests	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
-2 %ige Emulsion	: 3	: 2	: 2	: 2	: 2	: 2	: 2	: 2	: 2	: 2
-3 %ige Emulsion	: 1	: 1	: 1	: 1	: 1	: 1	: 1	: 1	: 1	: 1

Tabelle III

Bestandteile	Zusammensetzung in Gew.-%									
Kaliumalkansulfonate	100 %									
Natriumpetroleumsulfonate										
mittleres Molekulargewicht 520		100 %	25 %	50 %	75 %	50 %	25 %	75 %	50 %	25 %
mittleres Molekulargewicht 560			100 %				25 %	50 %	75 %	
Viskosität (mPas)	36 000	50 000	5 600	1 000	1 300	10 800	3 400	2 800	2 200	

Die Viskositätswerte in obiger Tabelle III sind in Millipascal-Sekunden (mPas) angegeben. Sie wurden bei 50°C mit Hilfe eines Brookfield Viskosimeters, Typ RVT mit einem Rotor Nr. 5 und einer Geschwindigkeit von 10 Umdrehungen pro Minute bestimmt. Die erhaltenen Werte zeigen einen klaren Viskositätsabfall beim Einsatz von Mischungen und insbesondere von 50/50 Mischungen.

Patentansprüche:

1. Wässrige Emulsionen vom Öl-in-Wasser-Typ zur Metallbe-
arbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens
0,1 bis 2 Teile, bezogen auf 100 Teile der Emulsion,
eines sek. C₁₀-C₁₈ Alkansulfonats oder einer Mischung
5 aus einem solchen Salz mit Petroleumsulfonaten in Form
ihrer Alkalisalze mit einem Molekulargewicht von 400
bis 600 im Verhältnis 1:3 bis 3:1, vorzugsweise im
Verhältnis 1:1, enthalten.
- 10 2. Wässrige Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie als Alkansulfonate deren Kalium- oder
Natriumsalze enthalten.
- 15 3. Wässrige Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie als Petroleumsulfonate in Öl lösliche
Natriumalkylarylsulfonate mit einer oder mehreren Al-
kylketten enthalten.
- 20 4. Wässrige Emulsionen nach Anspruch 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie als Petroleumsulfonate das Natrium-
polypropylbenzolsulfonat enthalten.
- 25 5. Wässrige Emulsionen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß sie Wasser, ein Mineralöl und die
für solche Emulsionen üblichen Bestandteile wie Seifen,
Fettsäurealkanolamide, Alkylsulfamidocarbonsäuresalze,
nicht-ionische Tenside, Natriumnitrit, Triäthanolamin-
borat und Phosphorsäurederivate enthalten.
- 30 6. Konzentrate zur Herstellung der Emulsionen nach Ansprü-
chen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 bis 15
% der obigen Salze, ein Mineralöl oder ein Spindelöl
mit oder ohne der für die Herstellung dieser Emulsionen
üblichen Zusätze enthalten.

7. Konzentrate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß sie
3 bis 30 % eines Kaliumalkansulfonats oder einer Mi-
schung aus einem solchen Salz mit Petroleum-
sulfonaten in Form des Natriumsalzes im
Verhältnis 1:3 bis 3:1, vorzugsweise 1:1,
30 bis 80 % eines Mineral- oder Spindelöls,
1 bis 10 % organische Carbonsäuren
1 bis 10 % nicht-ionische Tenside
3 bis 25 % Fettsäurealkanolamide,
3 bis 25 % Alkyl- oder Arylsulfamidocarbonsäuresalze
und, und falls erforderlich
1 bis 30 % Chlorparaffine,
enthalten.
8. Emulsionen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie 1 bis 10 %, vorzugsweise 3 bis 6 %, eines Konzentrats nach Ansprüchen 6 oder 7 enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0015491
Nummer der Anmeldung

EP 80 10 0961

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 8)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 1 525 482</u> (MOBIL OIL)		C 10 M 1/06
A	<u>US - A - 3 367 866</u> (G.R. COOK et al.)		
A	<u>US - A - 2 716 634</u> (J.F. BLACK)		
A	<u>FR - A - 2 130 714</u> (MOBIL OIL)		
A	<u>US - A - 4 140 642</u> (J.P. KISTLER)		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 8)
			C 10 M 1/08 B 01 F 17/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenor.	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	10-06-1980	ROTSAERT	