



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 067 169 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
10.01.2001 Patentblatt 2001/02

(51) Int. Cl.⁷: **C10M 173/00**, C10M 151/02
// (C10M173/00, 151:02)

(21) Anmeldenummer: **00113202.6**

(22) Anmeldetag: **21.06.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI
(30) Priorität: **06.07.1999 DE 19931219**

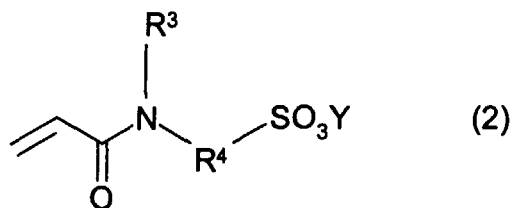
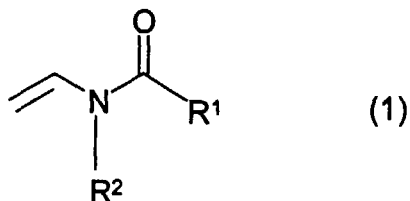
(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Kupfer, Rainer, Dr.**
65795 Hattersheim (DE)
• **Heier, Karl Heinz, Dr.**
60598 Frankfurt/Main (DE)

(54) **Verwendung von Polymeren als Anti-Nebel-Additiv in wasserbasierenden
Kühlschmierstoffen**

(57) Verwendung von Copolymeren, welche Struktureinheiten enthalten, die sich aus den Verbindungen der Formeln 1 und 2 ableiten

in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% zur Verhinderung der Nebelbildung in wasserbasierenden Kühlschmierstoffen.



worin

R¹ und R² H, C₁-C₄-Alkyl oder unter Einschluß der N-CO-Gruppe einen Ring von 5, 6, 7 oder 8 Ringatomen bilden, der neben der N-CO-Gruppe weitere Heteroatome umfassen kann,
R³ H oder C₁-C₄-Alkyl,
R⁴ einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₆-Alkylrest und
Y ein Alkalimetall oder Ammonium bedeuten,

EP 1 067 169 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren, welche Struktureinheiten von N-Vinylacrylverbindungen und von Acrylamidosulfonsäuren enthalten, zur Unterdrückung der Nebelbildung von wasserbasierenden Kühlschmierstoffen.

[0002] Bei der Metallbearbeitung werden zur Verminderung der Abnutzung von Werkzeugen im allgemeinen Kühlschmiermittel eingesetzt. Diese können bei den beispielsweise beim Schneiden oder Schleifen von Metallen auftretenden hohen Geschwindigkeiten von Werkzeug oder Werkstück in die Umgebung verwirbelt werden, wodurch eine unerwünschte Nebelbildung eintritt. Der Stand der Technik kennt verschiedene Ansätze, diese Nebelbildung zu vermindern (antimisting).

[0003] EP-A-0 811 677 offenbart wasserbasierende Metallbearbeitungsflüssigkeiten, die antimisting-wirksame Copolymere enthalten. Diese Copolymere bestehen einerseits aus Struktureinheiten, die entweder von Acrylamidosulfonsäuren oder von sulfoniertem Styrol abgeleitet sind, andererseits aus Struktureinheiten aus Acrylamiden oder Acrylestern.

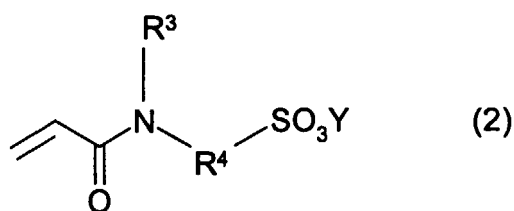
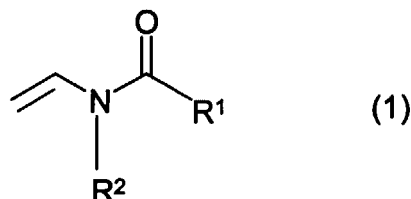
[0004] EP-B-0 642 571 offenbart die Verwendung von Polymeren mit einem Molekulargewicht über 1.000.000 Einheiten als antimisting-Additiv, wobei die Polymeren aus der Gruppe der Polyalkylenoxide, Polyacrylamide, Polymethacrylamide oder Acrylamid/Methacrylamid/ungesättigte Carbonsäure-Copolymere ausgewählt sind.

[0005] GB-A-22 52 103 offenbart Polymere als antimisting-Additiv, die aus Struktureinheiten aufgebaut sind, welche sich von wasserlöslichen Acrylamiden, Acrylsäure und wasserunlöslichen Acrylamiden ableiten.

[0006] Additive zur Verminderung der Nebelbildung in der Metallbearbeitung stellen schon aus Gründen des Gesundheitsschutzes, der mit solchen Arbeiten betrauten Personen, ein wichtiges Hilfsmittel dar. Solche Additive sind daher Gegenstand intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Additive mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.

[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, daß Polymere auf Basis von N-Vinylacrylverbindungen und Acrylamidosulfonsäuren sehr wirksame Nebelverhinderer sind.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Copolymeren, welche Struktureinheiten enthalten, die sich aus den Verbindungen der Formeln 1 und 2 ableiten



worin

R^1 und R^2 H, C_1 - C_4 -Alkyl oder unter Einschluß der N-CO-Gruppe einen Ring von 5, 6, 7 oder 8 Ringatomen bilden, der neben der N-CO-Gruppe weitere Heteroatome umfassen kann,

R^3 H oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R^4 einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - C_6 -Alkylrest und

Y ein Alkalimetall oder Ammonium bedeuten,

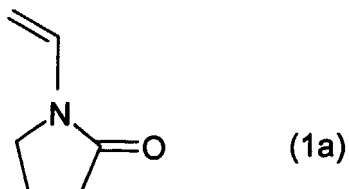
in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% zur Verhinderung der Nebelbildung in wasserbasierenden Kühlschmierstoffen.

[0009] Das so definierte Copolymer wird im folgenden auch als antimisting-Additiv bezeichnet. Der Begriff "abge-

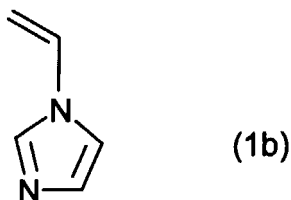
leitet aus" bedeutet hier, daß die angegebenen olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Verlust wenigstens einer C-C-Doppelbindung abreagieren und das Copolymer somit entsprechende Struktureinheiten enthält.

[0010] Die Erfindung betrifft ferner wasserbasierende Kühlschmierstoffe, die diese antimisting-Additive enthalten.

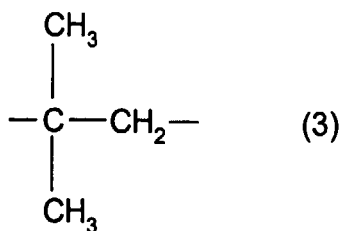
[0011] In Formel (1) bedeuten R^1 und R^2 H oder C_1 - C_4 -Alkyl. Weiterhin können R^1 und R^2 unter Einschluß der -N-CO-Gruppe einen Ring mit 5, 6, 7 oder 8 Ringatomen bilden. Bevorzugt sind Ringe mit 5, 6 oder 7 Ringatomen. R^1 und R^2 können Heteroatome umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen sie nur Kohlenstoffatome. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht Formel 1 für eine Struktureinheit der Formel 1a.



[0012] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Formel 1 für N-Vinylcaprolactam. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um eine Struktureinheit der Formel 1b.



[0013] R^3 steht vorzugsweise für Wasserstoff. R^4 steht in einer bevorzugten Ausführungsform für einen Alkylrest der Formel 3.



[0014] Die Struktureinheit der Formel 2 wird vorzugsweise durch die Copolymerisation von Acrylamidopropenylsulfonsäure (AMPS) dargestellt.

[0015] Bevorzugte Molekulargewichte (Zahlenmittel) der Copolymeren liegen zwischen 100.000 und 2.000.000, insbesondere 250.000 bis 1.000.000 Einheiten.

[0016] Als Indikator für das Molekulargewicht dienen die relative Viskosität bzw. der k-Wert. Zur Bestimmung des k-Werts wird das Copolymer in einer bestimmten Konzentration (meist 0,5 %) gelöst und mittels Ubbelohde-Kapillarviskosimeter die Ausflußzeit bei 25°C ermittelt. Dieser Wert ergibt die absolute Viskosität der Lösung (η_c). Die absolute Viskosität des Lösemittels ist η_o . Das Verhältnis beider absoluten Viskositäten ergibt die relative Viskosität

$$z = \frac{\eta_c}{\eta_o}$$

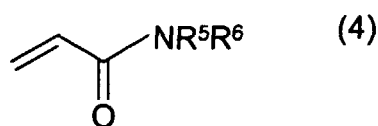
[0017] Aus der relativen Viskosität und der Funktion der Konzentration kann der k-Wert mittels folgender Gleichung ermittelt werden:

$$\text{Lg } z = \left(\frac{75 \cdot k^2}{1 + 1.5kc} + k \right) c$$

[0018] Die molaren Mengen der Struktureinheiten der Formeln 1 und 2 ergänzen sich in einer bevorzugten Ausführungsform zu 100 Gew.-%.

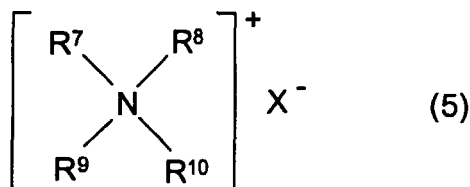
[0019] Das Copolymer enthält in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von 2 bis 50 Gew.-% der von Formel 1 abgeleiteten Struktureinheiten. Weiterhin enthält das Copolymer vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% Struktureinheiten der Formel 2, insbesondere von 20 bis 35 Gew.-% Struktureinheiten der Formel 1 und 65 bis 80 Gew.-% der Struktureinheiten der Formel 2.

[0020] Das Copolymer kann jedoch in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weitere Comonomere enthalten. In einer solchen weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer Struktureinheiten, die von Verbindungen der Formel 4 abgeleitet sind,



[0021] R^5 und R^6 bedeuten unabhängig voneinander H oder C_1 - C_4 -Alkyl. Der Anteil von Struktureinheiten der Formel (4) am Copolymeren liegt bei bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bei 5 bis 15 Gew.-%.

[0022] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymer bis zu 60 Gew.-% Struktureinheiten, die aus Verbindungen der Formel 5 abgeleitet sind



worin

R^7 und R^8 unabhängig voneinander einen endständig ungesättigten Alkenylrest mit 3 bis 5 C-Atomen,

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl und

X ein Anion bedeuten.

R^7 und R^8 bedeuten vorzugsweise beide einen Allylrest.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer 5 - 20 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von der Acrylsäure ableiten.

[0024] Mögliche Anionen X sind solche, die die Polymerisation nicht störend beeinflussen. Beispiele von Anionen sind Halogenide, Sulfate, Nitrate, Carbonate, Phosphate.

[0025] Die erfindungsgemäßen Copolymere sind durch Copolymerisation von Verbindungen der Formeln (1) und (2) und gegebenenfalls (4) und/oder (5) herstellbar. Das Verfahren zur Herstellung der Copolymeren ist im Stand der Technik beschrieben und wird im folgenden dargelegt.

[0026] Die Copolymere können nach den Verfahren der Lösungspolymerisation, Substanzpolymerisation, Emulsionspolymerisation, inversen Emulsionspolymerisation, Fällungspolymerisation oder Gelpolymerisation hergestellt werden. Vorzugsweise wird die Polymerisation als Lösungspolymerisation in Wasser oder als Fällungspolymerisation ausgeführt.

[0027] Bei der Durchführung der Copolymerisation in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel

arbeitet man im allgemeinen unter den Bedingungen der Fällungspolymerisation. Hierbei fällt das Polymerisat direkt in fester Form an und kann durch Abdestillieren des Lösungsmittels oder Absaugen und Trocknen isoliert werden.

[0028] Als wassermischbare organische Lösungsmittel, die zur Durchführung dieses Herstellungsverfahrens geeignet sind, kommen insbesondere wasserlösliche Alkanole, nämlich solche mit 1 bis 4 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-, sec- und iso-Butanol, vorzugsweise aber tert.-Butanol, in Betracht.

[0029] Der Wassergehalt der hierbei als Lösungsmittel eingesetzten niederen Alkanole sollte 6 Gew.-% nicht überschreiten, da sonst Klumpenbildung bei der Polymerisation auftreten kann. Vorzugsweise wird bei einem Wassergehalt von 0 bis 3 Gew.-% gearbeitet.

[0030] Die Menge des einzusetzenden Lösungsmittels richtet sich bis zu einem gewissen Grad nach der Art der eingesetzten Comonomeren. In der Regel werden pro 100 g Gesamtmonomere 200 bis 1.000 g des Lösungsmittels eingesetzt.

[0031] Bei der Durchführung der Polymerisation in umgekehrter Emulsion wird die wäßrige Monomerenlösung in bekannter Weise in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel wie Cyclohexan, Toluol, Xylol, Heptan oder hochsiedenden Benzinfraktionen unter Zusatz von 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, bekannter Emulgatoren vom W/O-Typ emulgiert und mit üblichen radikalbildenden Initiatoren polymerisiert.

[0032] Das Prinzip der inversen Emulsionspolymerisation ist aus US-3,284,393 bekannt. Bei diesem Verfahren werden wasserlösliche Monomere oder Mischungen davon in der Wärme zu hochmolekularen Copolymerisaten polymerisiert, indem man zunächst die Monomere oder wäßrige Lösungen davon, unter Zusatz von Wasser-in-Öl-Emulgatoren in einem mit Wasser nicht mischbaren, die zusammenhängende Phase bildenden organischen Lösungsmittel emulgiert und diese Emulsion in Gegenwart von radikalischen Initiatoren erwärmt. Die einzusetzenden Comonomere können als solche in dem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel emulgiert werden, oder sie können in Form einer wäßrigen Lösung, die zwischen 100 und 5 Gew.-% Comonomere und 0 bis 95 Gew.-% Wasser enthält, eingesetzt werden, wobei die Zusammensetzung der wäßrigen Lösung eine Frage der Löslichkeit der Comonomere in Wasser und der vorgesehenen Polymerisationstemperatur ist. Das Verhältnis zwischen Wasser und der Monomerenphase ist in weiten Grenzen variabel und liegt in der Regel bei 70:30 bis 30:70.

[0033] Um die Monomeren in dem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel zu einer Wasser-in-Öl-Emulsion zu emulgieren, werden den Gemischen 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Ölphase, eines Wasser-in-Öl-Emulgators zugesetzt. Vorzugsweise werden solche Emulgatoren verwendet, die einen relativ niedrigen HLB-Wert aufweisen. Der HLB-Wert ist ein Maß der Hydrophobie und Hydrophilie von Tensiden und Emulgatoren (Griffin, J. Soc. Cosmetic Chemists 1, (1950), 311). Substanzen mit niedrigem HLB-Wert, etwa unter 10, sind im allgemeinen gute Wasser-in-Öl-Emulgatoren.

[0034] Als Ölphase kann im Prinzip jede inerte wasserunlösliche Flüssigkeit, d.h. jedes hydrophobe organische Lösungsmittel, eingesetzt werden. Im allgemeinen verwendet man hier Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt im Bereich von 120 bis 350 °C liegt. Diese Kohlenwasserstoffe können gesättigte, lineare oder verzweigte Paraffin-Kohlenwasserstoffe sein, wie sie in Erdölfraktionen vorwiegend vorliegen, wobei diese auch die üblichen Anteile von Naphthenkohlenwasserstoffen enthalten können. Es können aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol oder Xylol sowie die Gemische der oben genannten Kohlenwasserstoffe als Ölphase eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man ein Gemisch aus gesättigten Normal- und Iso-Paraffinkohlenwasserstoffen, das bis zu 20 Gew.-% Naphthene enthält. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens findet sich beispielsweise in DE-A-1 089 173 und in US-3,284,393 und 3,624,019.

[0035] Copolymerisate mit Molekulargewichten von über 1.000.000 werden erhalten, wenn man die Polymerisation in wäßriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation durchführt. Dabei werden 15 - 60 gew.-%ige Lösungen der Comonomere mit bekannten geeigneten Katalysatoren ohne mechanische Durchmischung unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effekts (Bios Final Rep. 363,22; Macromol. Chem. 1, 169/1947) polymerisiert.

[0036] Die auf diesem Wege hergestellten, in Form wäßriger Gallerten vorliegenden Copolymerisate können nach mechanischer Zerkleinerung mit geeigneten Apparaten direkt in Wasser gelöst werden und zum Einsatz gelangen. Sie können aber auch nach Entfernung des Wassers durch bekannte Trocknungsprozesse in fester Form erhalten und erst bei ihrer Verwendung wieder in Wasser aufgelöst werden.

[0037] Die Polymerisationsreaktionen werden im Temperaturbereich zwischen -60 und 200°C, bevorzugt zwischen 10 und 120°C, durchgeführt, wobei sowohl unter Normaldruck als auch unter erhöhtem Druck gearbeitet werden kann. In der Regel wird die Polymerisation in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff ausgeführt.

[0038] Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische oder korpuskulare Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z. B. organische Peroxide wie Benzoylperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril oder 2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid sowie anorganische Peroxideverbindungen wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 ggf. in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfid und Eisen-II-Sulfat oder Redoxsysteme, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfinsäure wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren, wie z. B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und

Amino-Verbindungen, wie sich in DE-C-13 01 566 beschrieben sind, enthalten. Pro 100 g Gesamtmonomere werden in der Regel 0,03 bis 2 g des Polymerisationsinitiators eingesetzt.

[0039] Den Polymerisationsansätzen werden gegebenenfalls kleine Mengen von sogenannten Moderatoren zugesetzt, die den Verlauf der Reaktion dadurch harmonisieren, daß sie das Reaktionsgeschwindigkeits-Zeitdiagramm abflachen. Sie führen damit zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Reaktion und ermöglichen damit, einheitliche Produkte mit enger Molmassenverteilung und hoher Kettenlänge herzustellen. Beispiele für geeignete Moderatoren dieses Typs sind Nitrilo-tris-propionylamid oder Monoalkylamine, Dialkylamine oder Trialkylamine, wie z. B. Dibutylamin. Auch bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate können solche Moderatoren mit Vorteil verwendet werden. Weiterhin können den Polymerisationsansätzen sogenannte Regulatoren zugesetzt werden, die das Molekulargewicht der hergestellten Polymerisate durch einen gezielten Kettenabbruch einstellen. Brauchbare bekannte Regulatoren sind z. B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol und Amylalkohole, Alkylmercaptane wie z. B. Dodecylmercaptan und tert. Dodecylmercaptan, Isooctylthioglycolat und einige Halogenverbindungen wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid.

[0040] Die Copolymere werden wasserbasierenden Kühlschmiermitteln in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das fertig formulierte Kühlschmiermittel, zugesetzt.

[0041] Die Zusammensetzung der wasserbasierenden Kühlschmierstoffe kann sehr unterschiedlich sein. So enthalten solche Kühlschmierstoffe häufig natürliche paraffinische, naphthenische oder paraffinisch-naphthenische Mineralöle neben weiteren Zusätzen. Ferner können solche Kühlschmierstoffe aus Esterölen, Fettöl-Derivaten, synthetischen Kohlenwasserstoffen, Poly- α -Olefinen wie z.B. Polyisobutenen oder Polybutenen, Polypropylenglykol, Trimethylolpropanester, Neopentylglykolester, Pentaerythritester, Di-(2-ethylhexyl)sebacat, Di-(2-ethylhexyl)adipat, Dibutylphthalat und/oder Estern von Phosphor enthaltenden Säuren bestehen.

[0042] Eine weitere Ausführungsform von Kühlschmierstoffen sind wäßrige Lösungen von anorganischen Salzen wie Phosphaten, Boraten, Carbonaten und organischen Rostschutzmitteln wie Aminen, Alkanolaminen und substituierten Alkanolaminen, sowie ihren Umsetzungsprodukten mit anorganischen und organischen Säuren. Solche Säuren umfassen beispielsweise natürliche oder synthetische Carbonsäuren wie Caprylsäure, Ethylhexansäure, Caprinsäure, 2,2,4-Trimethylhexansäure, Benzoesäure, substituierte Benzoesäuren, Dicarbonsäuren mit 6 - 22 C-Atomen, Phosphorsäureester, Bicarbonsäurehalbester oder Dicarbonsäurehalbamide, Zitronensäure, Gluconsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren, Borsäure. Weiterhin enthalten Kühlschmierstoffe häufig wasserlösliche Schmierstoffe wie Glykole und Polyglykole sowie Ether oder Ester von Polyglykolen und weitere Zusätze zur Einstellung der erwünschten Eigenschaften.

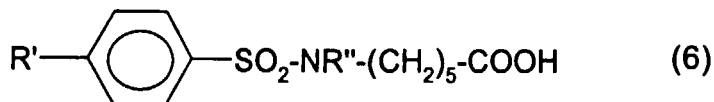
[0043] Wasserbasierende Kühlschmiermittel sind in der deutschen Norm DIN 51385 beschrieben. Auf diese Norm wird hiermit bezug genommen.

[0044] Zu diesen Grundmaterialien, die den überwiegenden Anteil der Kühlschmiermittel ausmachen, können weitere funktionelle Zusatzstoffe kommen, wie beispielsweise Zusätze zur Verbesserung der Schmierfähigkeit, Antiverschleißmittel, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, anionische oder nichtionische Emulgatoren, Lösungsvermittler, Antischaummittel, Biozide und/oder Tenside.

[0045] Zur Herstellung eines verwendungsfähigen wasserbasierenden Kühlschmiermittels werden die genannten Grundstoffe, die hier definierten Copolymere und ggf. funktionelle Zusatzstoffe mit Wasser vermischt.

[0046] In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Kühlschmiermittel folgende Bestandteile:

1. 0,1 - 2 Gew.-% einer Verbindung der Formel (6)

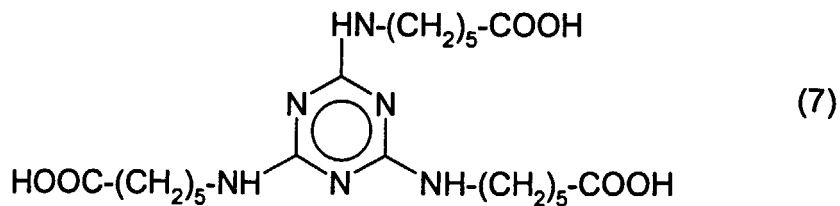


mit R', R'' = H oder CH₃

neutralisiert mit einem kurzkettigen Alkanolamin wie beispielsweise Triethanolamin, 0,01 - 2 Gew.-% des erfindungsgemäßen Copolymeren sowie Wasser ad 100 Gew.-%;

oder

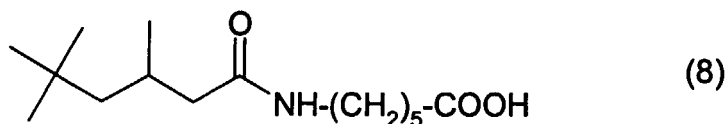
2. 0,1 bis 2 Gew.-% einer Verbindung der Formel (7)



neutralisiert mit einem kurzkettigen Alkanolamin, 0,01 bis 2 Gew.-% des erfindungsgemäßen Copolymeren und Wasser ad 100 Gew.-%;

oder

3. 0,1 bis 2 Gew.-% einer Verbindung der Formel (8)



neutralisiert mit einem kurzkettigen Alkanolamin, 0,01 bis 2 Gew.-% der erfindungsgemäßen Copolymere sowie Wasser ad 100 Gew.-%.

[0047] Zu den Zusammensetzungen 1., 2. und 3. kann noch ein Polyalkylenglykol in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% hinzukommen. Dabei handelt es sich um EO/PO-Block- oder Mischpolymerisat, welches Schmiereigenschaften aufweist.

Beispiele

[0048] Im folgenden wird die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Copolymere zur Verhinderung der Nebelbildung von wäßrigen Kühlschmiermitteln beispielhaft belegt.

[0049] Zur Bestimmung dieser Wirksamkeit wird eine eigens dafür konstruierte Vorrichtung verwendet. Die Vorrichtung umfaßt einen Behälter mit einer Höhe von 15 cm und einem Durchmesser von 9 cm. In diesen Behälter wird das zu prüfende Kühlschmiermittel eingefüllt. Von außen wird über eine Leitung, die in einer Fritte endet, ein Gasstrom (im allgemeinen Luft) in das Kühlschmiermittel eingeblasen. Die Stärke des Gasstroms wird mittels eines Durchflußmessers kontrolliert. Die Fritte, über die der Gasstrom in den Behälter eingeblasen wird, befindet sich ca. 1 cm über dem Behälterboden. 1 cm über der Fritte befindet sich ein Dispergator (Ultra Turrax T 25). Strömt Gas über die Fritte in das Kühlschmiermittel, so entsteht bei eingeschaltetem Dispergator über der Flüssigkeitsoberfläche ein Nebel von Kühlschmiermittel. Das Vorhandensein dieses Nebels wird durch 2 Halogenstrahler sichtbar gemacht, deren Lichtstrahlen so über der Flüssigkeitsoberfläche verlaufen, daß eine Beobachtung der durch den Nebel verursachten Streuung möglich ist.

[0050] Bei der Durchführung der Versuche wurde ein nicht additiviertes Kühlschmiermittel in den Behälter eingefüllt, und die Nebelbildung beobachtet. Sodann wurde das erfindungsgemäße Copolymer als 5 %ige wäßrige Lösung zugegeben, bis die Nebelbildung nicht mehr zu beobachten war. Der Verbrauch an Copolymeren bis zum Verschwinden der Nebelbildung ist der angegebene Meßwert.

[0051] Es werden Kühlschmierkonzentrate folgender Zusammensetzung verwendet (Angaben in Gew.-%).

EP 1 067 169 A1

Kühlschmierkonzentrat K1

[0052]

- 5 6 % Genapol® 0-050 (C₁₆/C₁₈-Fettalkoholpolyglykolether mit 5 EO)
 49,5 % Hostacor® 4154 (Alkenylbernsteinsäurederivat)
 3 % Tallölfettsäure
 37 % Shell Gravex® (Mineralöl)
 4 % VE-Wasser
 10 0,5 % Foam Ban® MS 455-3A (Polyglykol-Siloxan-Entschäumer)

Kühlschmierkonzentrat K2

[0053]

- 15 30 % Hostacor® IT (Verbindung der Formel (8) neutralisiert mit Triethanolamin)
 17 % Triethanolamin
 1 % Genapol® PF 10 (EO-PO-Blockpolymer)
 4 % Butyldiglykol
 20 48 % VE-Wasser

Kühlschmierkonzentrat K3

[0054]

- 25 45 % Hostacor® IT
 17 % Triethanolamin
 9 % Genapol® B (EO-PO-Blockpolymer)
 1 % Genapol® PN 30 (EO-PO-Blockpolymer)
 30 5 % Butyldiglykol
 23 % VE-Wasser

[0055] Die oben genannten Konzentrate werden 3 %ig in Wasser von 20° dH verwendet.

[0056] Zusammensetzung der Copolymere (Gew.-%)

35

40

45

50

Copolymer	k	VIMA	NVP	AMPS	VIFA	AA	AS	DADMAC
A1	190	20	-	65	-	15	-	-
A2		-	5	85	5	5	-	-
A3		20	-	80	-	-	-	-
A4		20	-	65	-	-	15	-
A5	162	20	-	65	-	-	-	15
A6	158	25	-	60	-	-	-	15
A7	169	5	-	65	-	-	-	30
A8	152	25	-	15	-	-	-	60

[0057] Die Bestimmung des k-Wertes erfolgte nach Fikentscher, Cellulosechemie, 13, (1932), 58.

[0058] Die erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle angegeben.

55

Tabelle 1

Wirksamkeit von Copolymeren, Angaben in Gew.-% Copolymer bezogen auf das Gewicht des Kühlschmier- mittels Wirksamkeit in			
Additiv	K1	K2	K3
A1	0,12	0,18	0,18
A2	0,16	0,16	0,17
A3	0,15	0,29	0,29
A4	-	0,28	0,29
A5	0,14	0,14	0,12
A6	0,13	0,13	0,11
A7	0,1	0,14	0,16
A8	0,11	0,12	0,16
V1	0,16 *	0,16	0,18
V1: Antimisting agent gemäß Example 6 aus EP-A-0 811 677			

* nach Zugabe der angeführten Menge setzt eine deutliche Reduzierung der Nebelbildung ein, jedoch nicht in dem Maße wie bei den anderen Messungen. Dies kann auch durch Zugabe weiterer Mengen nicht gesenkt werden.

Abkürzungen:

[0059]

VIMA N-Vinyl-N-methylacetamid
NVP N-Vinylpyrrolidon
VIFA N-Vinylformamid
AA Acrylamid
AS Acrylsäure, -salze
DADMAC Diallyldimethylammoniumchlorid

[0060] Die erfindungsgemäßen Copolymere erhöhen die Viskosität der mit ihnen additvierten Kühlschmierstoffe nicht oder nur unwesentlich. Sie haben keinen Einfluß auf deren Schaumneigung, Korrosionsschutzeigenschaften oder Schmierwirkung.

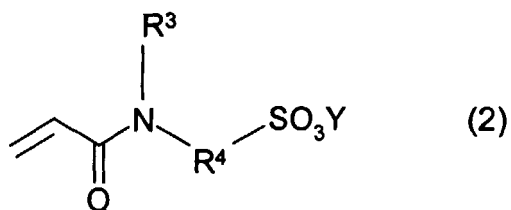
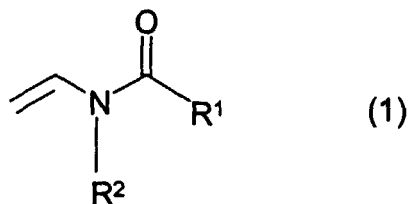
[0061] Die Scherstabilität der additvierten Kühlschmierstoffe wurde geprüft, indem diese im Ultraturax bei 10.000 rpm für ca. 10 min unter Kühlung geschert wurden. Nach der Scherung bleibt der Antimisting-Effekt voll erhalten, was zeigt, daß sich die Polymere unter Scherung nicht zersetzen.

[0062] Eine Filtrierung der Kühlschmierstoffe durch ein Seitz-Tiefenfilter K300 60 DMR (Porenweite 5 µm, Druckfilterpresse) hat auf deren Antimisting-Eigenschaften ebenfalls keinen Einfluß.

[0063] Die Additivierung von Kühlschmierstoffen mit den erfindungsgemäßen Copolymeren kann entweder beim Konzentrat oder beim fertig formulierten Kühlschmierstoff vorgenommen werden. Während der fertig formulierte Kühlschmierstoff immer auf Wasser basiert, kann das Konzentrat auch als ölbasierende Substanz vorliegen, in dem die Copolymere nicht löslich sind. Nur in diesem Fall müssen die erfindungsgemäßen Copolymere in den bereits wasser- verdünnten Kühlschmierstoff eingearbeitet werden.

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren, welche Struktureinheiten enthalten, die sich aus den Verbindungen der Formeln 1 und 2 ableiten

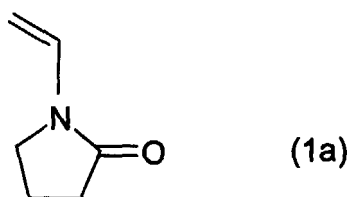


worin

R¹ und R² H, C₁-C₄-Alkyl oder unter Einschluß der N-CO-Gruppe einen Ring von 5, 6, 7 oder 8 Ringatomen bilden, der neben der N-CO-Gruppe weitere Heteroatome umfassen kann,
 R³ H oder C₁-C₄-Alkyl,
 R⁴ einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₆-Alkylrest und
 Y ein Alkalimetall oder Ammonium bedeuten,

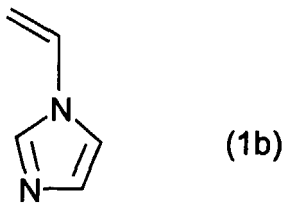
in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% zur Verhinderung der Nebelbildung in wasserbasierenden Kühlschmierstoffen.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei Formel 1 für eine Verbindung der Formel 1a



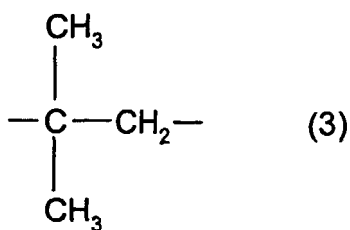
steht.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei Formel 1 für eine Verbindung der Formel 1b



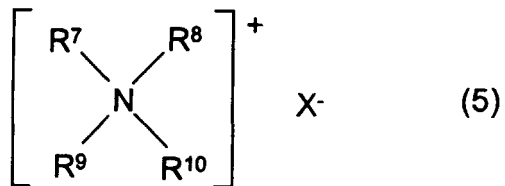
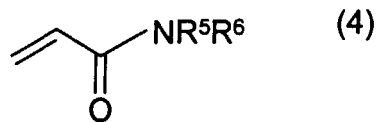
10 steht.

- 15 4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei R³ für Wasserstoff steht.
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei R⁴ für einen Rest der Formel (3)



30 steht.

- 35 6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Molekulargewicht des Copolymeren zwischen 100.000 und 2.000.000 Einheiten liegt.
7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin das Copolymer 2 bis 50 Gew.-% der Struktureinheiten der Formel (1) und 50 bis 98 Gew.-% der Struktureinheiten der Formel (2) enthält.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, worin das Copolymer 20 bis 35 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1) und 65 bis 80 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält.
- 40 9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin das Copolymer bis zu 15 Gew.-% Struktureinheiten abgeleitet aus Verbindungen der Formel (4) und/oder bis zu 60 Gew.-% Struktureinheiten abgeleitet aus Verbindungen der Formel (5) enthält,
- 45
- 50
- 55



worin

R^5 und R^6 unabhängig voneinander H oder C_1 - C_4 -Alkyl
 R^7 und R^8 unabhängig voneinander einen endständig ungesättigten Alkenylrest mit 3 bis 5 C-Atomen,
 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl und
 X ein Anion bedeuten.

- 10.** Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin das Copolymer 5 - 20 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von der Acrylsäure ableiten, enthält.
- 11.** Wasserbasierendes Kühlschmiermittel, umfassend neben Wasser, den üblichen Grundmaterialien dieser Kühlschmiermittel sowie ggf. funktioneller Zusatzstoffe einen Anteil von 0,01 bis 2 Gew.-% von Copolymeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 3202

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
X	EP 0 629 649 A (SOFITECH NV) 21. Dezember 1994 (1994-12-21) * Spalte 8, Zeile 1-3; Ansprüche 1,713; Beispiel 3 *	11	C10M173/00 C10M151/02 //(C10M173/00, 151:02)
Y	---	1-10	
X	EP 0 483 638 A (HOECHST AG) 6. Mai 1992 (1992-05-06) * Seite 13, Zeile 13-15; Beispiele 1,2,4-15,III-V,VII *	11	
Y	---	1-10	
X	US 5 693 698 A (MULLER T GEORGE ET AL) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) * Beispiel I; Tabelle I *	11	
X	US 4 309 523 A (ENGELHARDT FRIEDRICH ET AL) 5. Januar 1982 (1982-01-05) * Spalte 1, Zeile 8-57 * * Beispiele 38,41-43 * * Spalte 7, Zeile 29-34; Beispiel 1; Tabelle 1 *	11	
Y	US 4 536 539 A (LUNDBERG ROBERT D ET AL) 20. August 1985 (1985-08-20) * Spalte 2, Zeile 62 - Spalte 3, Zeile 19; Anspruch 1; Beispiel 1 *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
			C10M
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 7. November 2000	Prüfer Kazemi, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 3202

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0629649 A	21-12-1994	FR 2706471 A	23-12-1994
		NO 942257 A	19-12-1994
EP 0483638 A	06-05-1992	DE 4034642 A	07-05-1992
		BR 9104709 A	16-06-1992
		CA 2054518 A	01-05-1992
		DE 59107925 D	18-07-1996
		JP 5186537 A	27-07-1993
		MX 9101832 A	05-06-1992
		NO 300643 B	30-06-1997
		US 5510436 A	23-04-1996
US 5693698 A	02-12-1997	US 5684075 A	04-11-1997
		BR 9600777 A	23-12-1997
		CA 2161916 A	22-08-1996
		CN 1136576 A	27-11-1996
		EP 0728826 A	28-08-1996
		NO 960673 A	22-08-1996
US 4309523 A	05-01-1982	DE 2931897 A	26-02-1981
		AT 2749 T	15-03-1983
		AU 530385 B	14-07-1983
		AU 6109980 A	12-02-1981
		BR 8004900 A	17-02-1981
		CA 1171597 A	24-07-1984
		DD 153879 A	10-02-1982
		DE 3062285 D	14-04-1983
		DK 337080 A	07-02-1981
		EP 0023712 A	11-02-1981
		ES 494003 D	01-10-1981
		ES 8107264 A	16-12-1981
		JP 1597672 C	28-01-1991
		JP 2023566 B	24-05-1990
		JP 56024413 A	09-03-1981
		MX 155501 A	18-03-1988
		NO 802321 A, B,	09-02-1981
		SU 995707 A	07-02-1983
		SU 1207398 A	23-01-1986
		US 4357245 A	02-11-1982
		YU 1383 A	31-12-1983
		YU 197180 A	30-04-1983
		ZA 8004744 A	29-07-1981
US 4536539 A	20-08-1985	CA 1225184 A	04-08-1987
		DE 3439797 A	09-05-1985
		JP 5076494 B	22-10-1993

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 3202

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4536539 A		NO 844331 A,B, US 4970260 A	03-05-1985 13-11-1990
<hr/>			

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82