

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 529 832 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

11.05.2005 Patentblatt 2005/19

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

C10M 133/08, C10M 105/62,

C10M 105/66, C10M 133/14

(21) Anmeldenummer: **03025354.6**

(22) Anmeldetag: **04.11.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK

(72) Erfinder:

• **Dr. Helmut Kipphardt**
22359 Hamburg (DE)

• **Jörg Lesmann**
20148 Hamburg (DE)

(71) Anmelder: **Metall-Chemie Handelsgesellschaft
mbH & Co. KG**

20097 Hamburg (DE)

(74) Vertreter: **Glawe, Delfs, Moll & Partner**
Patentanwälte

Rothenbaumchaussee 58
20148 Hamburg (DE)

(54) **Metallbearbeitungsflüssigkeiten**

(57) Gegenstand der Erfindung sind Metallbearbeitungsflüssigkeiten sowie Betriebsflüssigkeiten für Kühl- und Hydrauliksysteme, die Aminopolyole, bevorzugt Aminozucker als Neutralisations- und Reaktionskomponente enthalten. Aminozucker sind nicht flüchtig und toxikologisch sowie dermatologisch gut verträglich. Ge-

genstand der Erfindung ist ferner die Verwendung von Aminopolyolen, bevorzugt Aminozuckern, als Neutralisations- und Reaktionskomponente in Anstrichmitteln, Kosmetika, physiologischen Lösungen und Trägerstoffen für Arzneimitteln.

EP 1 529 832 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Metallbearbeitungsflüssigkeiten und Betriebsflüssigkeiten für Kühlkreisläufe und/oder Hydraulikanlagen.

[0002] Bei den meisten Metallzerspanungen und -umformungen sind Metallbearbeitungsflüssigkeiten wie beispielsweise Kühlschmierstoffe unerlässlich. Die Hauptaufgabe der Kühlschmierstoffe besteht im Schmieren und Kühlen. Es muss gekühlt werden, um die bei der Bearbeitung entstehende Wärme abzuführen. Die Schmiereigenschaften sind wichtig, um durch die Verminderung der Reibung bei der Bearbeitung entstehende Wärme von vornherein niedrig zu halten. Ferner muß ein Kühlschmierstoff gute Spül- und Korrosionsschutzeigenschaften aufweisen und die Bestimmungen des Arbeitsschutzes einhalten, insbesondere hinreichend hautverträglich sein. Entsprechende Metallbearbeitungsflüssigkeiten werden für Bearbeitungsvorgänge wie beispielsweise Ziehen, Schleifen, Schneiden, Hohnen und sonstige spanende oder nicht spanende Bearbeitungen eingesetzt.

[0003] Betriebsflüssigkeiten für Kühlkreisläufe bzw. Hydraulikanlagen werden zur Übertragung von Wärme bzw. Druck eingesetzt. Um die Werkstoffe des Kühl- bzw. Hydrauliksystems vor Korrosion zu schützen, enthalten diese Flüssigkeiten regelmäßig Korrosionsinhibitoren. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Flüssigkeiten der eingangs genannten Art zu schaffen, die eine gute Beständigkeit bzw. hohe Standzeiten aufweisen und gut handhabbar sind.

[0004] Die Erfindung löst diese Aufgabe dadurch, dass die Flüssigkeiten Aminopolyole enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus:

a) primäre Aminopolyole,

b) sekundäre oder tertiäre Aminopolyole, bei denen die Aminogruppe einen oder zwei gleiche oder unterschiedliche Substituenten aufweist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- gesättigte oder ungesättigte, geradkettige, cyclische, verzweigte, ein- oder mehrbasige Carbonsäuren mit 1 bis 40 C-Atomen,

- C1- bis C18-Alkyl, C5- bis C6-Cycloalkyl, Aryl, Alkyl, Hydroxyalkyl und Aminoalkyl,

c) Mischungen von zwei oder mehreren Aminopolyolen dieser Gruppe in beliebigen Verhältnissen.

[0005] Zunächst seien einige im Rahmen der Erfindung verwendeten Begriffe erläutert. Unter den Begriff Metallbearbeitungsflüssigkeit fallen in erster Linie Kühlschmierstoffe und Metallreiniger. Metallreiniger dienen der Reinigung und Entfettung von Metalloberflächen, beispielsweise bei der Vorbereitung zur Galvanisierung. Der Begriff der Kühlschmierstoffe ist einleitend bereits definiert worden. Es handelt sich um bevorzugt wässrige Flüssigkeiten, die bei Bearbeitungsvorgängen wie Bohren, Mahlen, Fräsen, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen, Gewindeschneiden, Walzen oder Ziehen von Metallen zum Kühlen und/oder Schmieren eingesetzt werden.

[0006] Aminopolyole sind Verbindungen mit einer oder mehreren Aminogruppen, die mehrere Hydroxylgruppen am Grundgerüst tragen. Aminozucker sind Aminopolyole, welche sich durch reduktive Aminierung von Monosacchariden und reduzierenden Oligosacchariden ableiten.

[0007] Die genannten Metallbearbeitungs- und Betriebsflüssigkeiten enthalten häufig Säuren, insbesondere organische Säuren, als Korrosionsinhibitoren. Zur Einstellung der Flüssigkeiten auf den üblicherweise gewünschten leicht alkalischen pH-Wert müssen Neutralisationskomponenten zugesetzt werden. Im Stand der Technik werden zu diesem Zweck häufig Alkanolamine eingesetzt. Primäre Alkanolamine sind flüchtig und werden zusammen mit dem Brauchwasser der Lösungen oder der Emulsionen dem Kühlschmierstoff durch Verdampfung (Aerosolbildung) und Absaugung in der Werkzeugmaschine oder im Rücklaufbehälter des Hydrauliksystems entzogen. Dies bewirkt einen schnellen Abfall des pH-Wertes, der dafür sorgt, dass die Qualität des Kühlschmierstoffes leidet und das System keinen ausreichenden Korrosionsschutz mehr zeigt. Ferner wird das Bedienungspersonal sowohl mit Alkanolamindämpfen bzw. Aerosolen belastet als auch mit den dermatologisch bedenklichen Alkanolaminen in flüssiger Form. Die Standzeiten entsprechender Kühlschmierstoffe sind daher gering.

[0008] Sekundäre Alkanolamine werden wenig eingesetzt, da sie unter bestimmten Bedingungen zur Nitrosaminbildung neigen. Tertiäre Alkanolamine zeigen keine ausreichende Alkalitätsreserve, da sie verhältnismäßig leicht neutralisiert werden und dann der pH-Wert der Flüssigkeit absinkt, wodurch sowohl der Korrosionsschutz als auch die Emulsionsstabilität verringert wird.

[0009] Die Erfindung hat gezeigt, dass sich Aminozucker ganz besonders als Neutralisationskomponente bzw. Alkalitätsreserve in erfindungsgemäßen Flüssigkeiten eignen. Insbesondere die bevorzugten primären Aminozucker besitzen eine hohe Alkalitätsreserve und sind gleichzeitig zum einen schwer flüchtig und zum anderen besser hautverträglich als Alkanolamine.

[0010] Neben den sich von D-Zuckern ableitenden optisch aktiven Aminosukzern können auch deren optisch nicht aktive Racemate verwendet werden. Racemate sind Mischungen aus gleichen Anteilen der beiden Enantiomere einer optisch aktiven Verbindung.

[0011] Bevorzugt werden tertiäre und/oder primäre Aminosucker, besonders bevorzugt werden primäre Aminosucker verwendet. Diese haben eine ausreichende Alkalitätsreserve. Es gibt Nitrosaminabkömmlinge des N-Methyl-Galactamins, die nicht cancerogen sind. Mit N-Methyl-Galactamin lässt sich demzufolge eine neue Ausgangsbasis schaffen für sekundäre Aminosucker, die kein Nitrosaminproblem nach sich ziehen. Bevorzugt sind die Aminosucker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: D-Glucamin (1-Amino-1-deoxy-D-glucit, 1-Amino-1-deoxy-D-sorbit), D-Mannamin (1-Amino-1-deoxy-D-mannit), D-Galactamin (1-Amino-1-deoxy-D-galacit), 2-Amino-2-deoxy-D-glucit, 2-Amino-2-deoxy-D-mannit, 2-Amino-2-deoxy-D-gulit, 2-Amino-2-deoxy-D-idit, D-Gulamin, Xylamin, Methylglucamin, Ethylglucamin, Methylxylamin, Butylxylamin, Hydroxyethylglucamin, Methylfructamin, Fructamin, Galactosamin, Methylgalactamin, D-Glucosamin (2-Amino-2-deoxy-D-glucose), 1,2-Diamino-1,2-desoxy-D-glucit, Isomaltamine (Aminoderivate der Isomaltose, Isomaltulose und alpha-D-Glucopyranosyl (1'→6)-D-fructose (Trehalulose)), alpha-D-2-Desoxy-2-amino-glucopyranosyl-(1'→1)-D-sorbit, alpha-D-1-Desoxy-1-amino-glycopyranosyl-(1'→6)-D-sorbit, alpha-2-Desoxy-2-amino-glycopyranosyl-(1'→6)-D-sorbit, D-Mannit und Racemate der vorgenannten Stoffe.

[0012] Der Anteil der Aminosucker an den erfindungsgemäßen Flüssigkeiten kann 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% betragen. Bevorzugte Untergrenzen sind 5 Gew.-% bzw. 10 Gew.-%. Bei den sekundären und den tertiären Aminosukzern trägt die Aminogruppe einen der in Anspruch 1 genannten Substituenten. Bei der Reaktion der Aminosucker mit einer Carbonsäure bildet sich je nach Reaktionsbedingungen ein Ammoniumsalz der Carbonsäure oder die entsprechenden Carbonsäureamide und/oder Carbonsäure-ester bzw. Gemische aus denselben.

[0013] Kühlschmierstoffe können nach ihrem Mineralölanteil in drei Gruppen eingeteilt werden:

- a) synthetische Kühlschmierstoffe, die mineralölfrei sind,
- b) halbsynthetische Kühlschmierstoffe, die ca. 10 bis 60 Gew.-% Mineralöl enthalten und
- c) Kühlschmierstoffe, die ca. 60 bis 80 % Mineralöl enthalten.

[0014] Die Kühlschmierstoffe können weiterhin Polyglykole enthalten. Anstelle von Mineralölen können auch natürliche oder synthetische Fettsäureester, z.B. Rüböl oder Esteröle, verwendet werden.

[0015] Erfindungsgemäß können zusätzlich Alkanolamine zugesetzt werden. Den erfindungsgemäßen Flüssigkeiten können weitere Bestandteile wie Korrosionsinhibitoren, Kupfer-Passivatoren, Antiverschleißmittel, Emulgatoren, Trägerstoffe, Fällungsmittel, Sauerstoffabfänger, Komplexmierungsmittel oder schaumverhütende Mittel zugesetzt werden.

[0016] Beispiele für Korrosionsinhibitoren sind organische Säuren, deren Salze und Ester, z.B. Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Dinatriumsebacat, Triethanolaminlaurat, Isononansäure, Isooktansäure, Arylsulfonamidocarbonsäuren, Triazincarbonsäure, 2-Ethylhexansäure, Neodecansäure, Oktansäure, Dicarbonsäuren C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₅ als einzelne oder in Kombination untereinander, das Triethanolaminsalz von p-Toluolsulfonamidocaprinsäure, Natrium-N-lauroylsarcosinat oder Nonylphenoxyessigsäure oder Polycarbonsäuren; stickstoffhaltige Substanzen, z.B. Fettamine, N-Acylsarkosine, oder anorganische Nitrite der Nitrate; phosphorhaltige Substanzen, z.B. Aminphosphate, Phosphonsäuren, Phosphonate, Phosphonocarbonsäuren, Phosphinocarbonsäuren, oder anorganische Phosphate wie NaH₂PO₄, und schwefelhaltige Substanzen, z.B. Salze von Petroleumsulfonaten oder Alkylbenzolsulfonaten, oder heterocyclische Verbindungen, die im Ring ein Schwefelatom oder mehrere enthalten. Bevorzugte Korrosionsinhibitoren sind organische Mono-, Di-, Tri- und/oder Tetracarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit 3 bis 15, besonders bevorzugt mit 11 oder 12 C-Atomen. Weiterhin bevorzugte Korrosionsinhibitoren sind anorganische Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure und Phosphorsäure. Borsäure kann von den Aminosukzern ebenfalls neutralisiert werden und besitzt neben Korrosionsschutzeigenschaften auch biostatische Eigenschaften in den erfindungsgemäßen wässrigen Systemen. Biostatische Produkte erhält man weiterhin bei der Reaktion von sekundären und/oder primären Aminosucker mit Triazincarbonsäure.

[0017] Als Kupfer-Passivatoren können z.B. Benzotriazole, Methylen bis-benzotriazole wie Natrium-2-mercaptobenzotriazol, Thiadiazole, z.B. 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol-Derivate, oder Tolyltriazole dienen.

[0018] Antiverschleißmittel können AW(Anti-Wear)- oder EP(Extreme-Pressure)-Additive sein, z.B. Schwefel, Phosphor oder halogenhaltige Substanzen, wie sulfurierte Fette oder Olefine, Tritolylphosphat, Mono- und dieester der Phosphorsäure, Additionsprodukte von Ethyloxid und/oder Propylenoxid und Polyhydroxyverbindungen oder ethoxylierte Phosphatester, wobei chlorfreie Verbindungen bevorzugt sind.

[0019] Beispiele für Emulgatoren sind Ethercarbonsäuren, Fettsäurealkanolamide, Natrium-Petroleumsulfonate, Mono- oder Diester oder -ether von Polyethylen-, Polypropylen- oder gemischten Polyethylen/Polypropylen glykolen oder Fettsäureseifen.

[0020] Als Trägerstoffe können z.B. Poly(meth)acrylsäure und seine Salze, hydrolysiertes Polyacrylnitril, Polyacrylamid und dessen Copolymere, Ligninsulfonsäure und deren Salze, Stärke und Stärkederivate, Cellulose, Alkylphosphonsäuren, 1-Aminoalkyl-1,1-disphosphonsäuren und ihre Salze, Polymaleinsäuren und andere Polycarbonsäuren, Esteröle, natürliche oder synthetische Fettsäureester, z.B. Rüböl, oder Alkaliphosphate verwendet werden.

[0021] Beispiele für Fällungsmittel sind Alkaliphosphate oder Alkalicarbonate.

[0022] Beispiele für Sauerstoffabfänger sind Alkalisulfate, Morpholin und Hydrazin.

[0023] Es können aber auch Komplexierungsmittel, z.B. Phosphonsäurederivate, Nitriloessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze zugesetzt werden. Im übrigen weisen auch die gegebenenfalls als Fungizide einzusetzenden N-Alkyl- bzw. N-Aryldiazoniumdioxidsalze komplexierende Eigenschaften auf.

[0024] Beispiele für schaumverhütende Mittel sind Diesterarylsebacinsäurediamid, Diesteraryladipinsäureamid oder Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Additionsprodukte solcher Amide, Fettalkohole und deren Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Additionsprodukte, natürliche und synthetische Wachse, Silikonverbindungen, Kieselsäurederivate und pyrogenes Siliciumdioxid.

[0025] Erfindungsgemäße Kühlschmierstoffe weisen demnach bevorzugt folgende Bestandteile auf:

a) Aminosucker, bevorzugt tertiäre und besonders bevorzugt primäre Aminosucker; sekundäre Aminosucker sind ebenfalls einsetzbar wenn sichergestellt ist, dass eventuell sich bildende Nitrosamine nicht cancerogene Eigenschaften zeigen,

b) Fungizide und/oder Bakterizide,

c) Wasser,

d) eine Ölphase, insbesondere Mineralöle und/oder natürliche und/oder synthetische Fettsäureester, gegebenenfalls Emulgatoren und/oder weitere Hilfsstoffe,

e) gegebenenfalls Korrosionsinhibitoren,

f) gegebenenfalls primäre, sekundäre und/oder tertiäre Alkanolamine als zusätzliche Neutralisationskomponenten.

[0026] Als Emulgatoren bzw. weitere Hilfsstoffe sind besonders bevorzugt:

1. Ethercarbonsäuren der allgemeinen Formel I, in der R^3 , m und q wie unten definiert sind, in Form ihrer Alkanolamide und/oder Alkanolammoniumsalze mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II, in der R^2 wie unten definiert ist,

2. Fettsäurealkanolamide auf der Basis geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und Aminen der allgemeinen Formel II,

3. Aryl- bzw. Alkylsulfonamidocarbonsäuren der allgemeinen Formel III bzw. IV, in denen R^4, R^5, R^6, R^7 und R^8 wie unten definiert sind, in Form ihrer Alkanolamide und/oder Alkanolammoniumsalze der Alkanolamine der allgemeinen Formel II, in der R^2 wie unten definiert ist,

4. geradkettige oder verzweigte, ungesättigte oder gesättigte Mono-, Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren sowie auch cyclische Carbonsäuren mit 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 22 Kohlenstoffatomen zur Einstellung eines pH-Wertes im Bereich 7,3 bis 10,0, bevorzugt 7,5 bis 9,5.

5. Gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte ein- oder mehrwertige Fettalkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen.

[0027] Die Formeln I bis IV sind wie folgt definiert:



in der R^3 eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen, m die Zahl 2 und/oder 3 und q eine Zahl im Bereich von 0 bis 20 bedeuten, wahlweise in Form ihrer Alkanolamide und/oder Alka-

nolammoniumsalze mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II,



in der mindestens eine Gruppe R^2

a) eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

b) eine Hydroxyalkyl-oxyalkylengruppe mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in dem Hydroxyalkyl- und Oxyalkylenrest
oder

c) eine Dihydroxyalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und, wenn weniger als drei der Gruppe R^2 die vorstehende Bedeutung aufweisen, die übrigen Gruppen R^2 Wasserstoff sind.



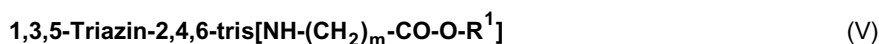
in der R^4 Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe oder mehrere, R^5 Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, beta-Cyanoethyl oder Hydroxymethylgruppe, R^6 eine Alkylengruppe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und Aryl einen Phenyl-, Naphtyl- oder Antracenyrest bedeuten.



in der R^7 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, wahlweise in Form ihrer Alkanolamide und/oder Alkanolammoniumsalze mit Alkanolaminen der allgemeinen Formel II.

[0028] Die erfindungsgemäßen Flüssigkeiten können als Fungizide Pyrethrin oder Derivate desselben und/oder N-Alkyldiazoniumdioxidsalze und/oder 3-Jodo-2-propinylbutylcarbamate enthalten. Als Bakterizide können Formaldehydepotstoffe und/oder Alkylamine zugesetzt werden.

[0029] Ein weiterer bevorzugter Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Flüssigkeiten können Triazincarbonsäuren sein. Bevorzugt entsprechen diese der nachfolgend definierten Formel V:



in der m eine Zahl im Bereich von 4 bis 11 bedeutet und R^1 Wasserstoff oder eine der folgenden Bedeutungen aufweist:

1. ein Alkaliatom, ein Moläquivalent eines Erdalkaliatoms oder ein Ammoniumion, abgeleitet von einem Alkanolamin der allgemeinen Formel (II),

2. eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkylengruppe mit 1 bis 23 Kohlenstoffatomen,

3. eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen im cyclischen Rest, die gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder mehreren substituiert ist,

4. einen Rest eines Polyols mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen einschließlich Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an geradkettige oder verzweigte Alkohole mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen,

5. einen Rest eines Polyethylen-, Polypropylen- oder gemischten Polyethylen/Polypropylenglykols, dessen freie Hydroxylgruppe gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist,

6. einen Rest einer Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen,

7. eine Phenylalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest, oder

8. einen Rest eines Alkanolamins der allgemeinen Formel (II).

[0030] Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung von Aminopolyolen, bevorzugt Aminosuckern als Neutralisationskomponente in Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Betriebsflüssigkeiten für Kühlkreisläufe und/oder Hydraulikanlagen, Anstrichmitteln, Kosmetika, physiologischen Lösungen und Trägerstoffen für Arzneimittel.

[0031] Anstrichmittel sind alle Mittel zum Behandeln von Oberflächen, die auf diesen Oberflächen verbleiben, wie beispielsweise Lacke, Farben, Beizen oder dergleichen.

[0032] In Kosmetika soll in der Regel ein etwa physiologischer pH-Wert im Bereich 4,5 bis 7 eingestellt werden. Etwaige vorhandene Säuren oder Säurefunktionen müssen zu diesem Zweck häufig gepuffert bzw. neutralisiert werden. Aminopolyole, bevorzugt Aminosucker, insbesondere tertiäre und/oder primäre Aminosucker, eignen sich besonders gut für diesen Zweck, da sie nicht flüchtig und dermatologisch gut verträglich sind. Sekundäre Aminosucker können ebenfalls eingesetzt werden, wenn sichergestellt ist, dass eventuell auftretende Nitrosamine kein cancerogenes Potential zeigen.

[0033] Physiologische Lösungen und Trägerstoffe für Arzneimittel benötigen ebenso Neutralisationskomponenten, um einen physiologischen pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 7 einzustellen. Erfindungsgemäß sind in diesen Lösungen und Trägerstoffen Aminopolyole, bevorzugt Aminosucker als Neutralisationskomponente vorgesehen.

[0034] Die Flüssigkeiten der Erfindung können durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten hergestellt werden. Sofern sie Fettsäurealkanolamide enthalten, ist es bevorzugt, die wässrige Lösung der Aminosucker mit diesen zu mischen. Dies hat den Vorteil, dass lediglich flüssige Reaktionsgemische weiterverarbeitet werden müssen.

[0035] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und Vergleichsbeispielen erläutert. Die Vergleichsbeispiele enthalten lediglich die im Stand der Technik üblichen Alkanolamine als Neutralisationskomponenten. Zweck der Beispiele und Vergleichsbeispiele ist es, zu zeigen, dass Flüssigkeiten mit Aminosuckern als Neutralisationskomponente mindestens vergleichbare Korrosionsschutzeigenschaften aufweisen. Als Korrosionsschutzmittel enthalten die Beispiele und Vergleichsbeispiele Triazincarbonsäure bzw. Arylsulfonamidocarbonsäure. Als Arylsulfonamidocarbonsäure wird in den Beispielen p-Toluolsulfonamidohexansäure verwendet.

Vergleichsbeispiel 1

[0036] 39 g (0,260 mol) Triethanolamin wurde mit 35 g Wasser auf 60°C erwärmt und mit 26 g (0,028 mol) Triazincarbonsäure 50%ig verrührt, bis eine klare Flüssigkeit entstand. Man erhielt 100 g einer klaren, mittelvviskosen Flüssigkeit.

Vergleichsbeispiel 2

[0037] 39 g (0,260 mol) Triethanolamin wurde mit 35 g Wasser auf 60°C erwärmt und mit 26 g (0,068 mol) Arylsulfonamidocarbonsäure 75%ig verrührt, bis eine klare Lösung entstand. Man erhielt 100 g einer klaren mittelvviskosen Flüssigkeit.

Beispiel 1

[0038] 39 g (0,215 mol) D-Glucamin wurde mit 35 g Wasser auf 60°C erwärmt und mit 26 g (0,028 mol) Triazincarbonsäure 50%ig verrührt, bis eine klare Lösung entstand. Man erhielt 100 g einer klaren, mittelvviskosen Flüssigkeit.

Beispiel 2

[0039] 39 g (0,215 mol) D-Glucamin wurde mit 35 g Wasser auf 60°C erwärmt und mit 26 g (0,068 mol) Arylsulfonamidohexansäure 75%ig verrührt, bis eine klare Lösung entstand. Man erhielt 100g einer klaren, mittelvviskosen Flüssigkeit.

Beispiel 3

[0040] 20 g (0,11 mol) D-Glucamin wurde mit 19 g (0,25 mol) Monoisopropanolamin und 35 g Wasser auf 60°C erwärmt und mit 26 g (0,028 mol) Triazincarbonsäure 50%ig verrührt, bis eine klare Lösung entstand. Man erhielt 100 g einer klaren, mittelvviskosen Flüssigkeit.

Beispiel 4

[0041] 20 g (0,11 mol) D-Glucamin wurde mit 19 g (0,25 mol) Monoisopropanolamin und 35 g Wasser auf 60°C

EP 1 529 832 A1

erwärmt und mit 26 g (0,068 mol) Arylsulfonamidohehexansäure 75%ig verrührt, bis eine klare Lösung entstand. Man erhielt 100 g einer klaren, mittelvviskosen Flüssigkeit.

Beispiel 5

[0042] 20 g (0,13 mol) Triethanolamin wurden mit 19 g (0,10 mol) D-Glucamin und 35 g Wasser auf 60°C erwärmt und mit 26 g (0,028 mol) Triazincarbonensäure 50%ig verrührt, bis eine klare Lösung entstand. Man erhielt 100 g einer klaren, mittelvviskosen Flüssigkeit.

Beispiel 6

[0043] 20 g (0,13 mol) Triethanolamin wurden mit 19 g (0,10 mol) D-Glucamin und 35 g Wasser auf 60°C erwärmt und mit 26 g (0,068 mol) Arylsulfonamidohehexansäure 75%ig verrührt, bis eine klare Lösung entstand. Man erhielt 100 g einer klaren, mittelvviskosen Flüssigkeit.

[0044] Es wurden Korrosionsschutztests nach DIN 51360 Blatt 2 (Filter-Späne-Test) in verschiedenen wässrigen Verdünnungen durchgeführt.

[0045] Gusseisenspäne auf Filterpapier werden mit verschiedenen Verdünnungen von 1 bis 4 % der Flüssigkeit gemäß den Beispielen bzw. Vergleichsbeispielen übergossen und die Anrostung des Papiers nach 2 Stunden visuell beurteilt. Dabei bedeuten:

- 0 - kein Rost
- 1 - Spuren von Rost
- 2 - leichter Rost
- 3 - mäßiger Rost
- 4 - starker Rost

Tabelle 1

	<u>Verdünnung%</u>	<u>Anrostung</u>
Vergleichsbeispiel 1	1	4
	2	3
	3	0
	4	0
Vergleichsbeispiel 2	1	4
	2	3
	3	2
	4	0
<u>Beispiel 1</u>	1	3
	2	3
	3	0
	4	0
<u>Beispiel 2</u>	1	4
	2	3
	3	2
	4	0
<u>Beispiel 3</u>	1	2
	2	0
	3	0
	4	0

Tabelle 1 (fortgesetzt)

	<u>Verdünnung%</u>	<u>Anrostung</u>
Beispiel 4	1	2
	2	0
	3	0
	4	0
Beispiel 5	1	2
	2	0
	3	0
	4	0
Beispiel 6	1	2
	2	1
	3	0
	4	0

[0046] Die Beispiele zeigen, dass erfindungsgemäße Flüssigkeiten eine vergleichbare oder bessere Korrosionsschutzwirkung besitzen.

Patentansprüche

1. Metallbearbeitungsflüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Aminopolyole enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

a) primäre Aminopolyole,

b) sekundäre oder tertiäre Aminopolyole, bei denen die Aminogruppe einen oder zwei gleiche oder unterschiedliche Substituenten aufweist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- gesättigte oder ungesättigte geradkettige, cyclische, verzweigte, ein- oder mehrbasige Carbonsäuren mit 1 bis 40 C-Atomen,
- C1- bis C18-Alkyl, C5- bis C6-Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Hydroxyalkyl und Aminoalkyl,

c) Mischungen von zwei oder mehreren dieser Aminopolyole in beliebigen Verhältnissen.

2. Betriebsflüssigkeit für Kühlkreisläufe und/oder Hydraulikanlagen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Aminopolyole enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

a) primäre Aminopolyole,

b) sekundäre oder tertiäre Aminopolyole, bei denen die Aminogruppe einen oder zwei gleiche oder unterschiedliche Substituenten aufweist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- gesättigte oder ungesättigte geradkettige, cyclische verzweigte, ein- oder mehrbasige Carbonsäuren mit 1 bis 40 C-Atomen;
- C1- bis C18-Alkyl, C5- bis C6-Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Hydroxyalkyl und Aminoalkyl,

c) Mischungen von zwei oder mehreren dieser Aminopolyole in beliebigen Verhältnissen.

3. Metallbearbeitungsflüssigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ausgewählt ist aus der Grup-

pe bestehend aus Kühlschmierstoffen und Metallreinigern.

4. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aminopolyole Aminzucker sind.

5. Flüssigkeit nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aminosucker ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: D-Glucamin (1-Amino-1-deoxy-D-glucit, 1-Amino-1-deoxy-D-sorbit), D-Mannamin (1-Amino-1-deoxy-D-mannit), D-Galactamin (1-Amino-1-deoxy-D-galacit), 2-Amino-2-deoxy-D-glucit, 2-Amino-2-deoxy-D-mannit, 2-Amino-2-deoxy-D-gulit, 2-Amino-2-deoxy-D-ident, D-Gulamin, Xylamin, Methylglucamin, Ethylglucamin, Methylxylamin, Butylxylamin, Hydroxyethylglucamin, Methylfructamin, Fructamin, Galactosamin, Methylgalactamin, D-Glucosamin (2-Amino-2-deoxy-D-glucose), 1,2-Diamino-1,2-desoxy-D-glucit, Isomaltamine (Aminoderivate der Isomaltose, Isomaltulose, alpha-D-Glucopyranosyl (1'→6)-Dfructose(Trehalulose)), alpha-D-2-Desoxy-2-aminoglucopyranosyl-(1'→1)-D-sorbit, alpha-D-1-Desoxy-1-aminoglucopyranosyl-(1'→6)-D-sorbit, alpha-2-Desoxy-2-aminoglucopyranosyl-(1'→6)-D-sorbit, D-Mannit; und Racemate der vorgenannten Stoffe.

6. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aminopolyole primäre und/oder tertiäre Aminopolyole sind.

7. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Aminopolyolanteil 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% beträgt.

8. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zusätzlich Alkanolamine enthält.

9. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weitere Hilfsstoffe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Korrosionsinhibitoren, Kupfer-Passivatoren, Antiverschleißmitteln, Emulgatoren, Trägerstoffen, Fällungsmitteln, Sauerstoffabfängern, Komplexmierungsmitteln und schaumverhütenden Mitteln enthält.

10. Flüssigkeit nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Korrosionsinhibitoren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus organischen Mono-, Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren und anorganischen Säuren.

11. Flüssigkeit nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anorganischen Säuren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Borsäure und Phosphorsäure.

12. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen pH-Wert von 7,3 bis 10,0 aufweist.

13. Flüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zusätzlich Fungizide und/oder Bakterizide enthält.

14. Flüssigkeit nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Fungizide enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyrithion oder Derivate desselben, N-Alkyldiazoniumdioxidsalze und 3-Jodo-2-propinylbutylcarbamate.

15. Flüssigkeit nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Bakterizide enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyddepotstoffen und Alkylaminen.

16. Verwendung von Aminopolyolen, bevorzugt Aminosuckern, als Neutralisations- und Reaktionskomponente in Flüssigkeiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Anstrichmitteln, Kosmetika, physiologischen Lösungen und Trägerstoffen für Arzneimittel.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 02 5354

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 96/28459 A (CASTROL LTD ; TOWNSLEY COLIN (GB); AKZO NOBEL SURFACE CHEM (SE); SKOEL) 19. September 1996 (1996-09-19) * Seite 2, Zeile 8 - Seite 8, Zeile 30 * * Seite 9, Zeile 28 - Seite 13, Zeile 25 * * Ansprüche; Beispiele *	1-12	C10M173/02 C10M173/00 C10M133/08 C10M105/62 C10M105/66 C10M133/14
X	US 4 732 691 A (FRIEDRICH HANS-HELMUT ET AL) 22. März 1988 (1988-03-22) * Spalte 1, Zeile 5 - Spalte 4, Zeile 8 * * Spalte 6, Zeile 5 - Zeile 9 * * Ansprüche; Beispiel 8 *	1-10	
X	WO 97/30063 A (BORCULO COOEP WEIPROD ; HAVEREN JACOBUS VAN (NL); FRIKKEE DEKKER PETRO) 21. August 1997 (1997-08-21) * Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 10 * * Seite 8, Zeile 11 - Seite 9, Zeile 26 * * Ansprüche; Beispiele *	1,2,4,7,9,12	
A	EP 0 922 753 A (LUBRIZOL CORP) 16. Juni 1999 (1999-06-16) * das ganze Dokument *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C10M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 21. April 2004	Prüfer Dötterl, E
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 : nichtschriftliche 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 (02.02.92) (P04C09)



Europäisches
Patentamt

Nummer der Anmeldung

EP 03 02 5354

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthält bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- ☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
- ☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

1-15



Europäisches
Patentamt

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung
EP 03 02 5354

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-15

Schmiermittelzusammensetzungen enthaltend Aminopolyole ausgewählt aus den Gruppen

- a) primäre Aminopolyole
- b) sekundäre oder tertiäre Aminopolyole bei denen die Aminogruppe einen oder zwei gleiche oder unterschiedliche Substituenten aufweist ausgewählt aus ein- oder mehrbasigen Carbonsäuren mit 1-40 C-Atomen, C1-C18- Alkyl, C5-C6-Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Hydroxyalkyl und Aminoalkyl
- c) Mischungen

2. Anspruch: 16

Verwendung von Aminopolyolen als Neutralisations- und Reaktionskomponente in flüssigen Anstrichmitteln

3. Anspruch: 16

Verwendung von Aminopolyolen als Neutralisations- und Reaktionskomponente in flüssigen Kosmetika

4. Anspruch: 16

Verwendung von Aminopolyolen als Neutralisations- und Reaktionskomponente in physiologischen Lösungen

5. Anspruch: 16

Verwendung von Aminopolyolen als Neutralisations- und Reaktionskomponente in flüssigen Trägerstoffen für Arzneimitteln

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

EP 03 02 5354

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.

21-04-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9628459	A	19-09-1996	AU 5113196 A	02-10-1996
			WO 9628459 A1	19-09-1996
US 4732691	A	22-03-1988	CA 1260489 A1	26-09-1989
			DE 3688011 D1	22-04-1993
			EP 0206998 A2	30-12-1986
			JP 2572573 B2	16-01-1997
			JP 62000449 A	06-01-1987
			JP 2688585 B2	10-12-1997
			JP 8225500 A	03-09-1996
			US 4808755 A	28-02-1989
			US 4830770 A	16-05-1989
			US 4886610 A	12-12-1989
WO 9730063	A	21-08-1997	NL 1002389 C2	20-08-1997
			AU 1735997 A	02-09-1997
			BR 9707558 A	04-01-2000
			CA 2245222 A1	21-08-1997
			EP 0882056 A2	09-12-1998
			JP 2000504719 T	18-04-2000
			WO 9730063 A2	21-08-1997
EP 0922753	A	16-06-1999	US 5985803 A	16-11-1999
			CA 2254619 A1	05-06-1999
			EP 0922753 A2	16-06-1999

EPO FORM P0481

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