

O.50415 OPC

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ AI
	⑫	FECHA DE PRESENTACION	
		481462	
		29-5-1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

③① PRIORIDADES: ③② NUMERO 24135 A/78			③③ FECHA 2-6-1978			③④ PAIS ITALIA		
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD			④⑧ CLASIFICACION INTERNACIONAL E10M 1/36			④⑨ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
④④ TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA EVITAR LA OXIDACION DE MATERIALES FERROSOS ORIGINADA POR MEDIOS ACUOSOS LUBRICANTES"								
④⑤ SOLICITANTE (ES) SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE MILAN (Italia), Corso Venezia, 16								
④⑥ INVENTOR (ES) Ernesto BRANDOLESE								
④⑦ TITULAR (ES)								
④⑧ REPRESENTANTE Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO								

La presente invención se refiere a un procedimiento para evitar la oxidación de materiales ferrosos originada por medios acuosos lubricantes.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para evitar la oxidación de metales durante el mecanizado de los mismos.

Como es sabido, en el campo de los productos de base acuosa para la mecanización de los metales van difundiéndose cada vez más los productos hidrosolubles en sustitución de los tradicionales aceites emulsionables.

El empleo de tales soluciones ofrece en la práctica diversas sustanciales ventajas con respecto a las emulsiones, de entre las cuales cabe citar ante todo la estabilidad, la ausencia de fenómenos de ataque bacterico, la insensibilidad al tipo de agua empleada y el mejor poder lubricante, al menos en comparación con los aceites emulsionables normales.

El problema fundamental de este tipo de fluidos reside, sin embargo, en la necesidad de impartir una eficaz inhibición antioxidante, generalmente obtenida hasta ahora con el empleo de nitrito sódico.

Aunque, por una parte, el empleo de este producto ha resuelto el problema de la oxidación en los materiales ferrosos, el mismo presenta, sin embargo, desde el punto de vista tecnológico, el inconveniente de dejar sobre las superficies con las cuales entra en contacto un residuo cristalino que en algunos casos origina un aumento de esfuerzo o el bloqueo de los movimientos de deslizamiento o de los me-

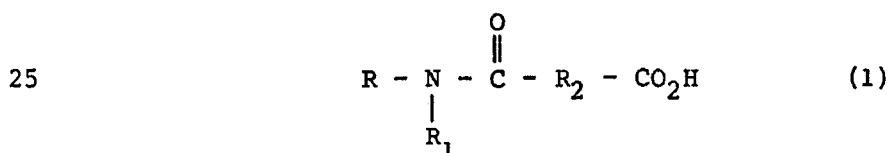
canismos de precisión de las máquinas-herramienta.

Además, en el caso de operaciones particularmente duras en las que se alcancen puntas de temperatura relativamente altas, se producen fenómenos de descomposición del nitrito con desarrollo de vapores nitrosos, con evidente perjuicio para los operarios.

A cuanto precede debe además añadirse la toxicidad del nitrito para microorganismos y para la fauna ítica, hasta tal punto que recientemente las normas legislativas que regulan las descargas a las aguas residuales han fijado en 0,6 ppm de nitrito el límite máximo tolerable en las aguas de descarga.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que es posible superar los inconvenientes arriba citados sustituyendo el nitrito por sales amónicas hidrosolubles de algunos particulares ácidos orgánicos.

El objeto de la presente invención consiste por tanto en un procedimiento para evitar la oxidación de materiales ferrosos originada por medios acuosos lubricantes, en el que el efecto antioxidante es producido por la adición de sales de aminos hidrosolubles de algunos particulares ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, los de la familia de los mono-amido-alquilenbicarboxílicos de fórmula general



donde:

R = un grupo alquílico con 1 - 18 átomos de carbono,

o bien fenílico, o fenílico sustituido con los grupos F, Cl, Br ó NO_2 , o finalmente alcohólico con 2 - 5 átomos de carbono;

5 $R_1 = \text{H}$, o bien un grupo alquílico con 1 - 4 átomos de C, o bien alcohólico con 2 - 5 átomos de C, o incluso polioxietilénico o polioxipropilénico con grado de oxietilación y oxipropilación comprendido entre 1 y 20;

10 $R_2 =$ un grupo alquilénico con 1 - 8 átomos de carbono, o bien el grupo alquilénico $-\text{CH} = \text{CH}-$.

En conclusión, las sales empleadas en el procedimiento según la invención pueden ser definidas como las sales amónicas de las monoamidas secundarias o terciarias de la serie homóloga de los ácidos bicarboxílicos conteniendo de 2 a 10 átomos de carbono, en que los dos sustituyentes sobre el nitrógeno amídico se seleccionan uno de ellos de entre un grupo alquílico con 1 - 18 átomos de carbono, un grupo fenílico, fenílico sustituido con los grupos F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , alcohólico con 2 - 5 átomos de carbono, y el otro de entre H, un grupo alquílico con 1 - 4 átomos de carbono, alcohólico con 2 - 5 átomos de carbono, oxietilénico, oxipropilénico o mixto oxietilénico - oxipropilénico con grado de oxietilación u oxipropilación comprendido entre 1 y 20.

25 Como ejemplos no limitativos, a los fines de la presente invención, de los compuestos de fórmula general (1) pueden citarse los siguientes ácidos: N-metilanilido maleico, N-etilanilido maleico, N-etanolanilido maleico, N-(2-hidroxi propil) anilido maleico, N-metil anilido malónico,

N-etil anilido malónico, N-etanolanilido malónico,
 N-(2-hidroxi propil) anilido malónico, N-metil anilido
 succínico, N-etil anilido succínico, N-etanol anilido
 succínico, N-(2-hidroxi propil) anilido succínico, N-metil
 5 anilido glutárico, N-etil anilido glutárico, N-etanolanilido
 glutárico, N-(2-hidroxi propil) anilido glutárico, N-metil
 anilido adípico, N-etil anilido adípico, N-etanol anilido
 adípico, N-(2-hidroxi propil) anilido adípico, N-metil anilido
 pimélico, N-etil anilido pimélico, N-etanolanilidopimélico,
 10 N-(2-hidroxi propil) anilido pimélico, N-metil anilido
 subérico, N-etil anilido subérico, N-etanol anilido subérico,
 N-(2 hidroxi propil) anilido subérico, N-metil anilido
 azelaico, N-etil anilido azelaico, N-etanol anilido azelaico,
 N-etanol anilido azelaico, N-(2-hidroxi propil) anilido
 15 azelaico, N-metil anilido sebácico, N-etil anilido sebácico,
 N-etanol anilido sebácico, N-(2-hidroxi propil) anilido
 sebácico, N-metil-N-etanolamido maleico, N-etil-N-propanol
 amido maleico, N-dimetilamido maleico, N-dietanolamido
 maleico, N-metil-N etanol amido malónico, N-etil-N propanol
 20 amido malónico, N-dimetil amido malónico, N-dietanolamido
 malónico, N-metil-N-etanol amido succínico, N-etil-N-propanol
 amido succínico, N-dimetil-amido succínico, N-dietanolamido
 succínico, N-metil-N-etanol amido glutárico, N-etil-N-propanol
 amido glutárico, N-dimetilamido-glutárico, N-dietanolamido
 25 glutárico, N-metil-N-etanolamido adípico, N-etil-N-propanol
 amido adípico, N-dimetilamido adípico, N-dietanolamido adípico,
 N-metil-N-etanolamido pimélico, N-etil-N-propanolamido
 pimélico, N-dimetilamido pimélico, N-dietanolamido pimélico,

N-metil-N-etanol amido subérico, N-etil-N-propanol amido subérico, N-dimetilamido subérico, N-dietanolamido subérico, N-metil-N-etanolamido azelaico, N-etil-N-propanol amido azelaico, N-dimetilamido azelaico, N-dietanolamido azelaico, 5 N-metil-N-etanolamido sebácico, N-etil-N-propanol amido sebácico, N-dimetilamido sebácico, N-dietanolamido sebácico, y otros.

Aminas aptas para la preparación de las sales de los ácidos monoamidoalquilenbicarboxílicos son todas aquellas 10 capaces de proporcionar sales hidrosolubles con los susodichos ácidos, tales como por ejemplo: mono-, di-, y trimetilamina, mono-, di-, y trietilamina, monoisopropilamina, mono y di-butilamina, 3-metoxi propilamina, trimetil-pentamina, mono-, di-, y trietanolamina, mono-, di-, y triisopropanolamina, 15 aminas grasas eventualmente oxietiladas y oxipropiladas para mejorar la solubilidad de las mismas en agua.

De entre los compuestos particular y ventajosamente empleables según la invención se citarán la sal amínica constituida por la monoamida del ácido adípico con la propanolanilina en 20 que la función ácida de la amida es salificada con tri-, di- o monoetanolamina, la sal amínica constituida por la monoamida del ácido adípico con la anilina N-oxietilada con 5 moles de óxido de etileno, en que la función ácida de dicha amida es salificada con mono-, di-, o trietanolamina, la sal amínica 25 constituida por la monoamida del ácido maleico con la p-nitro-N-metil-anilina en que la función ácida de la amida es salificada con mono-, di-, o trietanolamina, la sal amínica constituida por la monoamida del ácido glutárico con la dodecilamino - N -

(polioxietilen) amina con grado de oxietilación igual a 10, en que la amida es salificada con mono-, di- o trietanolamina.

Según la invención, las sales son utilizadas en solución acuosa con una concentración del 0,5 al 50 % en peso, individualmente o en mezcla. Las sales empleadas según la invención, especialmente cuando la función ácida de la amida es salificada con mono-, di-, tri-etanolamina, son ventajosamente mezcladas en su empleo, a fin de aumentar el poder lubricante de la composición, preferiblemente con un poliglicol hidrosoluble oxietilado - oxipropilado en una concentración del 0,1 al 20 % en peso, respecto a la sal.

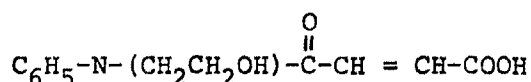
Para la preparación de las sales pueden emplearse los ácidos y las aminas en relaciones estequiométricas o bien particularmente actuar con exceso de amina (relación amina / ácido comprendida entre 1,5 y 3).

En la práctica, por razones de costo, y de menor toxicidad, se utilizan preferentemente sales de mono-, di-, y antetodo trietanolamina, actuando preferiblemente en exceso de base (normalmente 1 mol de ácido por 2 moles de base).

A continuación se expondrán algunos ejemplos con el fin de mejor ilustrar la invención, debiéndose entender sin embargo que la misma no resulta limitada a los mismos.

EJEMPLOS

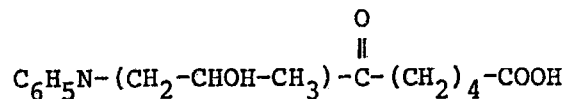
1) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina, 30 % de agua y 40 % de agente antioxidante constituido por la sal de trietanolamina del ácido N-etanolanilido maleico de fórmula:



en que la relación ácido/base es de 1 a 2.

El poder antioxidante de esta composición, evaluado con la prueba IP 125, es tal que no produce corrosión alguna sobre hierro en una dilución en agua de 1 a 60 (prueba IP 125 positiva al 1,5 %). Con IP 125 se designa la prueba de corrosión estándar codificada por las normas publicadas a cargo del Institute of Petroleum en el Nº 125.

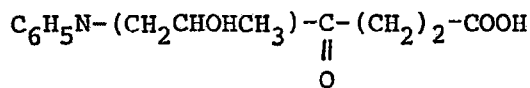
2) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina, 30 % de agua y 40 % de agente antioxidante constituido por la sal de trietanolamina del ácido N-(2-hidroxiopropil) anilido adípico de fórmula:



donde la relación ácido/base es de 1 a 2.

El poder antioxidante de esta composición, valorado con la prueba IP 125, es tal que no produce corrosión alguna sobre hierro a una dilución en agua de 1 a 200 (prueba IP 125 positiva al 0,5 %).

3) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina, 30 % de agua y 40 % de agente antioxidante constituido por la sal de trietanolamina del ácido N-(2-hidroxiopropil) anilido succínico de fórmula:

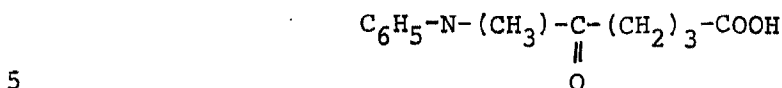


en que la relación ácido/base es 1/2.

Esta composición presenta una prueba IP 125 positiva al 2 %.

4) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina,

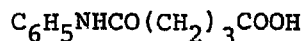
30 % de agua y 40 % de un agente antioxidante constituido por la sal de trietanolamina del ácido N-metil-anilido glutárico de fórmula



en que la relación ácido/base es de 1 a 2.

Esta composición presenta una prueba IP 125 positiva al 2 %.

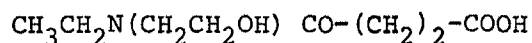
5) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina, 10 30 % de agua y 40 % de un agente antioxidante constituido por la sal de trietanolamina del ácido anilido glutárico de fórmula:



en que la relación ácido/base es de 1 a 2.

15 Esta composición presenta una prueba IP 125 positiva al 2 %.

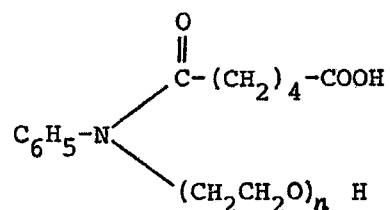
6) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina, 30 % de agua y 40 % de un agente antioxidante constituido por la sal de trietanolamina del ácido N-etil-N-etanolamido 20 succínico de fórmula general:



en que la relación ácido/base es de 1 a 2.

Esta composición presenta una prueba IP 125 positiva al 2,5 %.

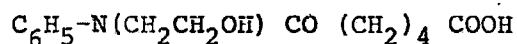
25 7) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina, 30 % de agua, 40 % de agente antioxidante constituida por la sal de trietanolamina del ácido N-(polioxietilen)-anilido adípico de fórmula general:



5 con $n = 5$, en que la relación ácido/base es de 1 a 2.

Esta composición presenta una prueba IP 125 positiva al 1 %.

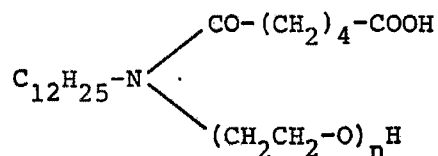
8) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina, 30 % de agua, 40 % de la sal de triisopropanolamina del ácido N-etanolanilido adípico de fórmula general:



en que la relación ácido/base es de 1 a 2.

Esta composición presenta una prueba IP 125 positiva al 1 %.

15 9) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina, 30 % de agua, 40 % de la sal de trietanolamina del ácido dodecilamino-N-(polioxietilen) adípico de fórmula general:

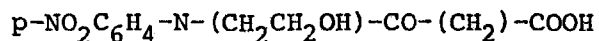


20

con $n = 5$, en que la relación ácido/base es de 1 a 2.

Esta composición presenta una prueba IP 125 positiva al 1,5 %.

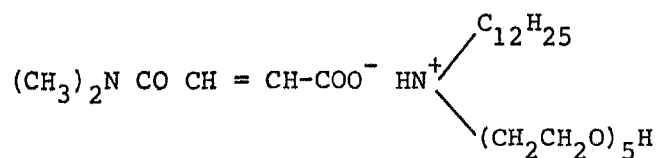
25 10) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina, 30 % de agua, 40 % de la sal de trietanolamina del ácido p-Nitro-(N-etanol) anilido glutárico de fórmula general:



en que la relación ácido/base es de 1 a 2.

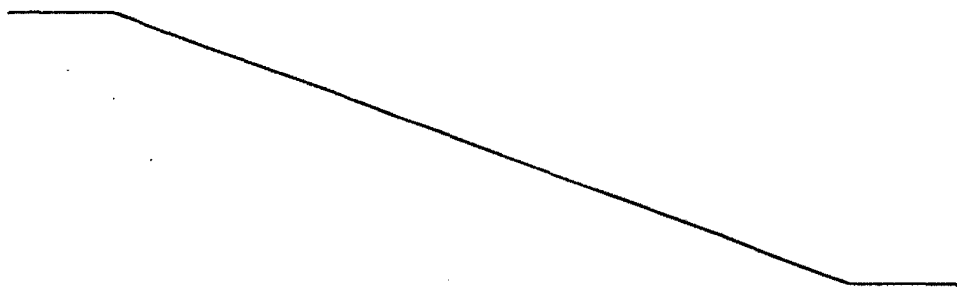
Esta composición presenta una prueba IP 125 positiva al 2 %.

11) Composición constituida por el 30 % de trietanolamina, 30 % de H₂O y 40 % de la sal de la dodecilamina oxietilada con 5 moles de óxido de etilo del ácido dimetil amino maleico de fórmula general:



10 Esta composición presenta una prueba IP 125 positiva al 2 %.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 24135 A/78, depositada en Italia en 2 de Junio de 1978, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para evitar la oxidación de materia-
les ferrosos originada por medios acuosos lubricantes, carac-
terizado porque al medio acuoso lubricante se adicionan
5 sales amínicas de las monoamidas secundarias y terciarias
de la serie homóloga de los ácidos biocarboxílicos conte-
niendo de 2 a 10 átomos de carbono, en que los dos sustituyen-
tes sobre el nitrógeno amídico se seleccionan uno de ellos
de entre un grupo alquílico con 1 - 18 átomos de carbono,
10 un grupo fenílico, fenílico sustituido con F, Cl, Br, NO₂,
alcohólico con 2 - 5 átomos de carbono, y el otro de entre
H, un grupo alquílico con 1 - 4 átomos de carbono, alcohólico
con 2 - 5 átomos de carbono, oxietilénico, oxipropilénico
o mixto oxietilénico - oxipropilénico con grado de
15 oxietilación y oxipropilación comprendido entre 1 y 20.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, carac-
terizado porque como sal amínica se elige la monoamida del
ácido adípico con la propanolanilina, siendo salificada la
función ácida de la amida con tri-, di-, o monoetanolamina.

20 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, carac-
terizado porque como sal amínica se elige la monoamida del
ácido adípico con la anilina N-oxietilada con 5 moles de
óxido de etileno, siendo salificada la función ácida de
dicha amida con mono-, di-, o trietanolamina.

25 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, carac-
terizado porque como sal amínica se elige la monoamida del
ácido maleico con la p-nitro-N-metilanilina, siendo salificada
la función ácida de dicha amida con mono-, di-, o trietanolamina.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como sal amónica se elige la monoamida del ácido glutárico con la dodecilamino-N-(polioxietilen)amina, en que el grado de oxietilación es igual a 10, siendo salificada dicha amida con mono-, di-, o trietanolamina.

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichas sales amónicas se incorporan en el medio acuoso lubricante en un 0,5 al 50 % en peso.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque al medio acuoso lubricante se adicionan, además, poliglicoles hidrosolubles oxietilado-oxipropilados, en un 0,1 a un 20 % en peso respecto a las sales amónicas.

8^a.- PROCEDIMIENTO PARA EVITAR LA OXIDACION DE MATERIALES FERROSOS ORIGINADA POR MEDIOS ACUOSOS LUBRICANTES, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de doce hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 29 de Mayo de 1979.

SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO
p. p. Fdo. J. M. Valentín-Fernández

