



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104928002 B

(45)授权公告日 2017.11.28

(21)申请号 201410106194.3

C08G 18/73(2006.01)

(22)申请日 2014.03.20

C08G 18/76(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C10N 40/22(2006.01)

申请公布号 CN 104928002 A

C10N 30/12(2006.01)

(43)申请公布日 2015.09.23

(56)对比文件

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 103374085 A,2013.10.30,

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

US 5053153 ,1991.10.01,

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

CN 102766518 A,2012.11.07,

CN 103343033 A,2013.10.09,

CN 102220183 A,2011.10.19,

审查员 张明辉

(72)发明人 赵敏 段庆华 黄作鑫 辛世豪

(51)Int.Cl.

C10M 173/02(2006.01)

C10M 149/20(2006.01)

C08G 18/62(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

全合成切削液组合物

(57)摘要

本发明提供了一种全合成切削液组合物及提高全合成切削液抗硬水稳定性能的方法、提高全合成切削液防锈性能的方法。本发明所述的全合成切削液组合物包括曼尼希碱脲衍生物分散剂、乳化剂、碱保持剂和余量的水,其中所述曼尼希碱脲衍生物分散剂的制备方法包括:(1)在烷基化反应催化剂存在下,使苯酚和/或单邻位烷基酚与聚烯烃反应,收集烷基化产物;(2)将步骤(1)得到的烷基化产物与多烯多胺、醛发生曼尼希反应,得到曼尼希碱产物;(3)将步骤(2)的曼尼希碱产物与异氰酸酯反应,收集产物。本发明的全合成切削液组合物具有优异的抗硬水稳定性能和防锈性能,能够充分满足在水质硬度较大的地区使用的要求。

1. 一种全合成切削液组合物,包括曼尼希碱脲衍生物分散剂、乳化剂、碱保持剂和余量的水,其中所述曼尼希碱脲衍生物分散剂的制备方法包括:(1)在烷基化反应催化剂存在下,使苯酚和/或单邻位烷基酚与聚烯烃反应,收集烷基化产物;(2)将步骤(1)得到的烷基化产物与多烯多胺、醛发生曼尼希反应,得到曼尼希碱产物;(3)将步骤(2)的曼尼希碱产物与异氰酸酯反应,收集产物;所述乳化剂选自烷基苯磺酸钠、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚和脂肪酸酯中的一种或多种;所述碱保持剂选自烷基醇胺和/或无机碱;所述曼尼希碱脲衍生物分散剂占组合物总质量的0.1%~10%;所述乳化剂占组合物总质量的5%~30%;所述碱保持剂占组合物总质量的5%~45%。

2. 按照权利要求1所述的组合物,其特征在于,在制备所述曼尼希碱脲衍生物分散剂的步骤(1)中,所述的聚烯烃为聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯和前面任意两种或两种以上烯烃共聚后的共聚烯烃,所述的单邻位烷基酚优选烷基碳原子数为1-6的单邻位烷基酚,所述的烷基化反应催化剂选自Lewis酸催化剂,所述苯酚和/或单邻位烷基酚、聚烯烃和烷基化反应催化剂的摩尔比为1~3:1~2:0.1~0.5,反应时间为0.5h~10h,反应温度为0℃~200℃。

3. 按照权利要求1所述的组合物,其特征在于,在制备所述曼尼希碱脲衍生物分散剂的步骤(1)中,所述的聚烯烃为聚 α -烯烃,所述的单邻位烷基酚优选烷基碳原子数为1-6的单邻位烷基酚,所述的烷基化反应催化剂选自Lewis酸催化剂,所述苯酚和/或单邻位烷基酚、聚烯烃和烷基化反应催化剂的摩尔比为1~3:1~2:0.1~0.5,反应时间为0.5h~10h,反应温度为0℃~200℃。

4. 按照权利要求1所述的组合物,其特征在于,在制备所述曼尼希碱脲衍生物分散剂的步骤(2)中,所述的多烯多胺具有以下通式:



其中x为1~10的整数,y为整数2或者3,所述的醛为C₁~C₇的脂肪醛,所述步骤(1)得到的烷基化产物、所述多烯多胺和所述醛之间的摩尔比为1~3:1~3:0.1~2,所述曼尼希反应的温度为50℃~200℃,所述曼尼希反应的时间为1h~10h。

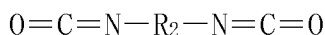
5. 按照权利要求1所述的组合物,其特征在于,在制备所述曼尼希碱脲衍生物分散剂的步骤(3)中,所述异氰酸酯选自脂肪族异氰酸酯和/或芳香族异氰酸酯,其结构为:



其中R₁为烷基和/或芳基,x为1-3之间的整数;

所述步骤(2)的曼尼希碱产物与所述异氰酸酯之间的摩尔比在1~50:1~10之间,所述反应的温度在50℃~200℃之间,所述反应的时间在1h~10h之间。

6. 按照权利要求5所述的组合物,其特征在于,所述异氰酸酯选自脂肪族双异氰酸酯和/或芳香族双异氰酸酯,其结构为:



其中R₂为C₁~C₂₀的亚烷基、芳基亚烷基、亚芳基和烷基亚芳基中的一种或多种。

7. 按照权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述烷基苯磺酸钠的结构为:R-C₆H₄-SO₃Na,其中的R基为C₁₀~C₂₀烷基。

8. 按照权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述烷基酚聚氧乙烯醚的结构为:CH₃

$(\text{CH}_2)_x\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_y\text{OH}$, 其中 x 为 5-15 之间的整数, y 为 1~150 之间的整数。

9. 按照权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述乳化剂选自烷基苯磺酸钠和烷基酚聚氧乙烯醚的混合物, 二者之间的质量比为 30~70:70~30。

10. 一种全合成切削液组合物, 包括曼尼希碱脲衍生物分散剂、乳化剂、碱保持剂、钙皂分散剂和余量的水, 其中所述曼尼希碱脲衍生物分散剂的制备方法包括: (1) 在烷基化反应催化剂存在下, 使苯酚和/或单邻位烷基酚与聚烯烃反应, 收集烷基化产物; (2) 将步骤 (1) 得到的烷基化产物与多烯多胺、醛发生曼尼希反应, 得到曼尼希碱产物; (3) 将步骤 (2) 的曼尼希碱产物与异氰酸酯反应, 收集产物; 所述乳化剂选自烷基苯磺酸钠、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚和脂肪酸酯中的一种或多种; 所述碱保持剂选自烷基醇胺和/或无机碱; 所述钙皂分散剂选自异构醇聚氧乙烯醚、 α -甘油单烷基醚 α' -磺酸盐、 α -磺基脂肪酸甲酸盐、 α -酰基 α' -磺酰基二甘油酯、酰基 N -甲基牛磺酸盐、脂肪酸异丙酰基硫酸酯盐、烷基硫酸盐和烷基苯磺酸盐的一种或多种; 所述曼尼希碱脲衍生物分散剂占组合物总质量的 0.1%~10%; 所述乳化剂占组合物总质量的 5%~30%; 所述碱保持剂占组合物总质量的 5%~45%; 所述钙皂分散剂占组合物总质量的 0.1%~8%。

11. 一种全合成切削液组合物, 包括曼尼希碱脲衍生物分散剂、乳化剂、碱保持剂、防锈剂和余量的水, 其中所述曼尼希碱脲衍生物分散剂的制备方法包括: (1) 在烷基化反应催化剂存在下, 使苯酚和/或单邻位烷基酚与聚烯烃反应, 收集烷基化产物; (2) 将步骤 (1) 得到的烷基化产物与多烯多胺、醛发生曼尼希反应, 得到曼尼希碱产物; (3) 将步骤 (2) 的曼尼希碱产物与异氰酸酯反应, 收集产物; 所述乳化剂选自烷基苯磺酸钠、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚和脂肪酸酯中的一种或多种; 所述碱保持剂选自烷基醇胺和/或无机碱; 所述防锈剂选自硼酸酯、硼酸盐、醇胺和酰胺中的一种或多种; 所述曼尼希碱脲衍生物分散剂占组合物总质量的 0.1%~10%; 所述乳化剂占组合物总质量的 5%~30%; 所述碱保持剂占组合物总质量的 5%~45%; 所述防锈剂占组合物总质量的 5%~30%。

12. 一种全合成切削液组合物, 包括曼尼希碱脲衍生物分散剂、乳化剂、碱保持剂、耦合剂和余量的水, 其中所述曼尼希碱脲衍生物分散剂的制备方法包括: (1) 在烷基化反应催化剂存在下, 使苯酚和/或单邻位烷基酚与聚烯烃反应, 收集烷基化产物; (2) 将步骤 (1) 得到的烷基化产物与多烯多胺、醛发生曼尼希反应, 得到曼尼希碱产物; (3) 将步骤 (2) 的曼尼希碱产物与异氰酸酯反应, 收集产物; 所述乳化剂选自烷基苯磺酸钠、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚和脂肪酸酯中的一种或多种; 所述碱保持剂选自烷基醇胺和/或无机碱; 所述耦合剂选自高级醇、多元醇、醇醚和二元酸双酯中的一种或多种; 所述曼尼希碱脲衍生物分散剂占组合物总质量的 0.1%~10%; 所述乳化剂占组合物总质量的 5%~30%; 所述碱保持剂占组合物总质量的 5%~45%; 所述耦合剂占组合物总质量的 1%~25%。

13. 一种提高全合成切削液抗硬水稳定性能的方法, 该方法是将权利要求 1-9 之一中所述的曼尼希碱脲衍生物分散剂、乳化剂、碱保持剂和余量的水混合。

14. 一种提高全合成切削液防锈性能的方法, 该方法是将权利要求 1-9 之一中所述的曼尼希碱脲衍生物分散剂、乳化剂、碱保持剂和余量的水混合。

全合成切削液组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种全合成切削液组合物,尤其涉及抗硬水稳定性能及防锈性能优异的全合成切削液组合物。

背景技术

[0002] 切削液在金属切削加工过程中起到润滑、冷却加工工具和部件的作用,其性能指标直接影响切削加工的质量、效率和成本。水基金属切削液于20世纪40年代问世,随着技术的发展,市场上出现了全合成的切削液,是由表面活性剂、水溶性防锈剂和水溶性润滑剂组成,是一种颗粒极小的胶体溶液,其润湿性好,渗透能力强,冷却和清洗性能好,也有一定的润滑作用,而且其稳定性较乳化液好,使用周期长。在现场使用时,全合成切削液通常需要用90%以上的水进行稀释。如果稀释液用水的水质硬度较大,容易导致稀释液可见性变差,严重时会与体系的功能添加剂发生反应,使其析出、凝结并沉淀。

[0003] 国内外关于水基切削液组合物有众多的报道和专利文献。专利CN101104831A报道了一种微乳化不锈钢切削液。该切削液由烷基酚聚氧乙烯醚或脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂、氯化石蜡、油酸、三乙醇胺等添加剂和基础油、水组成,专用于不锈钢的切削液加工。专利CN101560430A报道了一种全合成切削液,采用表面活性剂、聚乙二醇、硼砂、杀菌剂、pH值调节剂与余量去离子水调和而成,解决了现有全合成切削液钴元素浸出的问题。专利JP2007186537公开了一种加工铸铁而不变色的高性能水基切削液,由饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、二元羧酸、脂肪酸金属盐等组成。专利CN102876439A公开了一种切削液,由二乙醇胺、单乙醇胺、丁二酸、硼酸盐、甘油、乳化剂、防锈剂等组成。

[0004] 专利US4117011报道了用高分子烷基取代酚、醛、胺和环氧化物反应制得的曼尼希碱产物,该产物在润滑油中具有很好的分散性能,且对汽油等燃油具有很好的清净性能;专利US6117198报道了用聚异丁烯基取代的琥珀酸酐分别与乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺反应制得聚异丁烯基取代琥珀酰亚胺中间体,然后该中间体再与醛和烷基酚发生曼尼希反应得到曼尼希碱产物;专利CN1541200A报道了羟基芳族化合物、醛和胺的低分子量曼尼希碱缩合物,其中取代基碳原子的数目不超过80,可以用作润滑油中的分散剂。

[0005] 水基切削液在当今的机械加工行业有着越来越广泛的应用。切削液作为一种特殊的机械加工过程介质,由于自身组成特点和外界因素的影响,其在使用过程中可能出现一些常见的问题,比如抗硬水或皂聚集问题。水基切削液一方面水中有大量的钙镁离子,另一方面是切削液配方中大多会添加脂肪酸,二者很容易形成脂肪酸皂。脂肪酸皂的形成并不会对切削液的性能有坏的影响,皂的聚集才是需要解决的关键问题。在硬水状况下尤其是长时间补水会形成大量的皂,脂肪酸皂发生聚集则会对切削液及机械加工过程会产生一定的负面影响,有可能导致乳液不稳定、造成浓缩液消耗量增大。当皂在机床内或是集中供液系统中与泡沫、金属粉末、杂油等成分粘结在一起,形成浮渣甚至是粘稠物质时,带来的问题会更多,它们漂浮或堆积在工作液中,不但对过滤系统造成影响,引起堵塞、过滤纸

的消耗增多、现场卫生状况差,而且残留在刀具、量具和传动系统中会导致加工精度问题。这些问题都对切削液自身的抗硬水稳定性能提出了更高的要求。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种全合成切削液组合物及提高全合成切削液抗硬水稳定性能的方法、提高全合成切削液防锈性能的方法。

[0007] 本发明所述的全合成切削液组合物包括曼尼希碱脲衍生物分散剂、乳化剂、碱保持剂和余量的水,其中所述曼尼希碱脲衍生物分散剂的制备方法包括:

[0008] (1)在烷基化反应催化剂存在下,使苯酚和/或单邻位烷基酚与聚烯烃反应,收集烷基化产物;

[0009] (2)将步骤(1)得到的烷基化产物与多烯多胺、醛发生曼尼希反应,得到曼尼希碱产物;

[0010] (3)将步骤(2)的曼尼希碱产物与异氰酸酯反应,收集产物。

[0011] 在步骤(1)中,所述的聚烯烃为聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯、聚 α -烯烃和前面任意两种或两种以上烯烃共聚后的共聚烯烃,优选聚异丁烯,所述聚烯烃的数均分子量为300~5000,优选800~3000,更优选500~2500。

[0012] 所述的单邻位烷基酚优选烷基碳原子数为1-6的单邻位烷基酚,最优选邻甲酚。

[0013] 所述的烷基化反应催化剂选自Lewis酸催化剂,优选三氯化铝、三氟化硼、四氯化锡、四溴化钛、三氟化硼苯酚、三氟化硼醇络合物和三氟化硼醚络合物的一种或多种,最优选三氟化硼乙醚和/或三氟化硼甲醚。

[0014] 所述苯酚和/或单邻位烷基酚、聚烯烃和烷基化反应催化剂的摩尔比为1~3:1~2:0.1~0.5,优选1.5~3:1~1.5:0.1~0.4,最优选1.5~3:1~1.2:0.2~0.4;反应时间为0.5h~10h,优选1h~8h,最优选3h~5h;反应温度为0℃~200℃,优选20℃~150℃,最优选50℃~100℃。

[0015] 在步骤(2)中,所述的多烯多胺具有以下通式:

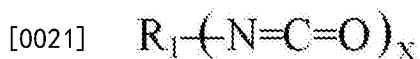
[0016] $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_y[(\text{NH}(\text{CH}_2)_y)_x\text{NH}_2]$

[0017] 其中x为1~10的整数,y为整数2或者3。所述的多烯多胺优选二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、六乙烯七胺、七乙烯八胺、八乙烯九胺、九乙烯十胺和十乙烯十一胺中的一种或多种,最优选四乙烯五胺。多烯多胺可以由氨和二卤代烷烃例如二氯烷烃反应制备。

[0018] 所述的醛优选 $\text{C}_1\sim\text{C}_7$ 的脂肪醛,最优选多聚甲醛、低聚甲醛和甲醛中的一种或多种。

[0019] 所述步骤(1)得到的烷基化产物、所述多烯多胺和所述醛之间的摩尔比为1~3:1~3:0.1~2,优选1.5~2.5:1.5~2.5:0.5~1.5,最优选1.9~2.5:1.5~2.1:1~1.5;所述曼尼希反应的温度为50℃~200℃,优选60℃~150℃,最优选80℃~130℃;所述曼尼希反应的时间为1h~10h,优选2h~8h,最优选3h~6h。

[0020] 在步骤(3)中,所述异氰酸酯选自脂肪族异氰酸酯和/或芳香族异氰酸酯,其结构为:

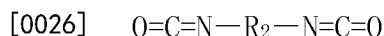


[0022] 其中 R_1 为烷基和/或芳基,优选 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、芳基烷基、芳基和烷基芳基中的一种或多种, x 为1-3之间的整数,优选1或2。

[0023] 所述异氰酸酯可以选用甲苯单异氰酸酯、二异氰酸己二酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、三甲基1,6-亚己基二异氰酸酯(TMHDl)、反式环己烷二异氰酸酯(CHDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚合异氰酸酯(PMDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、对亚苯基二异氰酸酯(PPDI)、萘基二异氰酸酯(NDI)和四甲基亚二甲苯二异氰酸酯(TMXDI)中的一种或多种。

[0024] 所述异氰酸酯优选脂肪族单异氰酸酯、脂肪族双异氰酸酯、芳香族单异氰酸酯和芳香族双异氰酸酯中的一种或多种,最优选脂肪族双异氰酸酯和/或芳香族双异氰酸酯。

[0025] 所述脂肪族双异氰酸酯和/或芳香族双异氰酸酯的结构为:



[0027] 其中 R_2 为 $C_1\sim C_{20}$ 的亚烷基、芳基亚烷基、亚芳基和烷基亚芳基中的一种或多种,如亚丙基、亚丁基,亚戊基、亚己基、亚癸基、亚环己基、亚苯基、亚甲基、二苯基亚甲基、和亚萘基中的一种或多种,优选 $C_1\sim C_{10}$ 的亚烷基、亚芳基、 $C_1\sim C_6$ 烷基亚芳基,最优选 $C_3\sim C_8$ 的亚烷基、亚苯基、 $C_1\sim C_3$ 烷基亚苯基。

[0028] 所述步骤(2)的曼尼希碱产物与所述异氰酸酯之间的摩尔比在1~50:1~10之间,优选在1~30:1~5之间,最优选在1~10:1~2之间;所述反应的温度在 $50^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 之间,优选在 $80^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 之间,最优选在 $100^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$ 之间;所述反应的时间在1h~10h之间,优选在2h~8h之间,最优选在3h~6h之间。

[0029] 在步骤(3)的反应中可以通入惰性气体,优选通入氮气。

[0030] 在上述步骤(1)、(2)和(3)的反应中还可以加入溶剂或稀释剂,所述溶剂选自沸点在 $100^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ 之间的烃类,例如甲苯、二甲苯、150号溶剂汽油,所述溶剂的加入量约为步骤(1)中聚烯烃质量的2%~80%,优选5%~60%,最优选5%~30%;所述稀释剂包括矿物润滑油、聚烯烃、聚醚中的一种或多种,所述稀释剂的加入量约为步骤(1)中聚烯烃质量的5%~80%,优选10%~70%,最优选10%~60%。

[0031] 其中所述矿物润滑油可以选用API I、II、III类矿物润滑油基础油,优选 40°C 粘度为20~120厘斯(cSt)、粘度指数至少在50以上矿物润滑油基础油,更优选 40°C 粘度为28~110厘斯(cSt)、粘度指数至少在80以上的矿物润滑油基础油。

[0032] 所述聚烯烃是由乙烯、丙烯、 α -烯烃单独聚合或共聚合而得到的聚烯烃,所述 α -烯烃包括正丁烯、异丁烯、正戊烯、正己烯、正辛烯和正癸烯中的一种或多种,优选 100°C 粘度为2~25厘斯(cSt)的聚 α -烯烃(PAO),最优选地 100°C 粘度为6~10厘斯(cSt)。所述聚烯烃的数均分子量为500~3000,优选700~2500,最优选1000~2000。

[0033] 所述聚醚是由醇与环氧化物反应所生成的聚合物,所述醇为乙二醇和/或1,3-丙二醇,所述的环氧化物为环氧乙烷和/或环氧丙烷,所述聚醚的数均分子量为500~3000,优选700~3000,最优选1000~2500。

[0034] 本发明组合中所使用的曼尼希碱脲衍生物分散剂占组合总质量的0.1%~10%,优选0.2%~8%,最优选0.3%~5%。

[0035] 所述乳化剂选自烷基苯磺酸钠、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚和脂肪酸酯中的一种或多种。

[0036] 所述烷基苯磺酸钠的结构为： $R-C_6H_4-SO_3Na$ ，其中的R基为C10~C20烷基，优选C12~C18烷基，例如可以选用十二烷基苯磺酸钠、十四烷基苯磺酸钠。

[0037] 所述烷基酚聚氧乙烯醚的结构为： $CH_3(CH_2)_x C_6H_4(OC_2H_4)_y OH$ ，其中x为5-15之间的整数，优选6~12之间的整数，y为1~150之间的整数，优选4~50之间的整数。所述烷基酚聚氧乙烯醚可以选用辛基酚聚氧乙烯醚和/或壬基酚聚氧乙烯醚，商品牌号可以选用NP、OP、TX系列，例如可以选用NP10、NP15、NP50、OP-4、OP-7和TX-10中的一种或多种。

[0038] 所述脂肪醇聚氧乙烯醚的结构为： $RO-(CH_2CH_2O)_n-H$ ，其中R为C10~C20的烃基，优选C12~C18的烃基，n为1~20之间的整数，优选2~15之间的整数。所述脂肪醇聚氧乙烯醚优选 $C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_n-H$ ，n为2~10之间的整数，商品牌号为AE03、AE05、AE07、AE09。

[0039] 所述脂肪酸酯为脂肪酸与C1~C8醇和/或C1~C6醇胺的酯化反应产物。

[0040] 所述脂肪酸优选C10~C20脂肪酸，最优选C12~C18脂肪酸，例如可以选用月桂酸、豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸中的一种或多种。

[0041] 所述C1~C8醇优选C2~C6醇，例如可以选用异丁醇、异辛醇、乙二醇、甘油、丙二醇和季戊四醇中的一种或多种。

[0042] 所述C1~C6醇胺优选单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺和二乙二醇胺中的一种或多种，最优选三乙醇胺、异丙醇胺和二异丙醇胺中的一种或多种。

[0043] 所述脂肪酸酯优选C12~C18脂肪酸与甘油、丙二醇、异辛醇和三乙醇胺中的一种或多种发生酯化反应的产物，例如可以选用甘油单硬脂酸酯、甘油单油酸酯、甘油单月桂酸酯、丙二醇单硬脂酸酯、丙二醇单油酸酯、丙二醇单月桂酸酯、硬脂酸异辛酯和三乙醇胺油酸单酯中的一种或多种，商品牌号为GMS、GMO、GML、BPMS、BPMO、BPML、EHMS、FM。

[0044] 所述乳化剂优选烷基苯磺酸钠和烷基酚聚氧乙烯醚的混合物，二者之间的质量比为30~70:70~30，优选40~60:60~40。

[0045] 所述乳化剂占本发明组合物总质量的5%~30%，优选8%~28%，最优选10%~25%。

[0046] 所述碱保持剂选自烷基醇胺和/或无机碱。

[0047] 所述烷基醇胺可以选用C2~C10烷基醇胺，例如可以选用单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、2-胺基2-甲基-1-丙醇、二乙基氨乙醇和二乙二醇胺中的一种或多种，优选二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺和二异丙醇胺中的一种或多种，最优选三乙醇胺和/或异丙醇胺。

[0048] 所述无机碱可以选用氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化铝、碳酸钠、碳酸钾和碳酸氢钠中的一种或多种，优选氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和碳酸氢钠中的一种或多种，最优选氢氧化钠。

[0049] 所述碱保持剂占本发明组合物总质量的5%~45%，优选10%~42%，最优选20%~40%。

[0050] 本发明的组合物中优选加入钙皂分散剂，所述钙皂分散剂选自异构醇聚氧乙烯醚中、 α -甘油单烷基醚 α' -磺酸盐、 α -磺基脂肪酸甲酸盐、 α -酰基 α' 磺酰基二甘油酯、酰基N-甲

基牛磺酸盐、脂肪酸异丙酰基硫酸酯盐、烷基硫酸盐和烷基苯磺酸盐的一种或多种,优选异构醇聚氧乙烯醚,最优选异构十碳醇聚氧乙烯醚,商品牌号例如可以选用XP30、XP40、XP50、XP60、XP70、XP80、XP90、XP100、XP140。

[0051] 所述钙皂分散剂占本发明组合物总质量的0.1%~8%,优选0.2%~5%,最优选0.3%~3%。

[0052] 本发明的组合物中优选加入防锈剂,所述防锈剂选自硼酸酯、硼酸盐、醇胺和酰胺中的一种或多种,例如可以选用三异丙醇胺环硼酸酯、三乙醇胺硼酸酯、乙醇胺和三乙醇酰胺中的一种或多种,优选硼酸酯,最优选三乙醇胺硼酸酯。

[0053] 所述防锈剂占本发明组合物总质量的5%~30%,优选8%~25%,最优选10%~20%。

[0054] 本发明的组合物中还可以加入耦合剂,所述耦合剂可以选自高级醇、多元醇、醇醚和二元酸双酯中的一种或多种。所述高级醇可以选自C6-C18的一元醇,优选十醇、十二醇、十四醇和十六醇中的一种或多种,最优选十醇和/或十二醇。

[0055] 所述耦合剂占本发明组合物总质量的1%~25%,优选5%~20%,最优选10%~15%。

[0056] 在本发明的全合成切削液组合物中还可以加入极压剂、杀菌剂和抗泡剂中的一种或多种,而且其用量从本领域的常规用量。

[0057] 本发明还提供了一种提高全合成切削液抗硬水稳定性能的方法,该方法是将上述曼尼希碱脲衍生物分散剂、乳化剂、碱保持剂和余量的水混合。

[0058] 本发明还提供了一种提高全合成切削液防锈性能的方法,该方法是将上述曼尼希碱脲衍生物分散剂、乳化剂、碱保持剂和余量的水混合。

[0059] 本发明的全合成切削液组合物具有优异的抗硬水稳定性能和防锈性能,能够充分满足在水质硬度较大的地区使用的要求。

具体实施方式

[0060] 下面对本发明的具体实施方式进行详细说明。

[0061] 在以下实施方式中提到的百分比,均指的是质量百分比,特别说明除外。

[0062] 所选用原料:

[0063] 邻甲酚,国药集团化学试剂有限公司,化学纯

[0064] 聚异丁烯,吉林化工厂

[0065] 二乙烯三胺,北京化工厂,化学纯

[0066] 三乙烯四胺,国药集团化学试剂有限公司,化学纯

[0067] 四乙烯五胺,国药集团化学试剂有限公司,化学纯

[0068] 甲醛,国药集团化学试剂有限公司,化学纯

[0069] 三氟化硼乙醚,国药集团化学试剂有限公司,分析纯

[0070] 二甲苯,北京化工厂,分析纯

[0071] 二异氰酸己二酯(HDI),东京化成工业株式会社生产,化学纯

[0072] 甲苯二异氰酸酯(TDI),东京化成工业株式会社生产,化学纯

[0073] 乳化剂,十二烷基苯磺酸钠,浙江新海天生物科技有限公司,ABS;

[0074] 乳化剂,壬基酚聚氧乙烯醚,江苏海安石油化工厂,NP10;

[0075] 钙皂分散剂,烷基醇聚氧乙烯醚,广州共桦化工有限公司,XP30;

[0076] 钙皂分散剂,烷基醇聚氧乙烯醚,广州共桦化工有限公司,XP70;

[0077] 防锈剂,三乙醇胺硼酸酯,上海南翔试剂有限公司,标记为APE;

[0078] 防锈剂,三异丙醇胺环硼酸酯,上海海曲化工有限公司,标记为TCB;

[0079] 碱保持剂,三乙醇胺,新都石油添加剂厂;

[0080] 碱保持剂,异丙醇胺,新都石油添加剂厂;

[0081] 高级醇,十醇,国药集团化学试剂有限公司;

[0082] 高级醇,十二醇,国药集团化学试剂有限公司。

[0083] 实施例1聚异丁烯邻甲酚的制备

[0084] 在装有搅拌器、温度计、冷凝管和滴液漏斗的500ml四口烧瓶中,加入邻甲酚34.93g、催化剂三氟化硼乙醚6.88g、正己烷溶剂100ml和聚异丁烯(Mn=1000)161.61g在80℃反应2h。反应结束后,使用5%的氢氧化钾溶液清洗反应混合物一次,并用热水水洗至中性以除去催化剂,然后减压蒸馏除去溶剂及未反应的邻甲酚。合成产物为聚异丁烯邻甲酚,其羟价为53.49mg/g。羟价测定方法为GB/T7383-2007中的乙酰法。

[0085] 对比例1

[0086] 将实施例1中制得的聚异丁烯邻甲酚40.01g在氮气保护下加到500ml装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧杯中,然后加入四乙烯五胺7.19g、甲醛3.25g,并加入二甲苯56ml作为反应溶剂,在80℃反应2h,待反应结束后,减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水,得到最终的曼尼希碱对比清净分散剂DB-1。

[0087] 对比例2

[0088] 将实施例1中制得的聚异丁烯邻甲酚58.80g在氮气保护下加到500ml装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧杯中,然后加入二乙烯三胺5.78g、甲醛4.78g,并加入二甲苯67ml作为反应溶剂,在100℃反应1.5h,待反应结束后,减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水,得到最终的曼尼希碱对比清净分散剂DB-2。

[0089] 对比例3(参照CN103374085A中的制备方法)

[0090] 将实施例1中制得的聚异丁烯邻甲酚58.80g在氮气保护下加到500ml装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧杯中,然后加入二乙烯三胺5.78g、甲醛4.78g,并加入二甲苯67ml作为反应溶剂,在100℃反应1.5h,降温至室温,加入3.02g对甲酚、4.78g甲醛,在80℃反应1h。待反应结束后,减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水,得到最终的曼尼希碱对比清净分散剂DB-3。

[0091] 对比例4

[0092] 将实施例1中制得的聚异丁烯邻甲酚51.33g在氮气保护下加到500ml装有搅拌器、温度计和分液器的四口烧杯中,然后加入三乙烯四胺7.16g、甲醛4.16g,并加入二甲苯74ml作为反应溶剂,在90℃反应1.5h,待反应结束后,减压蒸馏除去溶剂及生成的少量水,得到最终的曼尼希碱对比清净分散剂DB-4。

[0093] 实施例2

[0094] 将对比例1中制得的DB-1清净分散剂45.66g加入到带搅拌的250ml反应釜中,加入六亚甲基二异氰酸酯(HDI)0.96g,搅拌,在氮气气氛下,加热升温至90℃,在此温度下反应3.5h,停止加热,继续通氮气至反应物冷却至室温,收集产物,得到本发明的曼尼希碱衍生物分散剂MN-1。

[0095] 实施例3

[0096] 将对比例2中制得的DB-2清净分散剂44.12g加入到带搅拌的250ml反应釜中,加入六亚甲基二异氰酸酯(HDI)4.71g,搅拌,在氮气气氛下,加热升温至100℃,在此温度下反应4h,停止加热,继续通氮气至反应物冷却至室温,收集产物,得到本发明的曼尼希碱脲衍生物分散剂MN-2。

[0097] 实施例4

[0098] 将对比例4中制得的DB-4清净分散剂44.09g加入到带搅拌的250ml反应釜中,加入甲苯二异氰酸酯(TDI)7.68g,搅拌,在氮气氛围下,加热升温至70℃,在此温度下反应2.5h,停止加热,继续通氮气至反应物冷却至室温,收集产物,得到本发明的曼尼希碱脲衍生物分散剂MN-3。

[0099] 全合成切削液的实施例5~9和对比例4~9

[0100] 全合成切削液的实施例5~9和对比例4~9的配方组成见表1。将表中各组分加入到调和容器中,在50℃加热搅拌2小时,分别配制得到切削液组合物。

[0101] 将这些全合成切削液组合物作为试验样品在6000ppm的水质中测试全合成切削液稳定性(见标准SH/T0365附录A)及单片防锈性能(见标准SH/T0365附录B),6000ppm为以CaCl₂配置的人工硬水,测试结果见表1。

[0102] 全合成切削液的稳定性试验按照如下方法进行:称取组合物试样5g,称准至0.1g,置于具塞量筒中,然后加硬度为6000ppm的水至100mL标线处,盖紧后摇匀1min,随即用移液管吸取50mL稀释液于50mL滴定管中,放置24h后观察皂或油层的析出体积,其中皂是在稀释液上面的一层白色的酯状物,如上层析出物为棕黄色之透明状液体即为油层。

[0103] 单片防锈性能试验按照如下方法进行:在无嘴平底烧杯中用硬度为6000ppm的水配制切削液组合物浓度为2%的稀释液200mL,用圆头玻璃棒搅拌2min,使其混合均匀,用圆头玻璃棒蘸取已配好的稀释液,在已处理好的试片上滴5滴,每滴直径为4~5mm,各滴间应保持一定的距离,不得连接,将试片放在润湿槽中的瓷板上,盖好润湿槽,之于35±2℃条件下静置,试验期满后,进行试片外观检查,将稀释液滴擦去,再用棉花蘸乙醇轻轻擦去残液,观察试片情况。其中24A表示24小时其防锈性为A,18B表示18小时其防锈性为B,依此类推。

[0104] 表1切削液组合物的组合及测试结果

[0105]

配方组成 (质量分数) /%	实施 例 5	对比 例 5	实施 例 6	对比 例 6	实施 例 7	对比 例 7	实施 例 8	对比 例 8	实施 例 9	对比 例 9	
曼尼希碱脲衍生 物分散剂的种类 及加入量	MN-1		MN-2		MN-2		MN-3		MN-2		
	3		2.5		1.5		2		1		
对比 清淨分 散剂	DB-1	3									
	DB-2				2.5						
	DB-3					1.5				1	
	DB-4							2			
乳化剂	ABS			14	14	9	9	13	13	11	11
	NP10	25	25	10	10	16	16	8	8	9	9
钙皂 分散剂	XP30					1.5	1.5			1	1
	XP70							1	1		
防锈剂	APE			17	17			15	15		
	TCB									15	15
碱保 持剂	三乙 醇胺	16	16	18	18	20	20	16	16	15	15
	异丙 醇胺	26	26	12	12	22	22	21	21	9	9
耦合剂	十醇									7	7
	十二醇									8	8
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
单片防锈性(级)	7B	4A	8A	5B	7B	4B	12B	9B	13B	10A	
乳液稳定性 / (ml) 皂	2	2.5	1.5	2	1.5	2	1	1.5	0.5	1	