

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3917676号

(P3917676)

(45) 発行日 平成19年5月23日(2007.5.23)

(24) 登録日 平成19年2月16日(2007.2.16)

(51) Int. Cl.

F I

| | | | |
|-----------------------|------------------|----------------|-------|
| C 1 O M 107/34 | (2006.01) | C 1 O M 107/34 | Z A B |
| C 1 O M 105/24 | (2006.01) | C 1 O M 105/24 | |
| C 1 O M 173/00 | (2006.01) | C 1 O M 173/00 | |
| C 1 O N 10/02 | (2006.01) | C 1 O N 10:02 | |
| C 1 O N 10/04 | (2006.01) | C 1 O N 10:04 | |

請求項の数 3 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-212477
 (22) 出願日 平成7年7月27日(1995.7.27)
 (65) 公開番号 特開平9-40982
 (43) 公開日 平成9年2月10日(1997.2.10)
 審査請求日 平成14年4月26日(2002.4.26)

(73) 特許権者 000115083
 ユシロ化学工業株式会社
 東京都大田区千鳥2丁目34番16号
 (73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 100094190
 弁理士 小島 清路
 (72) 発明者 佐藤 幸男
 神奈川県高座郡寒川町1580番地 ユシ
 ロ化学工業株式会社内
 (72) 発明者 淵上 正晴
 神奈川県高座郡寒川町1580番地 ユシ
 ロ化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属加工用潤滑油

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の一般式〔1〕で表される化合物を含有することを特徴とする金属加工用潤滑油（但し、下記の式〔2〕で表される化合物は除く。）。



（上記式中、Rは炭素数1～30の炭化水素基、R'は炭素数2～4のアルキレン基であり、1は1～100の整数、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアミンの水素イオン付加物であり、mは1～5の整数、nはMの価数に対応する整数である。）



（但し、上記式〔2〕中、Rは炭素数1～30の炭化水素基であり、1'は1～10の整数、M'はアルカリ金属であり、m'は1～5の整数である。） 10

【請求項2】

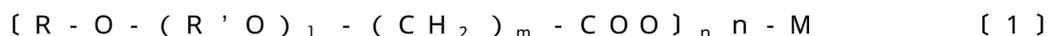
下記の一般式〔1〕で表される化合物を含有することを特徴とする金属加工用潤滑油。



（但し、上記式中、Rは炭素数1～30の炭化水素基、R'は炭素数2～4のアルキレン基であり、1は20～100の整数、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアミンの水素イオン付加物であり、mは1～5の整数、nはMの価数に対応する整数である。）

【請求項3】

下記の一般式〔1〕で表される化合物を含有することを特徴とする金属加工用潤滑油。 20



(但し、上記式中、Rは炭素数1～30の炭化水素基、R' Oはオキシエチレン基と、オキシプロピレン基又はオキシブチレン基であり、1は1～100の整数、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアミンの水素イオン付加物であり、mは1～5の整数、nはMの価数に対応する整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属加工用潤滑油に関する。本発明の金属加工用潤滑油は優れた潤滑性を有するとともに、廃水処理性も良好である。

10

【0002】

【従来の技術】

一般に、ポリアルキレンオキシド、ポリアルキレンオキシドアルキルエーテル及びポリアルキレンオキシドアルキルエステル等のポリアルキレンオキシド類は、流体潤滑性能に優れるため、主として流体潤滑領域を対象とする潤滑基剤或いは潤滑添加剤等として利用されている。また、上記ポリアルキレンオキシド類を金属加工用として適用した例が、特開平6-100875号公報等に開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリアルキレンオキシド系潤滑剤では、一般的に、実際に使用されている化合物は分岐構造を有するものであり、潤滑性が十分ではない。これはポリアルキレンオキシド類の境界潤滑性能が乏しいためであり、この性能が強く要求される金属の切削、研削及び塑性加工等の領域では、優れた潤滑性能を発揮するポリアルキレンオキシド類はいまだ得られていない。

20

【0004】

また、ポリアルキレンオキシド類として親水性が高いものを使用した場合、廃水処理時に使用する薬剤として、硫酸バンド等の凝集処理剤等を添加しても凝集を生ぜず、処理できないという問題をも有する。以上述べたように、潤滑性及び廃水処理性ともに優れたポリアルキレンオキシド類は見いだされていないのが実情である。

本発明は、上記問題点を解決するものであり、式〔1〕に特定する化合物を使用することにより、潤滑性、廃水処理性ともに優れた金属加工用潤滑油を提供することを目的とする。

30

【0005】

本発明者等は、上記の課題を解決すべく、ポリアルキレンオキシド類の構造と、それを用いて調製した潤滑油の潤滑性及び廃水処理性との関連について鋭意研究した結果、特定の構造を有するポリアルキレンオキシド類を使用することにより、優れた性能の金属加工用潤滑油が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の金属加工用潤滑油は、以下の通りである。

40

(1) 下記的一般式〔1〕で表される化合物を含有することを特徴とする金属加工用潤滑油(但し、下記の式〔2〕で表される化合物は除く。)



(上記式中、Rは炭素数1～30の炭化水素基、R'は炭素数2～4のアルキレン基であり、1は1～100の整数、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアミンの水素イオン付加物であり、mは1～5の整数、nはMの価数に対応する整数である。)



(但し、上記式〔2〕中、Rは炭素数1～30の炭化水素基であり、1'は1～10の整数、M'はアルカリ金属であり、m'は1～5の整数である。)

(2) 下記的一般式〔1〕で表される化合物を含有することを特徴とする金属加工用潤

50

滑油。



(但し、上記式中、Rは炭素数1～30の炭化水素基、R'は炭素数2～4のアルキレン基であり、lは20～100の整数、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアミンの水素イオン付加物であり、mは1～5の整数、nはMの価数に対応する整数である。)

(3) 下記的一般式〔1〕で表される化合物を含有することを特徴とする金属加工用潤滑油。



(但し、上記式中、Rは炭素数1～30の炭化水素基、R'はオキシエチレン基と、オキシプロピレン基又はオキシブチレン基であり、lは1～100の整数、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアミンの水素イオン付加物であり、mは1～5の整数、nはMの価数に対応する整数である。)

【0007】

上記「一般式〔1〕の化合物」において、上記「R」は炭化水素基であり、飽和基でもよいし、不飽和基でもよく、直鎖状或いは分岐を有するアルキル基、アルケニル基等である。また、アリル基、アルキルアリル基等の芳香族環を有する化合物であってもよい。これら炭化水素基の炭素数は1～30であり、4～24の範囲が好ましい。炭素数が30を越える場合は、親油性が強くなり（疎水性が高くなり）、併用することの多い水との相溶性に劣り、液安定性が低下する。炭素数が4～24の範囲であれば、オキシアルキレン鎖〔(R'O)_l〕との相関を考慮しながら、親水性と親油性とを適宜バランスさせることができる。

【0008】

上記「R'O」は、オキシエチレン基、オキシプロピレン基及びオキシブチレン基のうちの少なくとも1種である。これらオキシアルキレン基の付加モル数は1～100、特に5～60程度が適当である。上記化合物を水で希釈しない潤滑油に使用する場合は、「R'O」の疎水性が高いほど、言い換えればオキシエチレン基の量比が低いほど、また、オキシアルキレン基の全付加モル数が多いほど優れた性能の潤滑油を得ることができる。しかし、付加モル数が100を越えても、コストが嵩むばかりで、それ以上の性能向上はみられない。

【0009】

また、上記一般式〔1〕において、mが5を越える場合は、潤滑油に泡立ちを生ずる。このmは1～3であることが好ましく、この範囲であれば泡成りはほとんどなく、化合物或いは潤滑油を容易に調製することができる。この化合物は、アルコールにアルキレンオキシドを付加した後、常法により、ハロゲン元素を有するカルボン酸を反応させ、さらに塩とする方法、或いはアルコールにアルキレンオキシドを付加した後、酸化してカルボン酸とし、これをさらに塩とする方法等によって調製することができる。

【0010】

本発明の金属加工用潤滑油における上記化合物の含有量は、潤滑油全量を100重量部とした場合に、0.1～100重量部の範囲とすることができる。この含有量が0.1重量部未満では潤滑性が十分に向上せず好ましくない。また、本発明では、化合物の構造にもよるが0.5重量%程度の希薄水溶液であっても、十分に潤滑性等に優れた潤滑油を得ることができる。尚、水等他の成分を配合せず、化合物そのものを潤滑油として用いることもできる。

【0011】

更に、本発明においては、潤滑油の全量100重量部中、1～50重量部程度の鉱物油を含有させることができる。この場合、上記化合物の含有量は0.1～30重量部程度が好ましい。この化合物が0.1重量部未満では、この特定の化合物を使用することによる潤滑性及び廃水処理性が十分に向上せず、30重量部を越える場合は、粘度が高くなる傾向があり、取り扱いが難しくなることがある。鉱物油等を配合する場合は、この化合物の含

10

20

30

40

50

有量は0.5～25重量部、特に5～20重量部程度が好ましく、化合物の構造等を勘案しながら、適量の化合物を使用することにより、優れた性能の金属加工用潤滑油を得ることができる。

【0012】

また、潤滑油中の鉱物油が1重量部未満では、鉱物油配合による潤滑性の向上が十分ではなく、50重量部を越える場合は、油剤の安定性が低下する。この鉱物油の配合量は5～50重量部、特に25～45重量部が好ましく、この範囲であれば潤滑性と液安定性のバランスのとれた潤滑油が得られる。この鉱物油としては、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系等、通常、金属加工用潤滑油に使用されているものを、特に制限されることなく使用することができる。

10

【0013】

式〔1〕においてポリオキシアルキレンモノエーテルカルボン酸と塩を構成する上記「M」としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土類金属、アンモニウムその他、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン等の水素イオン付加物などが挙げられる。これらの中ではナトリウム等のアルカリ金属が好ましい。

【0014】

本発明の金属加工用潤滑油には、上記の必須成分の他、必要に応じて動植物油等の油脂、オレイン酸、カプリル酸等の各種脂肪酸、高級アルコール、アルカノールアミン等の基油、塩素系、硫黄系、リン系等の極圧添加剤、各種エステル等からなる油性向上剤、ソルビタンモノオレエート、石油スルホン酸等の防錆剤、シリコンオイル等の消泡剤、高級脂肪酸のアルカリ金属塩、ソルビタンの脂肪酸エステル等の界面活性剤などの他、防腐剤及び染料等を適宜配合することができる。

20

【0015】

また、本発明の金属加工用潤滑油は、上記の各成分を必要により配合し、混合することによって調製でき、各成分の配合の順序、配合に使用する装置、配合方法等、特に制限はされず、通常、この種の潤滑油の調製に使用される装置、方法等により調製することができる。

【0016】

本発明の金属加工用潤滑油では、カルボキシル基を持たないポリアルキレンオキシド類を潤滑成分とする従来の潤滑油と比較し、適用できる潤滑領域を、より厳しい領域、即ち境界潤滑領域に広げることが可能となる。また、カルボキシル基（若しくは塩）の導入により、親水性の高いポリオキシアルキレンアルキル（又はアルケニル、アリル、アルキルアリル等）エーテルでも、凝集処理剤による処理が可能となり、廃水処理において有利となる。

30

【0017】

即ち、本発明では、親水性の高いポリオキシアルキレン鎖を有する化合物を使用する場合であっても、上記のようにカルボキシル基（若しくは塩）を導入することにより、カルボキシル基等と凝集処理剤との反応によりフロックが形成されるため、その反応生成物を廃液中より比較的容易に除去することができる。更に、一般式〔1〕で表される化合物は、界面活性剤として非イオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤の両方の性質を併せ持ち、被乳化体の乳化、可溶化の点でも有用である。

40

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、実施例及び比較例によって更に詳しく説明する。

一般式〔1〕で表されるポリオキシアルキレンモノエーテルカルボン酸の塩は次のようにして得た。

反応生成物1；シクロヘキシルアルコール1モルに対し、定法に従ってプロピレンオキシド30モル及びエチレンオキシド5モルを順に付加させて得たポリオキシアルキレンモノシクロヘキシルエーテルと、クロロ酢酸ナトリウムとを、水酸化ナトリウムの存在下、減

50

圧下に反応させ、その後、副生した塩化ナトリウムを除去し、ポリオキシアルキレンモノシクロヘキシルエーテルカルボン酸のナトリウム塩（化合物1）を71重量%含有する反応生成物1を得た。

【0019】

反応生成物2；オクチルアルコール1モルに対し、定法に従ってプロピレンオキシド10モル及びエチレンオキシド10モルを順に付加させて得たポリオキシアルキレンモノオクチルエーテルと、クロロ酢酸カリウムとを、水酸化カリウムの存在下、減圧下に反応させ、その後、副生した塩化カリウムを除去し、ポリオキシアルキレンモノオクチルエーテルカルボン酸のカリウム塩（化合物2）を75重量%含有する反応生成物2を得た。

【0020】

反応生成物3；ステアリルアルコール1モルに対し、定法に従ってエチレンオキシド5モル、プロピレンオキシド30モル及びエチレンオキシド5モルを順に付加させて得たポリオキシアルキレンモノステアリルエーテルと、クロロ酢酸カリウムとを、水酸化カリウムの存在下、減圧下に反応させ、その後、副生した塩化カリウムを除去し、ポリオキシアルキレンモノステアリルエーテルカルボン酸のカリウム塩（化合物3）を58重量%含有する反応生成物3を得た。

【0021】

反応生成物4；ステアリルアルコール1モルに対し、定法に従ってエチレンオキシド5モル、プロピレンオキシド50モル及びエチレンオキシド5モルを順に付加させて得たポリオキシアルキレンモノステアリルエーテルと、クロロ酢酸ナトリウムとを、水酸化ナトリウムの存在下、減圧下に反応させ、その後、副生した塩化ナトリウムを除去し、ポリオキシアルキレンモノステアリルエーテルカルボン酸のナトリウム塩（化合物4）を45重量%含有する反応生成物4を得た。

【0022】

反応生成物5；ステアリルアルコール1モルに対し、定法に従ってブチレンオキシド20モル及びエチレンオキシド5モルを順に付加させて得たポリオキシアルキレンモノステアリルエーテルと、クロロ酢酸カリウムとを、水酸化カリウムの存在下、減圧下に反応させ、その後、副生した塩化カリウムを除去し、ポリオキシアルキレンモノステアリルエーテルカルボン酸のカリウム塩（化合物5）を60重量%含有する反応生成物5を得た。

【0023】

得られた反応生成物の組成を表1に示す。表1中のEOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシド及びBOはブチレンオキシドを表し、数字はそれぞれの付加モル数を表す。

【0024】

【表1】

10

20

30

表 1

| 化合物 | 原料アルコール | アルキレンオキシド | | | 塩の種類 | 反応生成物中の化合物の含有量(重量%) |
|-----|-------------|-----------|----|----|--------|---------------------|
| | | EO | PO | BO | | |
| 1 | シクロヘキサノール | 5 | 30 | — | ナトリウム塩 | 71 |
| 2 | オクチルアルコール | 10 | 10 | — | カリウム塩 | 75 |
| 3 | ステアリアルアルコール | 10 | 30 | — | カリウム塩 | 58 |
| 4 | | 10 | 50 | — | ナトリウム塩 | 45 |
| 5 | | 5 | — | 20 | カリウム塩 | 60 |

【0025】

表1の5種類の化合物の潤滑性及び廃水処理性を評価した。潤滑性については各化合物を含む反応生成物原液と化合物濃度0.5重量%の水溶液について、また、廃水処理性については化合物濃度0.1重量%の水溶液を用いて評価した。測定方法を下記に、結果を表2に示す。

潤滑性；曾田式振子型油性試験機により摩擦係数を測定した。

廃水処理性；硫酸バンド1%を使用して凝集処理を行い、JIS 0102

18の手法でCOD(単位；mg/l)を測定した。

【0026】

【表2】

表 2

| | | 潤滑性 | | 廃水処理性 |
|------|---|---------|-------------------|-------------------|
| | | 反応生成物原液 | 化合物濃度 0.5%の水溶液 | 化合物濃度 0.1%の水溶液 |
| 化合物 | 1 | 0.16 | 0.27 | 200 |
| | 2 | 0.15 | 0.21 | 230 |
| | 3 | 0.14 | 0.16 | 160 |
| | 4 | 0.14 | 0.16 | 60 |
| | 5 | 0.13 | 0.15 | 70 |
| 比較物質 | 1 | 0.16 | 0.31 | 700 |
| | 2 | 0.15 | 0.24 | 570 |

10

20

30

【0027】

なお、表2における比較物質1は、分子量約1000のポリオキシプロピレン、比較物質2は、分子量約2000、プロピレンオキシド/エチレンオキシド(重量比)=80/20のポリオキシプロピレン・オキシエチレンブロック共重合体である。

【0028】

表2の結果によれば、化合物1~5では、それらを含む反応生成物原液の摩擦係数は0.13~0.16と小さく、非常に潤滑性に優れていることが分かる。また、化合物濃度が0.5重量%と希薄な水溶液であっても、相当な潤滑性を有しており、特に長鎖のアルコールを使用した化合物3~5では、希薄水溶液であっても、比較物質の原液と同程度の潤滑性を有していることが分かる。また、これら化合物、特に化合物4~5は廃水処理性において非常に優れた性能を有している。

40

【0029】

一方、比較物質では、原液の潤滑性は上記各化合物に比べ遜色ないものの、希薄水溶液では摩擦係数が非常に大きくなり、高濃度でないと十分な性能は得られないことが分かる。また、廃水処理性は非常に劣っており、CODは化合物1~3の2~3倍程度、化合物4~5の10倍前後の高い値となつている。

【0030】

次に、表1の各化合物を含む反応生成物に表3の各成分をそれぞれ所定量配合して得られる潤滑油を調製し、配合物の原液及びその5重量%水溶液について、前記と同様の方法でその潤滑性を評価した。その結果を表4に示す。尚、比較例2で使用した比較物質は、ヒ

50

マシン油のヒドロキシル基にオキシエチレンを2.4モル付加したもののカリウム塩である。

【0031】

【表3】

表 3

| 成分 | 実施例 | | | | | 比較例 | | 実験例 |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | |
| 2 | 20 | — | — | — | — | — | — | — |
| 3 | — | 20 | — | 85 | 10 | — | — | — |
| 4 | — | — | 20 | — | — | — | — | — |
| 鉱物油 | — | — | — | — | 38 | — | — | 48 |
| 比較物質 | — | — | — | — | — | — | 20 | — |
| トリアノールアミン | 30 | 30 | 30 | 10 | 25 | 30 | 30 | 25 |
| オレイン酸 | — | — | — | — | 10 | — | — | 10 |
| カプリル酸 | 15 | 15 | 15 | 5 | — | 15 | 15 | — |
| 石油スルホネート | — | — | — | — | 10 | — | — | 10 |
| ポリオキシエチレンアルキルエーテル | — | — | — | — | 5 | — | — | 5 |
| 水 | 35 | 35 | 35 | — | 2 | 55 | 35 | 2 |
| 合計 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

【0032】

【表4】

表 4

| | | 潤滑性 | |
|-------|---|-------|-----------------|
| | | 配合物原液 | 配合物濃度 5%の水溶液 |
| 実施例 | 1 | 0.15 | 0.16 |
| | 2 | 0.15 | 0.16 |
| | 3 | 0.15 | 0.15 |
| | 4 | 0.14 | 0.15 |
| | 5 | 0.12 | 0.12 |
| 比較例 | 1 | 0.29 | 0.34 |
| | 2 | 0.13 | 0.15 |
| 実験例 1 | | 0.15 | 0.21 |

【0033】

表4の結果によれば、実施例1～5では、上記化合物を含む反応生成物を単独で使用した場合に比べて僅かながら摩擦係数が小さくなる傾向にあり、より潤滑性に優れた潤滑油が得られていることが分かる。また、これらの配合物原液を5重量%の水溶液とした場合でも、摩擦係数はほとんど変化せず、配合物の5重量%程度の低濃度の水溶液で十分な性能の潤滑油が得られることが分かる。尚、実施例5では、鉱物油を38重量部使用しているため潤滑性は最もよいものとなっているが、廃水処理性がやや低下することが予想され、このように本発明の金属加工用潤滑油では、潤滑性と廃水処理性とを適宜バランスさせた潤滑油とすることができる。

【0034】

一方、上記化合物も鉱物油も含まない比較例1の潤滑油では、摩擦係数は非常に大きく、潤滑性に劣っていることが分かる。また、比較物質を20重量部配合した比較例2の場合、原液では潤滑性は良好であるが、5%水溶液ではやや低下の傾向がみられる。更に、鉱物油を49重量部と大量に使用した実験例1の潤滑油は優れた潤滑性を有しているが、本発明の特定の化合物を含有させた潤滑油も、この鉱物油を使用した潤滑油と比べて何ら遜色のない性能を有するものであることが分かる。

【 0 0 3 5 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の金属加工用潤滑油では、特定のカルボン酸又はその塩を使用することにより、潤滑性に優れ、且つ良好な廃水処理性をも有する金属加工用潤滑油を得ることができる。

フロントページの続き

| | | | | | |
|--------------|-------|-----------|---------|-------|---|
| (51) Int.Cl. | | | F I | | |
| C 1 0 N | 30/00 | (2006.01) | C 1 0 N | 30:00 | B |
| C 1 0 N | 30/06 | (2006.01) | C 1 0 N | 30:06 | |
| C 1 0 N | 40/20 | (2006.01) | C 1 0 N | 40:20 | Z |

(72)発明者 染谷 健二
神奈川県川崎市川崎区浮島町10番12号 株式会社日本触媒内

(72)発明者 木股 邦彦
神奈川県川崎市川崎区浮島町10番12号 株式会社日本触媒内

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開昭63-146992(JP,A)
特開平6-100875(JP,A)
特開平8-333592(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M107/34
C10M105/22-105/30
C10M129/26-129/64
C10M129/92-129/94
C10M145/26-145/38
C10M173/00-173/02
C10N 10/02-10/04
C10N 30/00
C10N 30/06
C10N 40/20-40/24