

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2018-24733
(P2018-24733A)**

(43) 公開日 平成30年2月15日(2018.2.15)

| | | |
|----------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 | テーマコード (参考) |
| C 1 OM 173/02 (2006.01) | C 1 OM 173/02 | 4 H 1 O 4 |
| C 1 OM 105/60 (2006.01) | C 1 OM 105/60 | |
| C 1 OM 129/26 (2006.01) | C 1 OM 129/26 | |
| C 1 ON 30/00 (2006.01) | C 1 ON 30:00 | Z |
| C 1 ON 40/22 (2006.01) | C 1 ON 40:22 | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|-----------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-156099 (P2016-156099) | (71) 出願人 | 391045668 パレス化学株式会社 神奈川県横浜市金沢区福浦1丁目11番地 16 |
| (22) 出願日 | 平成28年8月9日 (2016.8.9) | (74) 代理人 | 110001612 きさらぎ国際特許業務法人 |
| | | (72) 発明者 | 高橋 桂 神奈川県横浜市金沢区福浦1丁目11番地 16 パレス化学株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 橋野 圭 神奈川県横浜市金沢区福浦1丁目11番地 16 パレス化学株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 高梨 慎也 神奈川県横浜市金沢区福浦1丁目11番地 16 パレス化学株式会社内 |
| | | | F ターム (参考) 4H104 BB14C BE05A LA20 PA22 |

(54) 【発明の名称】超硬合金用水溶性切削研削油剤

(57) 【要約】

【課題】 コバルトの溶出及び油剤の変色を抑制する超硬合金用水溶性切削研削油剤を提供する。

【解決手段】 本発明に係る超硬合金用水溶性切削研削油剤は、(A)アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類と、(B)カルボン酸と、(C)水とを含有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

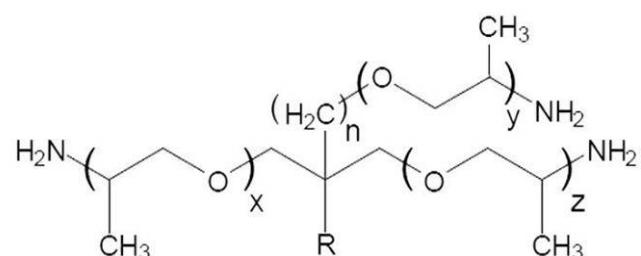
【請求項 1】

(A) アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類と、(B) カルボン酸と、(C) 水とを含有する超硬合金用水溶性切削研削油剤。

【請求項 2】

前記(A)アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類として、下記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物のうち1以上を含むことを特徴とする請求項1記載の超硬合金用水溶性切削研削油剤。

【化1】



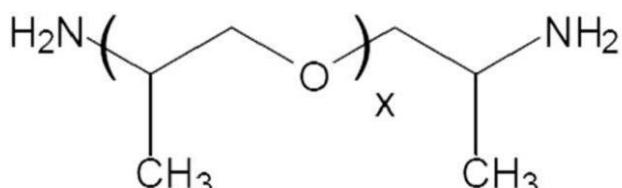
10

(1)

(ただし、Rは炭素数2以上の直鎖アルキル基を示す。また、n、x、y及びzはそれぞれ1以上の整数である。)

20

【化2】

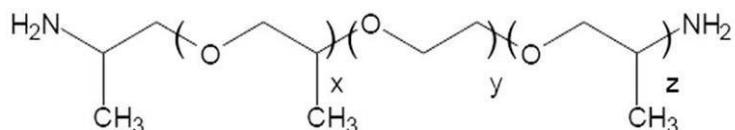


30

(2)

(ただし、xは1以上の整数である。)

【化3】



40

(3)

(ただし、x、y及びzはそれぞれ1以上の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超硬合金用水溶性切削研削油剤に関する。

【背景技術】

【0002】

超硬合金は、タンゲステンカーバイト、チタンカーバイト、タンタルカーバイトなどの炭化物をコバルトで結合した焼結合金であり、広い温度範囲において、硬さ、強さ、韌性等に優れた特性を有する。このため、超硬合金は、例えば超硬合金を工具とする切削研削加工や、超硬合金を被削体とする切削研削加工に用いられている。このような切削研削加

50

工において、一般に、防錆剤として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等のアルカノールアミン類を含有する水溶性の切削研削油剤（以下、単に油剤ということがある）が使用されている。このような油剤は、通常、水で10～200倍程度に希釈した希釈油剤（クーラント）の状態で使用される。

【0003】

しかし、超硬合金を用いた切削研削加工にアルカノールアミン類を含有する油剤を使用する場合、アルカノールアミン類は、超硬合金の成分であるコバルトと錯化合物を形成して、コバルトを希釈油剤に溶解させる。これにより、超硬合金や金属等の加工に用いる材料や機材が腐食されたり、希釈油剤の変色（赤色化）が起きたりしてしまうという問題がある。

10

【0004】

このような問題に対し、希釈油剤へのコバルトの溶出を抑制するために、他のアミン類を配合した超硬合金用水溶性切削研削油剤がいくつか提案されている。例えば、特許文献1には、アルカノールアミン類に加えてトリアゾール化合物を含有する油剤が、特許文献2には、プロピレンジアミンのエチレンオキサイド付加物を含有する油剤が、特許文献3には環状アミンを含有する油剤が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4076635号公報

20

【特許文献2】特許第3550214号公報

【特許文献3】特許第4005204号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1乃至3に記載される超硬合金用水溶性切削研削油剤において、希釈油剤へのコバルトの溶出や希釈油剤の変色が十分に抑制されていないという問題がある。

【0007】

そこで、本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、希釈油剤へのコバルトの溶出及び希釈油剤の変色を十分に抑制可能な超硬合金用水溶性切削研削油剤を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

以上の目的を達成するために、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類を超硬合金用水溶性切削研削油剤に含有させることによって希釈油剤へのコバルトの溶出や希釈油剤の変色を抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、(A)アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類と、(B)カルボン酸と、(C)水とを含有する超硬合金用水溶性切削研削油剤である。

40

【発明の効果】

【0010】

以上のように、本発明に係る超硬合金用水溶性切削研削油剤によれば、希釈油剤へのコバルトの溶出及び希釈油剤の変色を十分に抑制可能な超硬合金用水溶性切削研削油剤を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明における(A)アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類は、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基、及び2つ以上のアミノ基(-NH₂)を有する。上

50

記「オキシアルキレン」として、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン、オキシペンチレン、オキシヘキシレン等が挙げられるが、このうち、オキシエチレン又はオキシプロピレンが、親水性が高く水への分散性が優れるため好ましい。また、(A)アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類は、上記「オキシアルキレン」のうち1種のみを有していてもよいし、複数の混合基であってもよい。さらに、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖を有していてもよい。

【0012】

(A)アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類として、ポリオキシアルキレンジアミン、トリオールポリアルキレングリコールトリアミンが好ましく、例えば、トリメチロールプロパン(ポリオキシ)トリアミン、ポリ(プロピレングリコール)ジアミン、ポリ(エチレン・プロピレングリコール)ジアミン、ジグリコールアミン、ポリオキシエチレンジアミン等が挙げられる。中でも、下記一般式(1)のトリメチロールプロパン(ポリオキシ)トリアミン、一般式(2)のポリ(プロピレングリコール)ジアミン、一般式(3)のポリ(エチレン・プロピレングリコール)ジアミンが特に好ましい。なお、これらのポリエーテルアミン類のうち、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を使用してもよい。

10

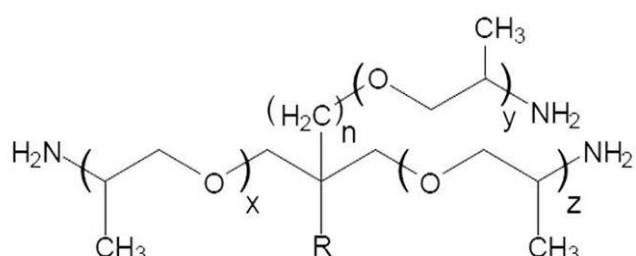
【0013】

また、(A)アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類として、下記一般式(1)、(2)及び(3)で表される化合物の少なくとも1以上を含むことが好ましく、これらポリエーテルアミン類の1種のみが含有されていることがより好ましい。

20

【0014】

【化1】



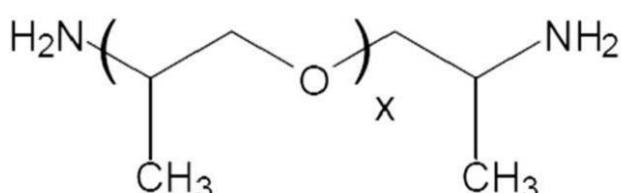
30

(1)

(ただし、Rは炭素数2以上の直鎖アルキル基を示す。また、n、x、y及びzはそれぞれ1以上の整数である。)

【0015】

【化2】



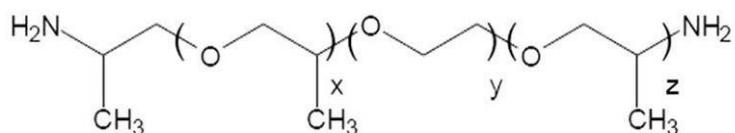
40

(2)

(ただし、xは1以上の整数である。)

【0016】

【化 3】



(3)

(ただし、 x 、 y 及び z はそれぞれ 1 以上の整数である。)

【 0 0 1 7 】

(A) アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類の重量平均分子量(M_w)は、70~5000が好ましく、200~2000が特に好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明の油剤原液における(A)アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類の含有量は、油剤原液全体を100重量%とする場合、5.0～50重量%が好ましく、10～30重量%が特に好ましい。また、希釈油剤全体を100重量%とする場合、(A)アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類の含有量は、0.17～1.67重量%が好ましく、0.33～1重量%が特に好ましい。

【 0 0 1 9 】

また、本発明に係る超硬合金用水溶性切削研削油剤において、(B)カルボン酸として、カルボキシル基(-COOH)を1つ以上有するものを使用でき、例えばカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、アジピン酸、ピメリレン酸、スペリソノン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、イソヘキサン酸、イソヘプタン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、ネオデカン酸、イソウンデカン酸、イソドデカン酸、p-tertブチル安息香酸等が挙げられる。中でもドデカンジカルボン酸、イソノナン酸、セバシン酸、p-tertブチル安息香酸が特に好ましい。(B)カルボン酸は、これらのうち1種を単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。なお、例えばオレイン酸等、炭素数が13以上のカルボン酸は、切削研削加工によって生じる切削粉と油剤とが混ざることにより泡立ちが生じてしまうため好ましくない。

【 0 0 2 0 】

本発明における(B)カルボン酸の含有率は、(A)アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類の添加量に応じて、pHが6～11となるように調整することが好ましい。防錆力や肌への刺激性の観点から、pHが8～10.5となるように(B)カルボン酸の含有率を調整することが特に好ましい。

[0 0 2 1]

本発明に係る超硬合金用水溶性切削研削油剤は、油剤原液を(C)水により 10 倍～20 倍に希釈して、超硬合金を工具とする切削研削加工や、超硬合金を被削体とする切削研削加工に用いることができる。

[0 0 2 2]

(C) 水としては特に限定はなく、蒸留水、脱イオン水、水道水、工業用水、井戸水等を使用することができる。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の超硬合金用水溶性切削研削油剤には、上記（A）アミノ基を2以上有するポリエーテルアミン類、（B）カルボン酸、及び（C）水の他に、一般に油剤に使用されるアニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤、防腐剤、防錆剤、消泡剤、極圧添加剤、無機塩、鉱物油等を必要に応じて添加することができる。

[0 0 2 4]

鉱物油としては、スピンドル油、マシン油、シリンダー油、タービン油、ミネラルスプライトストック等が挙げられる。また、極圧添加剤としては、塩素化パラフィン、塩素化ナフタレン、塩素化脂肪酸、塩素化脂肪油等の塩素系極圧添加剤、硫化油脂、硫化オレフ

イン、ジベンジルサルファイド、ドデシルジサルファイド、ジフェニルジサルファイド、飽和脂肪酸硫化物、ジアルキルジチオカルバミン酸 - 金属加工物等の硫黄系極圧添加剤や、亜リン酸エステル、リン酸エステル等のリン系極圧添加剤が挙げられる。また、無機塩類としては、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩などが挙げられる。

【0025】

防腐剤として、従来の超硬合金用水溶性切削研削油剤に用いられる公知のものを使用することができ、例えば、トリアジン系化合物、ピリジン系化合物、チアゾール系化合物、ホルムアルdehyd放出型化合物、フェノール系化合物等が挙げられる。

【0026】

(実施例)

10

次に、本発明に係る超硬合金用水溶性切削研削油剤の実施例について説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。まず、表1に示す各成分の配合量に従って、全量が100%になるように、上記一般式(1)~(3)で示されるポリエーテルアミン類、カルボン酸及び水を混合することで、実施例1乃至9に係る超硬合金用水溶性油剤の希釈油剤を調製した。

【0027】

比較例1及び2においては、表2に示す各成分の配合量に従って、ポリエーテルアミン類の代わりに、一般に油剤に用いられるジエタノールアミン又はトリエタノールアミンを配合した。

【0028】

20

なお、表1及び表2における各成分の配合量は、油剤(原液)を水で30倍に希釈した希釈油剤の配合量を示しており、本発明に係る油剤の原液は、当該希釈油剤の30倍の濃度を有する。

【0029】

(溶出試験)

30

実施例1乃至9及び比較例1及び2に係る希釈油剤120gに対し、0.3gのコバルト粉末と10gの分散用・コバルト破碎用ジルコニアビーズを添加し、室温にて24時間攪拌した。その後コバルトの溶出量を測定し、得られた測定結果を表1及び表2に示した。

【0030】

(変色評価)

コバルトが希釈油剤に溶解すると、希釈油剤は赤色(コバルト-アミン錯化合物の色)に変色する。従って、上記溶出試験に伴い、肉眼により希釈油剤の変色を観察し、結果を表1及び表2に示した。評価は、表1及び表2に示すように、変化なし又は僅かに変色した場合は○、強く変色した場合は×とした。

【0031】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| (1)トリメチロールプロパン(ホリオキン)アミン MW 440 | 0.17 | 0.33 | 1 | 1.67 | 1 | | | | |
| (2)ポリ(プロピレンケリコール)ジアミン MW 230 | | | | | | 1 | | | |
| (2)ポリ(プロピレンケリコール)ジアミン MW 430 | | | | | | | 1 | | |
| (2)ポリ(プロピレンケリコール)ジアミン MW 2000 | | | | | | | | 1 | |
| (3)ポリ(エチレン・プロピレンケリコール)ジアミン MW 600 | | | | | | | | | 1 |
| ジエタノールアミン | | | | | | | | | |
| セバシン酸(ジカルボン酸) | 0.002 | 0.034 | 0.067 | 0.112 | | 0.067 | 0.067 | 0.067 | 0.067 |
| p-tertブチル安息香酸(カルボン酸) | | | | | 0.067 | | | | |
| エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体(界面活性剤) | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| 1,2-ベンゾイソチアゾリジン-3-オン(防腐剤) | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| ジメチルシロキサン/シリカの反応生成物(消泡剤) | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 水 | 残 | 残 | 残 | 残 | 残 | 残 | 残 | 残 | 残 |
| 液への着色 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| pH | 8.98 | 10.00 | 10.31 | 10.37 | 10.54 | 10.48 | 10.19 | 9.31 | 9.00 |
| コバルトの溶出量(ppm) | 6.1 | 20.7 | 86.2 | 94.8 | 89.2 | 29.5 | 6.6 | 1.44 | 6.92 |

10

20

【0032】

【表2】

| | 比較例1 | 比較例2 |
|---------------------------------|--------------|--------------|
| ジエタノールアミン | 1 | |
| トリエタノールアミン | | 1 |
| セバシン酸(ジカルボン酸) | 0.067 | 0.067 |
| p-tertブチル安息香酸(カルボン酸) | | |
| エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体(界面活性剤) | 0.03 | 0.03 |
| 1,2-ベンゾイソチアゾリジン-3-オン(防腐剤) | 0.03 | 0.03 |
| ジメチルシロキサン/シリカの反応生成物(消泡剤) | 0.01 | 0.01 |
| 水 | 残 | 残 |
| 液への着色 | × | × |
| pH | 10.10 | 8.34 |
| コバルトの溶出量(ppm) | 1460 | 473 |

30

【0033】

表1から、実施例1乃至9におけるポリエーテルアミン類を含有する希釈油剤は、コバルトの溶出量が少なく、且つ変色も少ないことが分かる。これに対して、ポリエーテルアミン類を含有しない比較例における希釈油剤では、コバルトの溶出が著しく、また、強く変色していることが分かる。

40