(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5571971号
(P5571971)

(45)発行日　平成26年8月13日(2014.8.13)　(24)登録日　平成26年7月4日(2014.7.4)

(51)Int.Cl.		F I
C10M 161/00	(2006.01)	C10M 161/00
C10M 149/22	(2006.01)	C10M 149/22
C10M 133/04	(2006.01)	C10M 133/04
C10M 129/26	(2006.01)	C10M 129/26
C10M 173/02	(2006.01)	C10M 173/02

請求項の数 1　(全 6 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-28127(P2010-28127)
(22)出願日　平成22年2月10日(2010.2.10)
(65)公開番号　特開2011-162693(P2011-162693A)
(43)公開日　平成23年8月25日(2011.8.25)
審査請求日　平成24年1月24日(2012.1.24)

(73)特許権者　000221797
東邦化学工業株式会社
東京都中央区明石町６番４号
(72)発明者　阿久津　雅之
神奈川県横須賀市浦郷町５－２９３１
東邦化学工業株式会社内
(72)発明者　平出　明幸
神奈川県横須賀市浦郷町５－２９３１
東邦化学工業株式会社内

審査官　松原　宜史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属加工油組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
分子量３００～３０，０００のポリエチレンイミンに対し、その窒素原子に結合している活性水素１個当たり１～５個のアルキレンオキサイドを付加した化合物及び炭素数８～３０のカルボン酸のアミン塩又はアルカリ金属塩を含有することを特徴とする水溶性切削・研削油組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は金属加工油組成物に関し、詳しくは切削又は研削加工に使用され、特に潤滑性があり、且つ防錆性に優れる金属加工油組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
金属を切削加工又は研削加工する際には、加工精度の向上、工具寿命の延長等の目的で加工油剤が使用されている。金属加工油には潤滑油、極圧添加剤、金属腐食防止剤、防錆剤、防腐剤、消泡剤等が含まれており、それらの種類や配合割合は目的とする加工の材質や仕上げ精度或いは加工条件の違いにより様々な配合がなされている。鉱物油を主成分とする不水溶性金属加工油は加工の高速度化や高送り化による発火の危険性、油煙やミスト等による作業者の環境面での悪化につながる。これらの危険性や環境悪化の改善、或いはトータルコストの低減といった経済面での理由から水溶性金属加工油が多用されている。

その中でも、特に冷却性に優れ、引火性もない水を主成分とする水溶性金属加工油が多く用いられている。

【０００３】

しかし、水溶性金属加工油はさらに水に希釈して使用されるため、冷却性に優れているが、加工製品や加工機械に錆を発生させる原因にもなる。この問題を解決するために、古くは亜硝酸塩が多く用いられてきたが、亜硝酸塩はアルカノールアミンとの反応によりニトロソアミンが生成し、発癌性の懸念がある。これらの代替として、特許文献１によると脂肪酸や二塩基酸とアルカノールアミンまたは環状アミンとの混合物等が用いられているが、亜硝酸塩とアルカノールアミンの組み合わせと比較し、防錆性について優れたものが上市されていないのが現状である。

【０００４】

また、特許文献２によると防錆剤としてポリエチレンイミンを使用しているが、ポリエチレンイミンと脂肪酸を混合すると、ポリエチレンイミンと脂肪酸が反応し、水に不溶の成分を生成することで加工物や加工機械への汚染につながる問題がある。

【特許文献１】特開平１１－２０９７７４号公報

【特許文献２】特開２００５－１５６１７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明は上記問題点を考慮に入れ、亜硝酸塩を含有せず、最適な潤滑防錆剤の選定により、実用上満足できる防錆性、さらには潤滑性が得られた、金属加工油組成物を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、上記課題に最適な金属加工油組成物を見い出し、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は、分子量３００～３０，０００のポリエチレンイミンに対し、その窒素原子に結合している活性水素１個当たり０．１～３０個のアルキレンオキサイドを付加した化合物を含有することを特徴とする金属加工油組成物である。

【発明の効果】

【０００７】

本発明の水溶性金属加工油組成物は、防錆性および潤滑性に優れるため、金属加工での加工物や加工機械の錆の発生を防ぎ、さらには潤滑性にも優れるため、加工物の安定な生産や加工機械負荷の低減、加工工具の消費を抑制するなど廃棄物低減に関する環境においても実用上満足できる効果を発揮する。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００８】

以下、本発明について詳細を説明する。

本発明で用いるポリエチレンイミンはエチレンイミンの重合物であり、線状高分子の他、１級、２級、３級アミンを含む分岐構造を有するものも含まれる。その分子量は３００～３０，０００の範囲であるが、防錆性等の点で１，０００～１５，０００が好ましい。なお、後述するポリエチレンイミン中の窒素原子に結合している活性水素の数は、例えば^{13}Ｃ－ＮＭＲによるアミン比から計算することができる。

【０００９】

ポリエチレンイミンに付加するアルキレンオキサイドとしては、炭素数２～４のアルキレンオキサイド、具体的にはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドが挙げられるが、防錆性と潤滑性のバランスの点でプロピレンオキサイドもしくはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの併用が好ましい。複数種類のアルキレンオキサイドを付加する場合には、その付加形態はブロック付加でもランダム付加であってもよい。アルキレンオキサイドの付加モル数は、前記ポリエチレンイミンの窒素原子に結合

している活性水素１個当たり０．１～３０個、好ましくは１～２０個、より好ましくは１．５～１５個である。

【００１０】

ポリエチレンイミンに対するアルキレンオキサイドの付加はどのような方法であってもよい。通常は、ポリエチレンイミンの活性水素１個当たりのアルキレンオキサイドの付加モル数が１．０以下である場合は、無触媒でアルキレンオキサイドを付加する。アルキレンオキサイドの付加モル数が１．０より多い場合は、無触媒で１．０モルのアルキレンオキサイドを付加し、その後、塩基性触媒下でアルキレンオキサイドを適宜付加する。

【００１１】

本発明に係るポリエチレンイミンのアルキレンオキサイド付加物は、単独又は２種以上を混合して使用することも可能で、配合割合は金属加工油組成物の全量を１００質量％とした時に０．１～３０質量％であり、好ましくは０．５～２０質量％であり、さらに好ましくは１～１０質量％である。この量が０．１質量％よりも少ないと防錆性が悪くなり、３０質量％より多くてもより一層の効果は得られない。

【００１２】

本発明の金属加工油組成物は前記化合物を必須成分とするが、通常何種類かの界面活性剤が含まれており、その中でもアニオン界面活性剤および非イオン界面活性剤がよく使用されている。本発明の組成物についても以下に挙げる界面活性剤を併用することで、より防錆性や潤滑性の優れたものを得ることができる。

【００１３】

アニオン系界面活性剤としては、例えばカルボン酸のアミン塩やアルカリ金属塩、或いはスルホン酸のアルカリ金属塩等がある。カルボン酸としては、炭素数８から３０程度のものが一般的でカプリル酸、２－エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、３，５，５－トリメチルヘキサン酸、イソノナン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、アルケニルコハク酸等が挙げられる。アミンとしては、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、プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、ｎ-ブタノールアミン、イソブタノールアミン、ｔ-ブタノールアミン、ｎ-ブチルエタノールアミン、イソブチルエタノールアミン、ｔ-ブチルエタノールアミン、ｎ-ブチルジエタノールアミン、イソブチルジエタノールアミン、ｔ-ブチルジエタノールアミン、ジグリコールアミン、モルホリン、メチルホルホリン、エチルモルホリン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンやこれらアミンのアルキレンオキサイド付加物等があり、アルカリ金属としてはナトリウム、カリウム等がある。より好ましい組み合わせとしては、カルボン酸として、セバシン酸、ドデカン二酸、オクチル酸、３，５，５－トリメチルヘキサン酸。アミンとしては、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、ｎ-ブチルエタノールアミン、ジグリコールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。

【００１４】

また非イオン系界面活性剤としては、例えばアルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル等が挙げられる。上記以外にも一般に金属加工油に使用されている界面活性剤は多種あるが、本発明において特に制限はなく、これらの界面活性剤は単独で使用することも出来るし、２種以上を混合して使用することも可能である。

【００１５】

発明の金属加工油には上記成分の他にも加工性向上のために鉱物油や極圧添加剤を配合することもあり、二次性能面を考慮して金属腐食防止剤、防腐剤、消泡剤等が配合されているが、本発明の組成物についても目的に応じて適宜配合することが可能である。なお、

本発明の組成物について使用する際通常は水に希釈して使用するが、その時の希釈濃度は１～２５質量％で加工条件等により適宜調整される。

【実施例】

【００１６】

以下実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例

ポリエチレンイミンの活性水素１つ当たりプロピレンオキサイドを２モル付加した化合物を得るため、まず公称分子量が約１００００のポリエチレンイミンであるエポミンＳＰ－２００（日本触媒製；活性水素数約２４４）１モルにつきプロピレンオキサイドを１２０～１６０℃の温度範囲、０．７ＭＰａ以下の圧力下で約２４４モル反応させた。次いで、水酸化カリウムを触媒として添加し、脱水後、プロピレンオキサイドを１２０～１６０℃の温度範囲、０．７ＭＰａ以下の圧力下でさらに約２４４モル付加して目的化合物を得た。アルキレンオキサイドの付加モル数を変更した化合物についても同様に合成した。

【００１７】

実施例１～７および比較例１～５として、表１に示す割合で配合を行なった金属加工油組成物を調製し、当該組成物について以下の試験を行なった結果を表１中に示す。

【００１８】

（１）希釈液安定性試験：実施例及び比較例の組成物を水で２０倍に希釈したものについて、室温の温度下において７日間静置した時の希釈液の安定性を観察した。

判定基準：○・・・・希釈液の分離なし

×・・・・希釈液の分離あり

（２）防錆性試験：実施例及び比較例の組成物を水で２０倍に希釈したもの３０ｍｌを直径０．５ｍｍ、長さ１０ｃｍのＳＣＲ４４０（クロム鋼）に振りかけ、余分な液を除去し、温度４０℃、湿度９８％の環境下で２日間保管した。

判定基準：◎・・・・錆の発生が観察されない

○・・・・わずかに錆の発生が観察される

×・・・・全面に錆の発生が観察される

（３）潤滑性試験：実施例及び比較例の組成物を水で２０倍に希釈したものについて、下記の条件にてＳＵＳ３０４でのトラバース平面研削加工での砥石のドレスタイム値を測定した。

研削工具：ＷＡ８０Ｍ

評価条件　研削速度：１１００ｍ／ｍｉｎ

送り：１２ｍ／ｍｉｎ

切り込み：０．００４ｍｍ／1トラバース

評価方法　トラバース加工を繰り返し、加工面の面粗度Ｒａが０．３６μｍを超えた際の全加工深さから、その金属油剤の有する潤滑性を以下の判定基準により評価した。

判定基準：○・・・・１．０ｍｍ以上

×・・・・１．０ｍｍ未満

【００１９】

【表１】

配合割合（重量％）		実施例								比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
トリエタノールアミン		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
モノエタノールアミン		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
2-エチルヘキサン酸		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ドデカン二酸		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ポリオキシアルキレングリコール（Mw＝2000）		7	7		7	7	7	7	7	7	7	7	7
	ポリエチレンイミンの活性水素1つあたりのAO付加モル数												
ポリエチレンイミン（Mw＝10000）	PO:1モル	3											
	PO:2モル		3	10									
	PO:2．5モル				3								
	PO:5モル					3							
	PO:2．5モル EO:2．5モル						3						
ポリエチレンイミン（Mw＝1200）	PO:2．5モル							3					
ポリエチレンイミン（Mw＝10000）									3				
ペンタエチレンヘキサミン										3			
モルホリン													3
亜硝酸Na											3		
ベンゾトリアゾール		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
防腐剤		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
消泡剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水		残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
希釈外観	水	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
防錆性	SCr440	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	○	×	×
潤滑性	SUS304	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

【００２０】

以上の結果から、本発明に係る金属加工油剤組成物は、希釈安定性、防錆性及び潤滑性のいずれの面でも実用上満足できる結果が得られた。特に、比較例１、４及び５と比較すると、防錆性において、良好な性能が得られた。よって、本発明品の組成物は、ポリエチレンイミン、亜硝酸塩、環状アミンを使用した例よりも良好な性能が得られた。なお、本発明は、前記実施例に限らず、目的と用途に応じて使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
Ｃ１０Ｎ	*20/04*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	20:04
Ｃ１０Ｎ	*30/12*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	30:12
Ｃ１０Ｎ	*40/22*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	40:22

(56)参考文献 特開昭６０－２２３８９８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－２２７９８１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０９６６９８（ＪＰ，Ａ）
特公昭５１－０００５４６（ＪＰ，Ｂ１）
特開２００５－０１５６１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ１０Ｍ １０１／００－１７７／００