

公告本

申請日期	89 年 9 月 7 日
案 號	89118370
類 別	C10M 173/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

581805

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	金屬工作液
	英 文	Metal working fluids
二、發明 人	姓 名	(1) 漢德克·莫德 Mulder, Hendrik Laurens (2) 羅勃特司·史密茲 Smits, Robertus Petrus Jozef Maria (3) 尼可拉斯·布魯克夫 Broekhof, Nicolaas Leonardus Johanna
	國 籍	(1) 荷蘭 (2) 荷蘭 (3) 荷蘭
	住、居所	(1) 荷蘭米德契賽佛 13 號 Saffier 13, NL-3641 XV Mijdrecht, the Netherlands (2) 荷蘭猶頌·盧比二十四號 Ruwe Bies 24, NL-1422 ST Uithoorn, the Netherlands (3) 荷蘭希凡賽·林利蘭五十七號 Zwinglilaan 57, NL-1216 MB Hilversum, the Netherlands
	代 表 人 姓 名	(1) 艾琳·凱思萊可 Kisleiko, Irene M.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 奎克化學公司 Quaker Chemical Corporation
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國達拉威維明頓銀河路銀河卡爾執行中心 5 01 號 SilverSide Carr Executive Center, 501 SilverSide Road, Wilmington, Delaware 9809 U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 艾琳·凱思萊可 Kisleiko, Irene M.

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）

申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

歐洲

1999 年 6 月 21 日

99 201983.6

☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明說明：

本發明係關於油於水中乳液形式的金屬工作液及該金屬工作液於金屬加工程序，如：彈性變形，塑性變形及金屬的冷和熱加工）上之使用。

日本專利申請案 5 4 0 0 5 8 4 7 - A 中，提出金屬工作潤滑劑，其以 1 0 - 1 0 0 克 / 升草酸或草酸鹽（如：草酸鐵）、5 - 8 0 克 / 升分子量 4 0 0 - 7 0 0，0 0 0 的聚乙烷基吡咯烷酮和 / 或由乙烷基吡咯烷酮和他種乙烷基單體（如：乙酸乙烯酯丙烯酸之類）形成的水溶性共聚物及 5 - 1 5 0 克 / 升水溶性 T i 有機化合物為基礎。這樣的潤滑劑可以用於欲藉噴霧、滾塗．．等加工的金屬表面。視情況地，此塗料於 6 0 - 9 0 °C 加熱以提高其黏著性和平滑性。但是，這樣的金屬工作潤滑劑非油於水中（o / w）乳液，而是含前述水溶性成份的水溶液。

本發明係關於一種油於水中乳液形式的金屬工作液，其包含界面活性劑，此界面活性劑用以乳化在水中的油及製備最終用途之油濃度高至約 2 0 重量 % 的穩定乳液。其他相關性質之外，作為金屬工作液的乳液必須滿足兩個主要重要性質：潤滑性和冷卻性。效能性質與乳液的膠體－化學性質極有關聯。須良好控制乳液的這些膠體－化學性質才能得到效能穩定的金屬工作液。

不幸地，乳液是相當不穩定的液體。例如，它們通常有聚結傾向，因此會提高平均顆粒尺寸、改變顆粒尺寸分

（請先閱讀背面之注意事項）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

佈，最後造成油和 / 或水分離。

在變動和嚴苛的條件下操作時，此不穩定性更顯著。此處，變數（如：乳液中的補充水品質 / 組成、溫度、p H、所用的油、切剪力和金屬細粒）相當重要且嚴格。

就前述者，如嫻於此技藝之人士熟知者，這些變數值的變化範圍非常寬。例如，補充水的水硬度值介於 0 d H（去礦質水）和 4 0 d H 之間。也已經知道製備乳液之後，在操作期間內，因為水蒸發或進入的金屬細粒和離子，所以離子強度和 / 或水硬度會大幅改變 / 提高，使得有關性質（如：乳液穩定性、成膜性和分散力）降低或損失。

非常不希望有乳液的此不穩定性。使用金屬工作乳液者希望使用性質 / 效能不會隨時間改變的穩定乳液。因此，在研究發展領域，這些乳液的製造商追求最高的乳液穩定性，特別是實際變動操作條件時的乳液穩定性。

欲克服前述穩定性問題，以前的技術中提出藉靜電和 / 或立體阻礙穩定乳液。立體阻礙是穩定乳液使其不會聚結之非常有效的工具，其詳述於文獻中。欲得到乳液的此立體穩定性，具親水和親脂原子團的聚合型界面活性劑成功地用於不同類型的工業上。

令人訝異地，已經發現：油於水中乳液形式的金屬工作液的穩定性問題可以藉由使用一或多種烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮而解決。令人訝異地，此類型乳液不僅在變動和嚴格加工條件下防止油聚結的乳液穩定性高，同時有其他優點，如：

（請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

— 根據本發明之金屬工作乳液的液滴尺寸分佈狹窄；

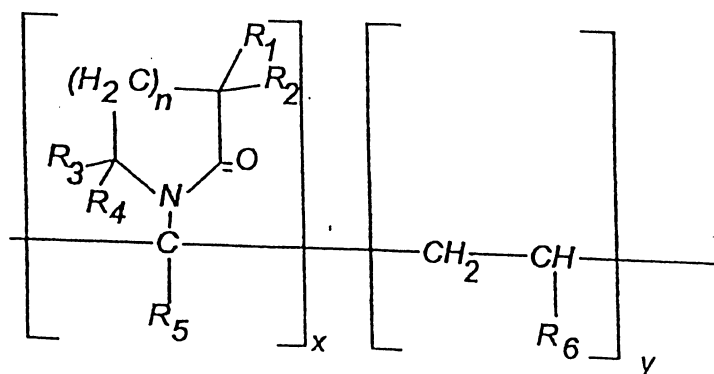
— 對於補充水的性質 / 組成改變之穩定性高。不同於烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮，其他聚合型界面活性劑含有聚氧伸乙基作為親水原子團。這些基團在水中的溶解性對於補充水的品質 / 組成（鹽溶解於水相中）相當敏感。改變水溶性會影響界面活性劑的 H L B（親水－親脂－平衡），也會因此改變乳化作用和乳化穩定性；

— 金屬細粒在金屬工作液中的分散能力高；

— 極佳的潤滑劑成膜性，即使在低速條件（於鋼上之殘留； ≥ 200 毫克 / 平方米 / 重量 % 油）。

更特別地，此烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮以乙烯基吡咯烷酮和選自烯烴和烷基（甲基）丙烯酸酯的一或多種化合物為基礎。此處，烯烴是 $C_4 - C_{30} \alpha$ - 烯烴，以 $C_{10} - C_{22} \alpha$ - 烯烴為佳，烷基（甲基）丙烯酸酯是 $C_4 - C_{30}$ 烷基（甲基）丙烯酸酯，以 $C_{10} - C_{22}$ 烷基（甲基）丙烯酸酯為佳。

此烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮可以下面的式子表示



五、發明說明(4)

其中， $R_1 - R_5 = H$ ， $C_1 - 30$ 烷基，而

$R_6 = C_2 - C_{30}$ 烷基，

而 x 和 y 的值使得烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮的 M_w (重均) 是 1,000 高至 50,000，以 2,000 高至 25,000 為佳。無法精確測得聚合型化合物的分子量。此結果與所用方法，甚至於選定參考化合物非常有關。若非特別聲明，前述分子量 (重均) 以凝膠滲透層析法測定。應將此平均 M_w 視為參考，並非絕對值。

烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮 (APVP) 可以藉乙烷基吡咯烷酮和 α -烯烴或烷基 (甲基) 丙烯酸酯之共聚反應而簡便製得，此為嫻於此技術者所習知並述於美國專利案第 3,423,381 和 3,417,054 號中。

根據本發明之金屬工作液包含烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮中之乙烷基吡咯烷酮含量由 5 至 80 莫耳%，以 10 至 60 莫耳% 為佳。

根據其組成，此烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮亦溶解於以潤滑劑基礎油中且在水中的溶解度有限，相較於 (未烷基化的) 聚乙烷基吡咯烷酮，其水溶性大幅降低。用於製造乳液穩定性足夠的這些化合物界面活性劑時，聚乙烷基吡咯烷酮在水中的溶解度過高。藉由聚乙烷基吡咯烷酮之烷基化反應，降低水溶性，所得 APVP 的 HLB 值在更適當的範圍內。此處，Handbook Kirk Othmer，第 4 版第 7 卷第 881 頁指出油於水中 (o/w) 乳液 (即，根據本發明之乳液類型) 以水溶性乳化劑加以穩定最佳，而水於

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

油中 (w/o) 乳液以油溶性乳化劑加以穩定最佳。

Kirk Othmer 參考文獻 881 頁的附表中，o/w 乳化劑的 HLB 值範圍為 8 至 18，即，親水原子團含量高（此與根據本發明所用之烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮不同）。

由前述者，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮共聚物由 GAP / ISP 以下列名稱銷售

— 註冊名稱 AGRIMER AL series，其為分散劑，用於改善供植物和穀物保護、獸醫用浸液、背包噴劑和木材處理使用之微乳液的成膜性，及

— 註冊名稱 ANTARON V series:

- 作為礦質油溶性分散劑，作為黏度指數改善劑，傾倒點降低劑及淤渣和清潔劑分散劑。用於以石墨和二硫化鉬為基礎的潤滑劑之分散劑；

- 在整體高固體含量分散劑中的保護性膠體；用於塗漆、墨水和塗料；和作為

- 暫時塗料；油溶性防水塗料，如：代替羊毛脂作為防蝕塗料。

特定化合物有：

a) ANTARON WP-660 (CAS - Nr. 26160-96-3)，其衍生自 $C_{30}\alpha$ -烯烴 (= 1-三十烯) 和乙烷基吡咯烷酮，在皮膚保養 / 化妝品中作為油溶性防水劑 (防晒劑)。HLB 是 4 (計算值)， $HLB = 20 (H / H + L)$ ；H = 親水部分；L = 親脂部分；

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

b) ANTARON V-216 (CAS-Nr. 00063231-81-2, 其衍生自 C_{16} α -烯烴 (= 1-十六烯) 和乙烯基吡咯烷酮。此聚合物含有 20% 乙烯基吡咯烷酮。MW (以甲苯作為溶劑, 以膜滲壓計測得) 是 7300。HLB 是 4 (計算值)。HLB = 20 ($H / H + L$) ; H = 親水部分 ; L = 親脂部分 ;

c) ANTARON V-220 (CAS-Nr. 28211-18-9, 其衍生自 C_{20} α -烯烴 (= 1-二十烯) 和乙烯基吡咯烷酮。此聚合物含有 20% 乙烯基吡咯烷酮。MW (以甲苯作為溶劑, 以膜滲壓計測得) 是 8600。HLB 是 5 (計算值)。HLB = 20 ($H / H + L$) ; H = 親水部分 ; L = 親脂部分 ;

d) ANTARON V-516 (CAS-Nr. 00063231-81-2, 其衍生自 C_{16} α -烯烴 (= 1-十六烯) 和乙烯基吡咯烷酮。此聚合物含有 50% 乙烯基吡咯烷酮。MW (以甲苯作為溶劑, 以膜滲壓計測得) 是 9500。此產品含 55% 活性成份和 45% 異丙醇。HLB 是 10 (計算值)。HLB = 20 ($H / H + L$) ; H = 親水部分 ; L = 親脂部分 ; 和

e) ANTARON P-904 (CAS-Nr. 26160-96-3 ; 衍生自 1-乙烯基-2-吡咯烷酮和 1-丁烯 (C_4) 的聚合物。

至於烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮在潤滑劑基礎油中之溶解度, 該溶解度應在至少 0.1 重量% 高至 50 重量%

五、發明說明(7)

範圍內，以 0.5 重量% 高至 5 重量% 為佳。希望有高至約 50 重量% 的高溶解度，以有助於 A P V P 溶解於適當載體（以基礎潤滑劑為佳）中，以免有任何不相容問題。適當載體是低黏度潤滑劑基礎油，如：礦油、（合成）酯．．等。而“非水溶性”烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮於水中之溶解度低於 15 重量%，以低於 5 重量% 為佳，1 重量% 更佳，0.1 重量% 又更佳。已經知道依乳化作用及穩定乳液選用的界面活性劑的 H L B 必須能夠符合欲乳化的潤滑劑基礎油之極性。用於 A P V P 時亦然，因此，根據本發明，A P V P 的水—和—油溶解度在其 H L B 值範圍內。

合成根據本發明之 A P V P 的方法詳述於美國專利案第 3,423,381 號和美國專利案第 3,417,075 號。嫻於此技術者知道用以製造本發明之 A P V P 的其他方法。除了異丙醇以外，其他溶劑可用以製造 A P V P。合成之後，可以其他溶劑或載體（烴溶劑、礦油、合成潤滑劑基礎油．．等）代替溶劑以有利於製造完整金屬工作調合物時的運送和摻合操作。

至於根據本發明之 o/w 乳液的油組份或潤滑劑組份，基礎潤滑劑組份可以選自礦油、合成潤滑劑和它們的摻合物。

礦油得自鑽油及之後的分餾和純化。通常，此油的 40℃ 黏度在 10 c S 至 1000 S c 範圍內，以 20 c S 至 150 c S 為佳。

（請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(8)

合成潤滑劑爲此技術中一般知道者，這樣的潤滑劑的例子是酯、聚- α -烯烴、聚二醇...等，它們皆具有疏水性，因此適用以製備根據本發明之金屬工作液。更特別地，酯可以選自(a)天然酯，如：蔬果和動物脂和油(三酸甘油酯形式)和脂肪酸，和(b)多元醇(聚醇)和天然和合成來源之具C₈-C₃₀鏈長的脂肪酸合成酯。合成酯的例子有脂肪酸和多元醇(如：季戊四醇、三羥甲基丙烷、新戊二醇...等)的酯類。

根據本發明之金屬工作液是油於水中乳液時，其最終用途的油含量通常不超過35重量%，以低於15重量%爲佳，低於10重量%更佳。但就濃縮乳液而言，油含量甚至可以是60重量%，如：50重量%。

根據本發明之乳液可得自兩種不同方式：

- 直接。乳液(於最終用途時)製自含根據本發明之烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮的可乳化油在水中之乳化反應。

- 間接。以2步驟製備此乳液，先製造濃縮乳液，之後僅以水稀釋此乳液。濃縮乳液是約60重量%油於水中的乳液，其以烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮界面活性劑加以穩定。

第二種研究結果有一些有趣的優點。最終乳液可以藉由以水稀釋乳液而簡便製得。不須特定設備或輔助界面活性劑就能製得乳液。

根據本發明之金屬工作液是o/w乳液，更特別是平

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

均顆粒尺寸超過 0 . 1 微米的 o / w 巨乳液。

此外，金屬工作液可以視情況地包含所有類型的添加物，如：嫻於此技術者熟知的硫添加物（如：硫化油或脂）、含磷的耐磨劑、特高壓力添加物、腐蝕抑制劑、抗氧化劑．．等。

典型腐蝕抑制劑可以選自唑。唑型腐蝕抑制劑的例子有苯並三唑、甲苯並三唑、巰基－苯並三唑的鈉鹽、萘並三唑、伸甲基雙苯並三唑、十二基三唑和丁基苯並三唑，以甲苯並三唑為佳。可用於本發明之適當的市售苯並三唑有 C O R B R A T E C®，其由 P M C Specialties Group, Inc（美國俄亥俄州 Rocky River）銷售。也可以使用烷基丁二酸酐、鏈烯基丁二酸酐、鏈長為 C₁₂－C₃₀的脂肪酸（天然來源或合成而得）（包括所謂的工業用脂肪酸，作為腐蝕抑制劑）或由其製得的皂作為腐蝕抑制劑。熟知並常使用（烷基）胺、烷醇胺、鋰、鉀或鈉的皂。典型硫添加物可以選自：

－天然油的硫化酯類，如：硫化的豬油、硫化的鯨蠟油或硫化的油菜籽油、硫化的蓖麻油、硫化的大豆油和硫化的米糠油；

－合成品的硫化酯類，如：硫化的脂肪酸酯、硫化的油酸、硫化的油酸之甲酯、硫化的米糠油脂肪酸之辛酯．．等；

－硫化的烯烴；

－多硫化物，如：二烷基多硫化物、二烴基多硫化物

（請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(10)

；及其他：硫代胺基甲酸酯，硫代萆烯和二烷基硫代二丙酸酯。典型的耐磨和極高壓添加物可以選自：

二烷基或二芳基二硫代磷酸鋅；磷酸三烷基酯；聚合的氮／磷化合物（製自，如：二烷氧基胺與經取代的有機磷酸鹽之反應）；胺磷酸鹽；三苯基磷硫酮和二烴基二硫代磷酸金屬鹽。典型的抗氧化物可以選自：阻礙酚，如：6－（第三丁基）酚，2，6－二－（第三丁基）酚，4－甲基－2，6－二－（第三丁基）苯基，4，4'－伸甲基雙－（2，6－二－{第三丁基}酚）之類。烷基酚硫代酯類的鹼土金屬鹽、壬基酚硫化鈣、無灰油溶性酚鹽和硫化的酚鹽、磷硫化或硫化的烴、磷酯、金屬硫代胺基甲酸酯、油溶性銅化合物。含鋁化合物，如：辛酸鋁（己酸2－乙酯）、萆酸鹽或硬脂酸鹽；過鹼的含鋁錯合物；二硫代胺基甲酸鋁和二硫代磷酸鋁；油溶性黃酸鋁和硫代黃酸鹽；油溶性含鋁－和含硫錯合物。芳族胺，如：二苯基－，二萆基－和苯基萆基胺，其中，苯基和萆基可以經取代，如：N，N'－二苯基苯二胺，對－辛基二苯基胺，N－苯基－1－萆基胺，N－苯基－2－萆基胺，N－（對－十二基）苯基－2－萆基胺，二－1－萆基胺和二－2－萆基胺；啡噻嗪，如：N－烷基啡噻嗪；亞胺基（雙苯甲基）。

可以添加之最終視情況使用的組份有輔助界面活性劑，以非離子性界面活性劑為佳，如：烷基－、芳基乙氧酸鹽，聚乙二醇酯，乙氧化的山梨糖醇酯，或磺酸衍生物及

五、發明說明(11)

它們的鹽類．．等，使用這些組份，乳化反應可於較低能量（低能量乳化反應）完成。

調配金屬工作液時，常添加前述光學組份，此為嫺於此技術者熟知。

本發明另一特點是針對金屬工作液於金屬工作程序中之使用。典型金屬工作程序包含金屬的彈性變形，塑性變形及金屬的冷加工，此時有或無金屬移除。一些這樣的操作中，金屬片僅變形（如：鋼和鋁的捲曲和拉伸），其他金屬則是移除而非變形（如：切割、研磨、粗刻、機械加工和鑽孔）。用以製造金屬工作設備和物件包括鐵、鋼（碳鋼、合金鋼）及鋁、鋁合金，其他無鐵金屬和它們的合金，包括鈦、鎂、銅、錫和黃銅。

以下列實例說明本發明，實例中使用下列測試方法：

切變穩定性試驗

長時間乳液循環試驗（長至2週）測試乳化反應和乳液穩定性。此乳液在實施溫度、切變程度、混雜油含量．．等條件（皆視焦點系統而定）下抽經10升系統。測定時間與乳液性質之間的關係（如：液滴尺寸分佈、自乳液分離的油體積、油濃度、金屬細粒分散力．．等）以評估乳液穩定性。

殘留量

殘留量是指在實施條件（噴嘴類型，壓力，溫度）下

五、發明說明 (12)

，乳液噴在鋼板上之後，油在鋼板上的量（毫克／平方米）。噴灑之後，以氣刀移除板上過量的乳液。在噴灑之前和之後，稱得經乾燥的板重量，以測得殘留量。殘留試驗於切變穩定性試驗期間內進行。

鐵細粒分散試驗

直徑在微米範圍內的鐵細粒與乳液混合。劇烈振動此混合物。視細粒分散情況，分為五個等級：“極佳”，“分散良好”，“中等”，“分散欠佳”，“極差”。鐵細粒分散試驗於切變穩定性試驗期間內進行。

液滴尺寸分佈

多種市售設備可用以精確測定乳液的液滴尺寸分佈。適當及使用的設備是 Beckman Coulter, Inc.銷售的 Coulter Counters設備。

實例

實例 1

此實例不僅顯示用於金屬加工操作之以 A P V P 為基礎的乳液非常穩定、顆粒尺寸分佈良好且狹窄，同時也顯示與乳液性質（如：殘留量、因乳液不穩定而造成的油耗損及鐵細粒分散能力）有關的等級非常高。

由含 99 重量% 三羥甲基丙三酯和 1 重量% C₁₆-烷基化聚乙烷基吡咯烷酮（C₁₆-A P V P）製得 3 重量%

五、發明說明(13)

油於水中的乳液，此乳液用於切變穩定性試驗。C₁₆-A P V P 是 Antaron V516, 已移除其載體（異丙醇）。於 45 °C 循環 72 小時之後，測得下列乳液性質：

性質	單位	以去礦質水 為基礎者	以 10°dH 水為 基礎者
乳液顆粒尺寸(幾何平均)	微米	3.1	3.5
pH	-	5.5	5.5
殘留量	毫克/平方米	750	700
殘留油濃度	重量%	2.7	2.8
鐵細粒分散試驗	外觀	分散良好	分散良好

吾等測得下列顆粒尺寸分佈，即，請參考：

— 附圖 1 是以去礦質水作為補充水的乳液（實例 1）之顆粒尺寸分佈，而

— 附圖 2 是實例 1 之以 10°dH 水為基礎的乳液之顆粒尺寸分佈。

2.5 重量%（初油濃度）以傳統界面活性劑為基礎的油於水中之乳液（目前被用來作為低效能金屬工作液）顯示在相同條件下，殘留量是 244 毫克/平方米，油濃度是 2.0 重量%（20% 油因聚結而耗損），顆粒尺寸分佈欠佳（由附圖 3 可以看出）。更特別地，附圖 3 顯示以傳統界面活性劑為基礎者（參考物 2）的顆粒尺寸分

五、發明說明 (14)

佈與以 A P V P 爲基礎的乳液之比較。

參考物 2 是以去礦質水作爲補充水並以傳統界面活性劑爲基礎的乳液。圖中所示 " a p v p " 是以烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮爲基礎的乳液。以 A P V P 爲基礎的乳液之顆粒尺寸分佈亦可見於其他實例中。

實例 2

製得產物，其包含 80 . 5 重量 % 三羥甲基丙三酯、10 重量 % 100 c S (40 °C) 石蠟礦油、8 重量 % 硫化豬油和 0 . 25 重量 % 四丁基伸甲基二酚、0 . 25 重量 % 甲苯三唑及 1 重量 % C₁₆ - 烷基化的 P V P (與實例 1 相同) 。

與實例 1 比較，因爲添加添加物而未見到有顯著交互作用。再度得到穩定乳液 (顆粒尺寸分佈 ; 油濃度) ; 高殘留值和鐵細粒良好分散於乳液中。於 45 °C 循環 72 小時之後，測得下列乳液性質：

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

性 質	單 位	以 去 礦 質 水 為 基 礎 者	以 10°dH水 為 基 礎 者
乳 液 顆 粒 尺 寸 (幾 何 平 均)	微 米	3.5	3.5
pH	-	4.8	5.5
殘 留 量	毫 克 / 平 方 米	580	610
殘 留 油 濃 度	重 量 %	2.9	2.9
鐵 細 粒 分 散 試 驗	外 觀	良 好	良 好

顆 粒 尺 寸 分 佈 示 於 :

- 附圖 4 是以去礦質水為基礎的乳液（實例 2），而
- 附圖 5 是 10°dH 水為基礎的乳液（實例 2）。

實 例 3

此實例顯示乳液性質不會因溫度由 45℃ 提高至 60℃ 而受到影響。

製得產物，其包含 79.5 重量%三羥甲基丙三酯、10 重量% 100 c S (40℃) 石蠟礦油、8 重量% 硫化豬油 (10 重量% S)、0.25 重量% 四丁基伸甲基二酚、0.25 重量% 甲苯三唑、1 重量% 三甲酚基磷酸酯及 1 重量% C₁₆-烷基化的 PVP (與實例 1 相同)。

製得其 3 重量% 油於水中之乳液。此乳液於 60℃ 循環 72 小時之後，測得下列乳液性質：

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

性質	單位	以去礦質水 為基礎者	以 10°dH 水 為 基礎者
乳液顆粒尺寸(幾 何平均)	微米	3.1	3.5
pH	-	6.0	5.2
殘留量	毫克/平方米	670	620
殘留油濃度	重量%	2.7	2.7

顆粒尺寸分佈示於：

- 附圖 6 是以去礦質水為基礎的乳液（實例 3），而
- 附圖 7 是 10°dH 水為基礎的乳液（實例 3）。

實例 4

此實例顯示將乳液的初 pH 由 5.6 提高至約 8.0，再度得到穩定乳液。但平均顆粒尺寸降低，甚至低於 1.0 微米。

製得產物，其包含 99 重量%三羥甲基丙三酯和 1 重量% C₁₆-烷基化的 APVP（與實例 1 相同）。試驗之初，使用 0.1M KOH 溶液將乳液（3 重量%油於水中）的 pH 設定於 8.0。於 45℃ 循環 48 小時之後，測得下列乳液性質：

五、發明說明 (17)

性質	單位	以去礦質水為基礎者
乳液顆粒尺寸(幾何平均)	微米	<1.0
pH	-	7.4
殘留油濃度	重量%	2.6

附圖 8 所示者為產物例 4 之以去礦質水為基礎的乳液之顆粒尺寸分佈。

實例 5

此實例所示者為傳統類型單體界面活性劑，其可以作為輔助界面活性劑以調整某些乳液性質。可能希望視進行特別的金屬加工操作所須程序地調整性質，如：乳化反應和殘留量。例如，這樣的界面活性劑可以是非離子性烷基乙氧化物、芳基乙氧化物、烷基 / 芳基乙氧化物、聚二醇酯和乙氧化的山梨糖醇酯。

製得產物，其包含 78 . 9 重量%三羥甲基丙三酯、10 重量%石蠟礦油、7 重量%硫化豬油（10 重量% S）、0 . 25 重量%四丁基伸甲基二酚、0 . 25 重量%甲苯三唑、0 . 6 重量%三甲酚基磷酸酯、2 重量%PEG（20）山梨糖醇一油酸酯及 1 重量% C₁₆-APVP（與實例 1 相同）。

由此油製得之 3 重量%油於水中之乳液再度穩定，但由下面的附表可以看出某些乳液性質的值（如：殘留量、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (18)

顆粒尺寸) 有些微變動。於 4 5 °C 循環 1 1 4 小時之後，測得下列乳液性質：

性質	單位	以去礦質水為基礎者	以 10°dH 水為基礎者
乳液顆粒尺寸(幾何平均)	微米	2.2	2.1
pH	-	4.8	4.7
殘留量	毫克 / 平方米	390	300
殘留油濃度	重量 %	2.8	2.9
鐵細粒分散試驗	外觀	分散良好	分散良好

附圖 9 a 和 9 b 所示者是產物例 5 之以去礦質水為基礎的乳液(上)和以 1 0 ° d H 水為基礎的乳液(下)之顆粒尺寸分佈。

實例 6

此實例顯示者降低乳液的油濃度(由 3 至 2 重量%)不會影響顆粒尺寸分佈。試驗終了時的殘留量和油濃度下降與初油濃度成正比。

製得產物，其包含 7 0 . 7 重量%三羥甲基丙三酯、2 2 . 3 重量%礦油、5 重量%硫化豬油、0 . 2 5 重量%四丁基伸甲基二酚、0 . 2 5 重量%甲苯三唑、0 . 5

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

重量 % 三甲酚基磷酸酯和 1 重量 % C₁₆ - P V P (與實例 1 相同) 。

使用去礦質水製得 2 . 0 重量 % 乳液。於 4 5 °C 循環 9 6 小時之後，測得下列乳液性質：

性質	單位	以去礦質水為基礎者
乳液顆粒尺寸(幾何平均)	微米	3.0
pH	-	4.2
殘留量	毫克 / 平方米	400
殘留油濃度	重量 %	1.6
鐵細粒分散試驗	外觀	極佳

附圖 1 0 所示者是產物例 5 之以去礦質水為基礎的乳液之顆粒尺寸分佈。

實例 7

此為低能量乳液。亦請參考實例 5。亦得到穩定乳液。顆粒尺寸分佈不像以前實例那樣窄，但在乳化反應之後，靜置至少 2 0 小時之內未觀察到聚結情況。

製得產物，其包含 9 4 重量 % 低黏度 (1 0 c S ， 4 0 °C) 環烷礦油、1 重量 % 鏈烯基 (C₁₂) 丁二酸酐 (腐蝕抑制劑) 、 1 重量 % C₁₈ - 脂肪酸 (腐蝕抑制劑) 、 2 重量 % 石油磺酸鈉 (輔助界面活性劑；分子量約 5 3 0

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

)、1 重量 % 三乙醇胺 (腐蝕抑制劑，中和劑) 和 1 重量 % C₁₆-A P V P (與實例 1 相同)。於低剪力 (位於循環系統中的 Little Giant®幫浦) 下，於 1 0 ° d H 水中製得 3 . 7 5 重量 % 乳液。

觀察到下列性質：

1 . 迅速乳化。數小時之後就達到平衡顆粒尺寸 (平均顆粒尺寸緩慢地由 1 5 + 微米降低至約 2 - 微米，請參考附圖 1 0，之後的 2 4 小時內顆粒尺寸無明顯變化)。

2 . 乳液靜置至少 2 0 小時之後仍維持穩定 (形成與液滴尺寸有關的霜狀物，其容易再度乳化，未觀察到有聚結情況)

3 . 泡沫破裂：極佳 (迅速且有效)

4 . p H : 7 . 8

5 . 無或幾乎無任何 (看得見) 的金屬皂形成。

附圖 1 1 所示者為產物例 7 之以 1 0 ° d H 水為基礎的乳液的顆粒尺寸分佈。

實例 8

此實例顯示不須特別要求聚合物之製法。於迴餾條件下，藉乙烯基吡咯烷酮和 C₁₆-烯烴 (莫耳比 2 : 1) 在二甲苯中之共聚反應得到 C₁₆-烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮 (Polymer 804)。

製得產物，其包含 8 0 . 5 重量 % 三羥甲基丙三酯、

五、發明說明 (21)

1 0 重量 % 石 蠟 礦 油 、 8 重量 % 硫 化 豬 油 、 0 . 2 5 重量 % 四 丁 基 伸 甲 基 二 酚 、 0 . 2 5 重量 % 甲 苯 三 唑 和 1 重量 % C ₁₆ - 烷 基 化 的 聚 乙 烯 基 吡 咯 烷 酮 (Polymer 804) 。 藉 此 製 得 穩 定 的 3 重 量 % 油 於 水 中 之 乳 液 。

於 5 0 ° C 循 環 2 6 小 時 之 後 ， 測 得 下 列 乳 液 性 質 ：

性 質	單 位	以 去 礦 質 水 為 基 礎 者	以 10°dH水 為 基 礎 者
乳 液 顆 粒 尺 寸 (幾 何 平 均)	微 米	3.2	3.1
殘 留 油 濃 度	重 量 %	2.7	2.8

附 圖 1 2 a 和 1 2 b 所 示 者 是 產 物 例 8 之 以 去 礦 質 水 為 基 礎 的 乳 液 (上) 和 以 1 0 ° d H 水 為 基 礎 的 乳 液 (下) 之 顆 粒 尺 寸 分 佈 。

實 例 9

此 實 例 顯 示 能 夠 在 不 損 失 效 能 的 情 況 下 ， 減 少 潤 滑 劑 基 礎 物 (酯 和 礦 油) 的 H L B 。 與 以 前 的 例 子 比 較 ， 此 油 的 礦 油 含 量 提 高 至 3 0 重 量 % 。

製 得 產 物 ， 其 包 含 6 0 . 5 重 量 % 三 羥 甲 基 丙 三 酯 、 3 0 重 量 % 石 蠟 礦 油 、 8 重 量 % 硫 化 豬 油 、 0 . 2 5 重 量 % 四 丁 基 伸 甲 基 二 酚 、 0 . 2 5 重 量 % 甲 苯 三 唑 和 1 重 量 % C ₁₆ - 烷 基 化 的 P V P (P o l y m e r 8 0 4) 。

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (22)

於 5 0 °C 循環 2 6 小時之後，測得下列乳液性質：

性質	單位	以去礦質水 為基礎者	以 10°dH水為 基礎者
乳液顆粒尺寸(幾何平均)	微米	3.5	3.2
殘留油濃度	重量 %	2.8	2.8

附圖 1 3 a 和 1 3 b 所示者是產物例 9 之以去礦質水為基礎的乳液（上）和以 1 0 ° d H 水為基礎的乳液（下）之顆粒尺寸分佈。

實例 1 0

此實例顯示除了以乙烯基吡咯烷酮和烯烴為基礎的共聚物之外，以乙烯基吡咯烷酮和烷基丙烯酸酯為基礎的共聚物可以用來作為烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮。

製得產物，其包含 8 0 . 5 重量 % 三羥甲基丙三酯、1 0 重量 % 石蠟礦油、8 重量 % 硫化豬油、0 . 2 5 重量 % 四丁基伸甲基二酚、0 . 2 5 重量 % 甲苯三唑和 1 重量 % 烷化的聚乙烯基吡咯烷酮（V P）（其為乙烯基吡咯烷酮和 C₁₂ - 丙烯酸酯之共聚物，其中，Polymer790/Polymer 791以重量比 1:1摻合）。Polymer790中，V P / C₁₂ - 丙烯酸酯重量比是 7 5 : 2 5，Polymer7 9 1 的此比例是 6 5 : 3 5。自此潤滑油製得穩定的 3 重量 % 油於水中乳液。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

於 5 0 °C 循環 2 6 小時之後，測得下列乳液性質：

性質	單位	以去礦質水 為基礎者	以 10°dH水 為基礎者
乳液顆粒尺寸(幾何平均)	微米	2.8	2.8
殘留油濃度	重量 %	2.7	2.7

附圖 1 4 a 和 1 4 b 所示者是產物例 1 0 之以去礦質水為基礎的乳液（上）和以 1 0 ° d H 水為基礎的乳液（下）之顆粒尺寸分佈。

實例中所用之烷化的聚乙烷基吡咯烷酮特徵

名稱：ANRATON V516 (ISP Inc.)

活性物(重量 %): 50

載體：異丙醇(50重量 %)

乙烷基吡咯烷酮含量(50
重量 %):

共聚物：乙烷基吡咯烷酮和十六烯(C₁₆-烯)

分子量：約 9500,請參考下面的 GPC 分析

方法：請參考下面的 GPC 分析

製備：

溶劑：異丙醇

CAS 註冊號碼：00063231-81-2

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (24)

名稱： POLUMER 804

載體： 無

乙烯基吡咯烷酮含量(重量 50
%):

烷基鏈長度(C原子數): 乙烯基吡咯烷酮和十六烯(C₁₆-
烯)

分子量： 約3600,請參考下面的GPC分析

方法： 請參考下面的GPC分析

製備：

溫度： 120-150℃

溶劑： 二甲苯

名稱： POLYMER 790

活性物(重量 %): 24.6

載體： C₉-酞酸二酯

乙烯基吡咯烷酮含量(重量 75
%):

烷基鏈長度(C原子數): 乙烯基吡咯烷酮和C₁₂-烷基丙酸
酯

分子量：

方法： GPC,使用PLA管柱

重量平均： 5000

製備：

溫度： 120-150℃

五、發明說明 (25)

溶 劑：二甲苯

名 稱：POLYMER 791

活 性 物 (重 量 %): 24.6

載 體：C9-酞 酸 二 酯

乙 烯 基 吡 咯 烷 酮 含 量 (重 量 %): 65

烷 基 鏈 長 度 (C 原 子 數) 乙 烯 基 吡 咯 烷 酮 和 C₁₂-烷 基 丙 烯 酸 酯

分 子 量：

方 法：GPC, 使 用 PLA 管 柱

重 量 平 均：5000

製 備：

溫 度：120-150℃

溶 劑：二甲苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱: 金屬工作液)

本發明係關於一種油於水中乳液形式的金屬工作液，其包含烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮作為將油乳化於水中的界面活性劑。該烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮的分子量約1,000高至50,000，使得乳液在金屬工作液之變動和嚴苛的加工條件下顯現高乳液穩定性。此外，根據本發明之金屬加工液的優點在於液滴尺寸分佈狹窄，對於變動的溫度有高穩定性，對於補充用水之變動的品質/組成具有高穩定性，金屬細粒在金屬工作液中的分散力高且具有極佳的成膜性。

英文發明摘要(發明之名稱: Metal working fluids)

The invention relates to metal working fluids being oil-in-water emulsions comprising alkylated polyvinylpyrrolidones as surfactants for emulsifying the oil in water. Said alkylated polyvinylpyrrolidones having a molecular weight of about 1,000 up to 50,000 provide emulsions showing a high emulsion stability under varying and severe processing conditions of metal working fluids. Further, advantages of the metal working fluids according to the invention are the narrow distribution of the droplet size, the high stability against varying temperature, the high stability against varying quality/ composition of the make-up water, a high capacity of dispersing metal fines in the metal working fluid as well as excellent film forming characteristics.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

1415

833355

圖 1

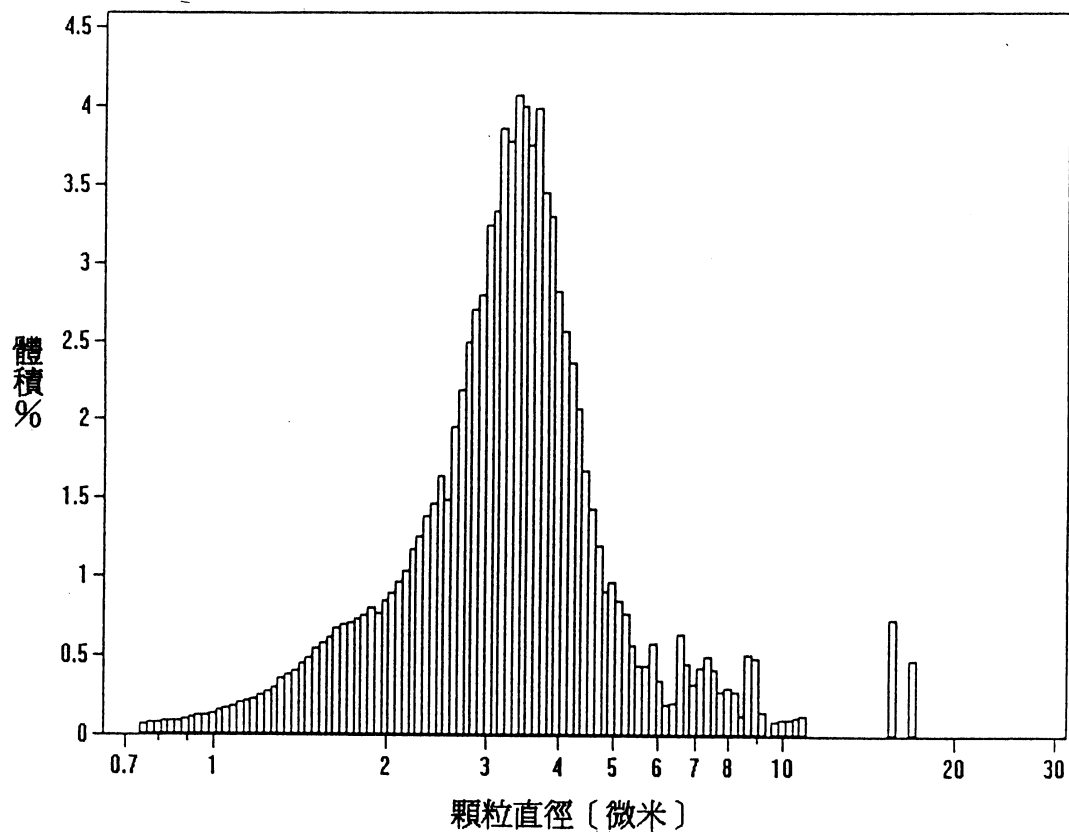


圖 2

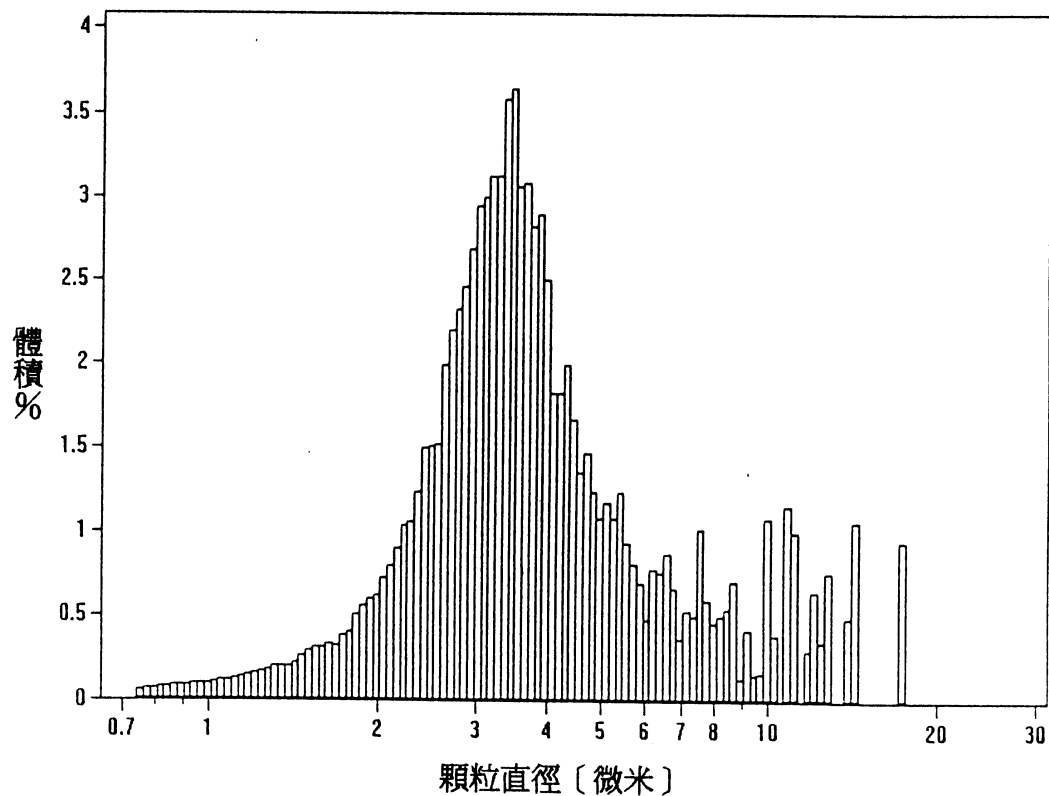


圖 3

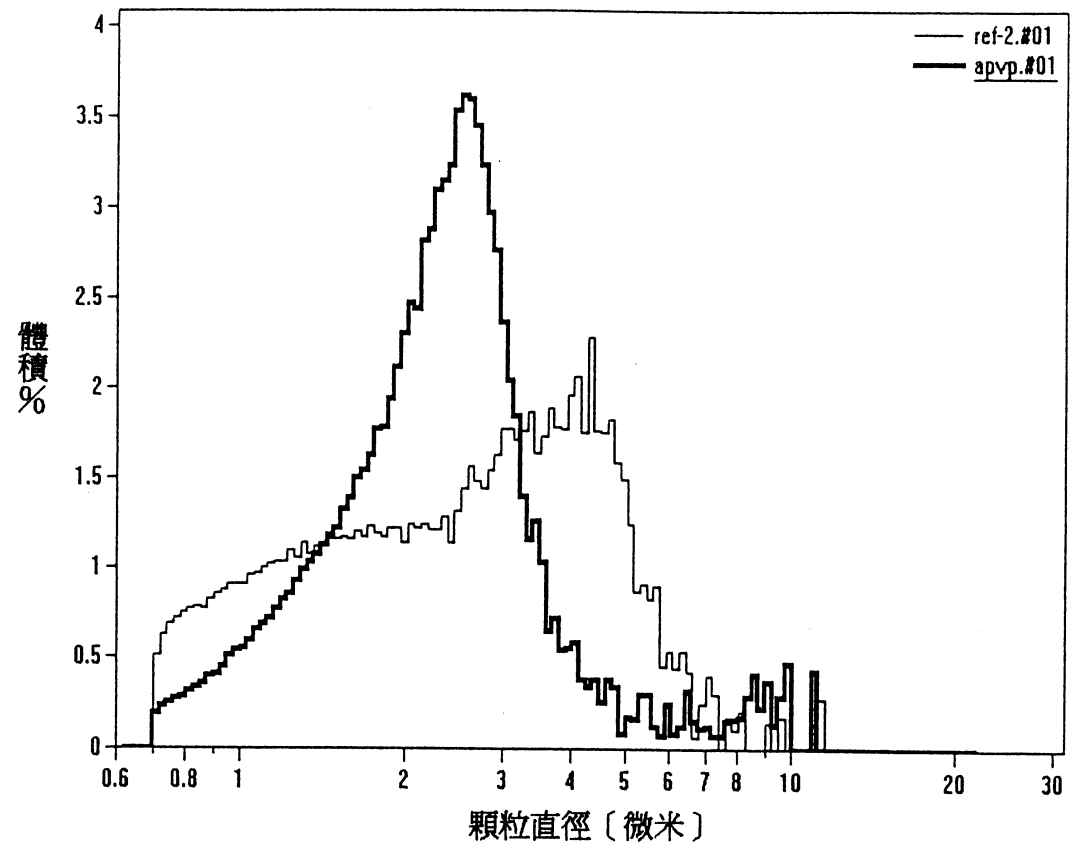


圖 4

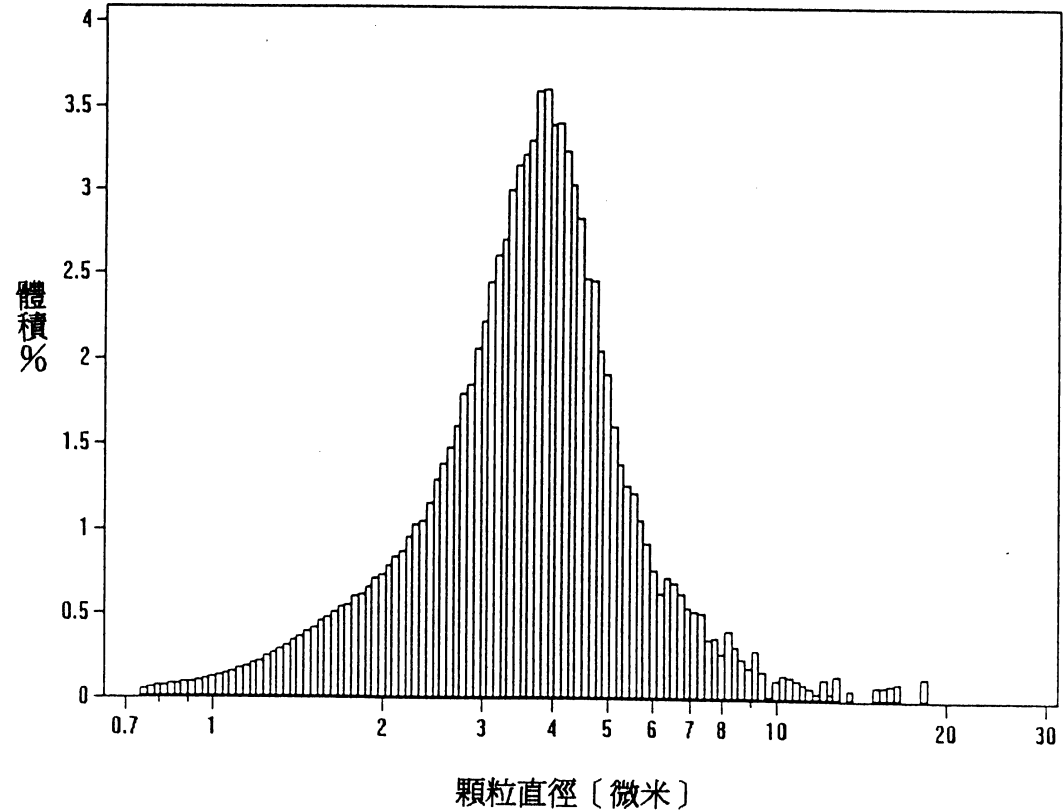


圖 5

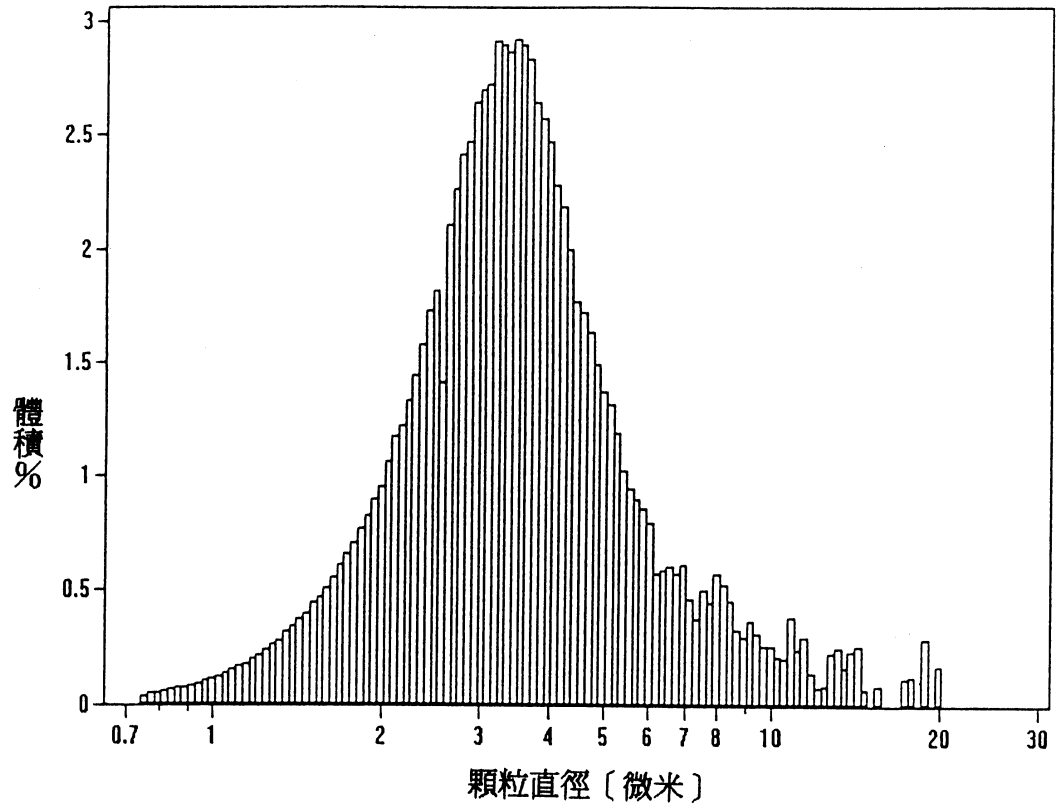


圖 6

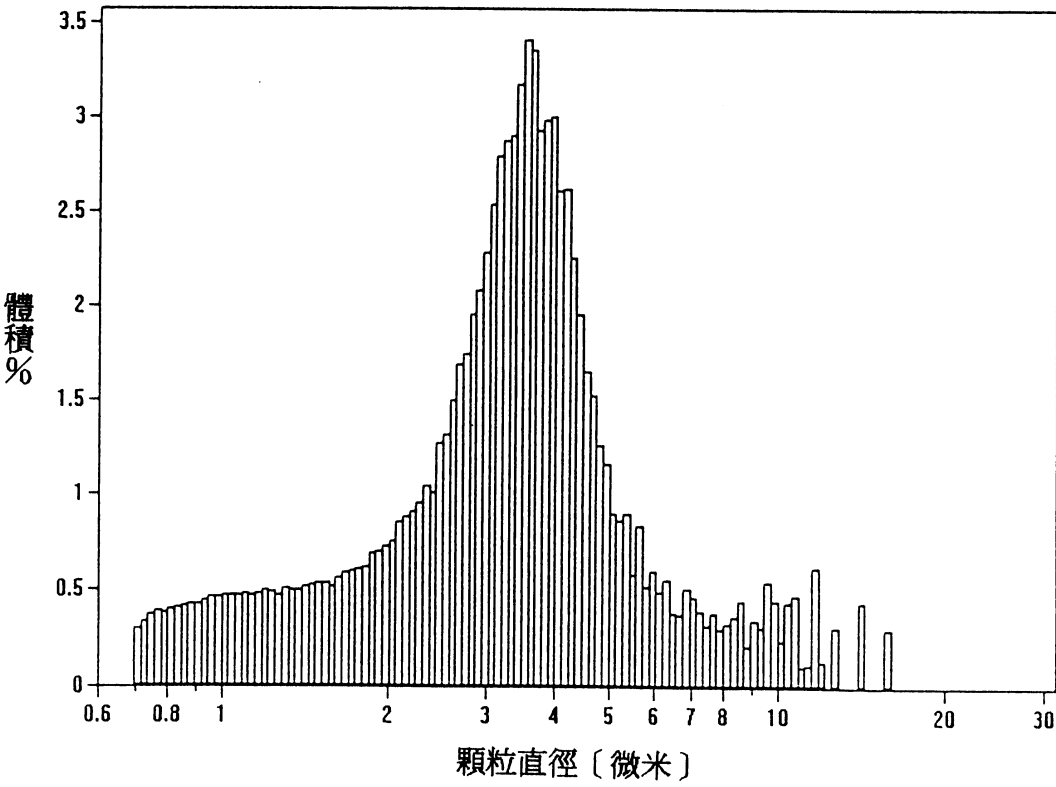


圖 7

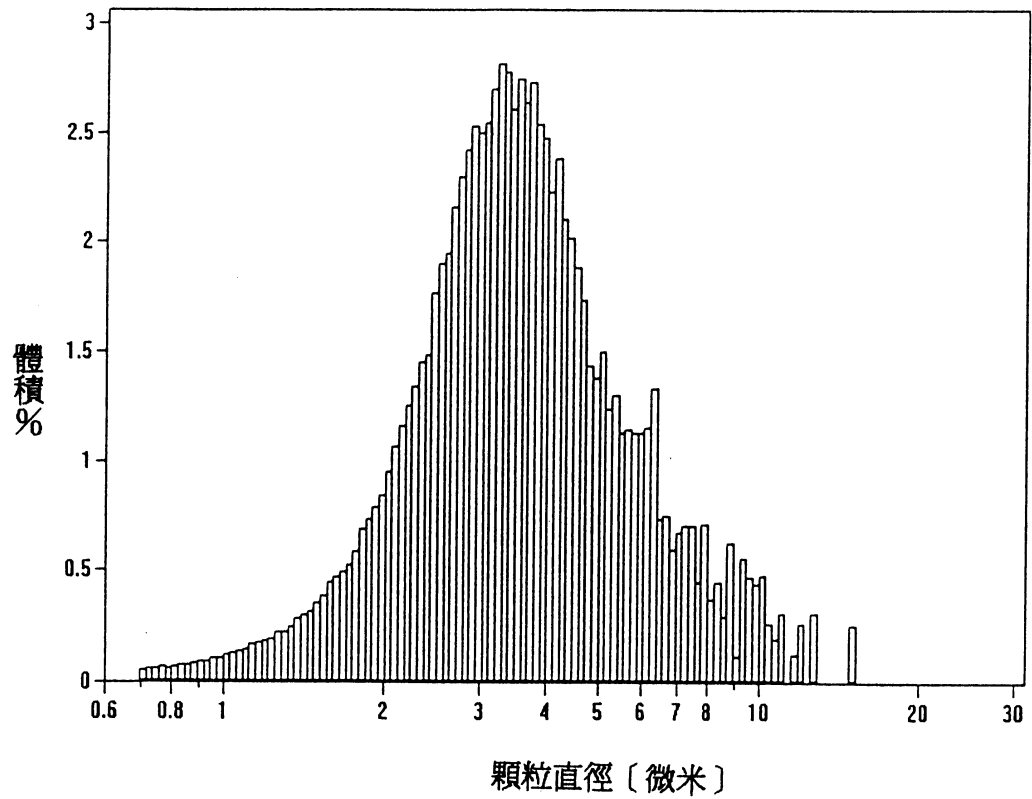


圖 8

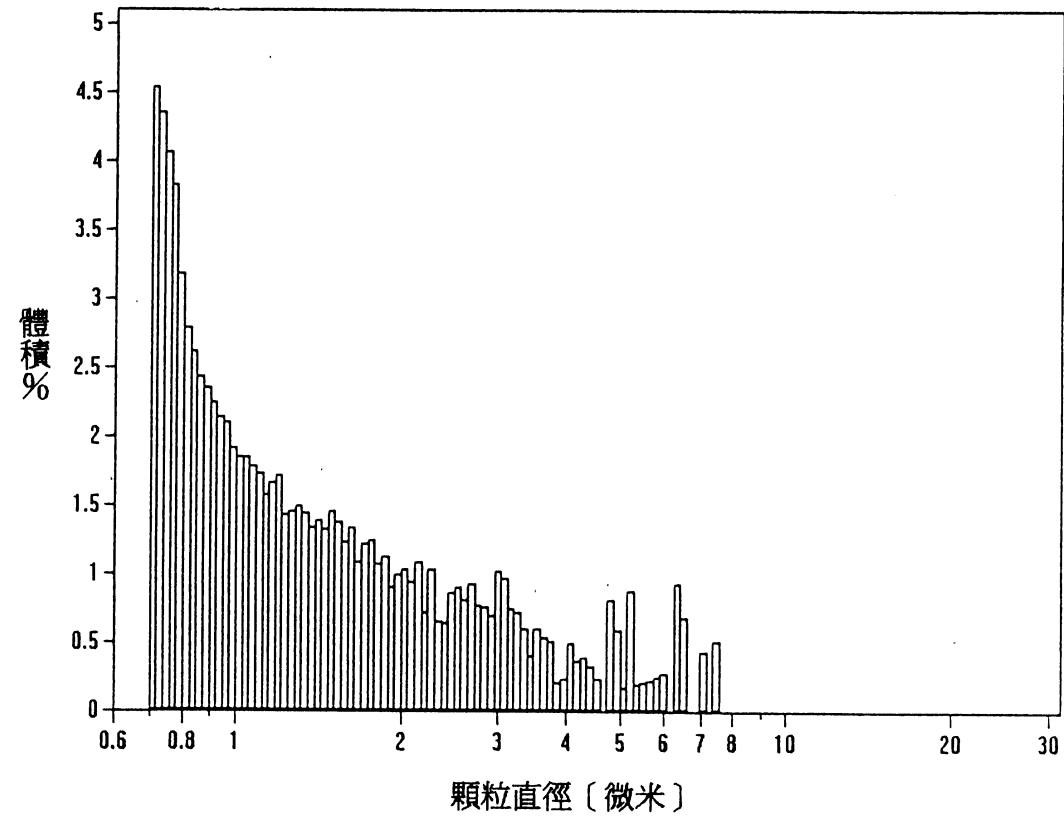


圖 9a

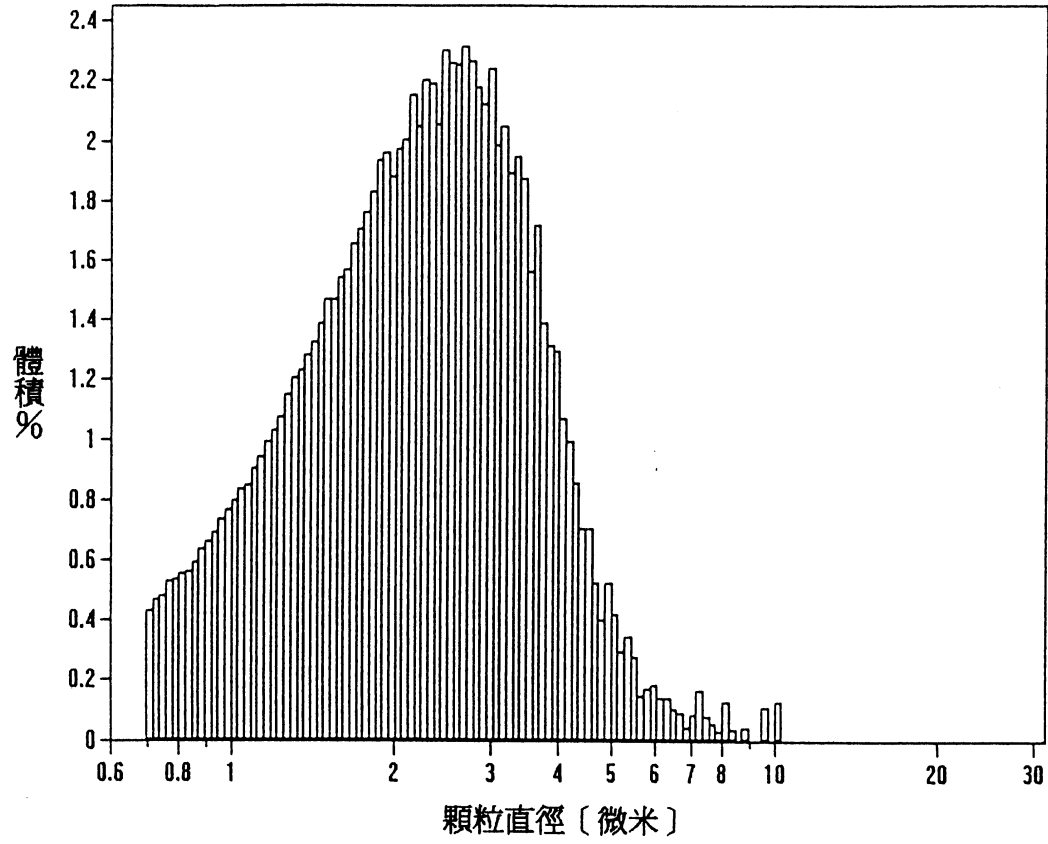


圖 9b

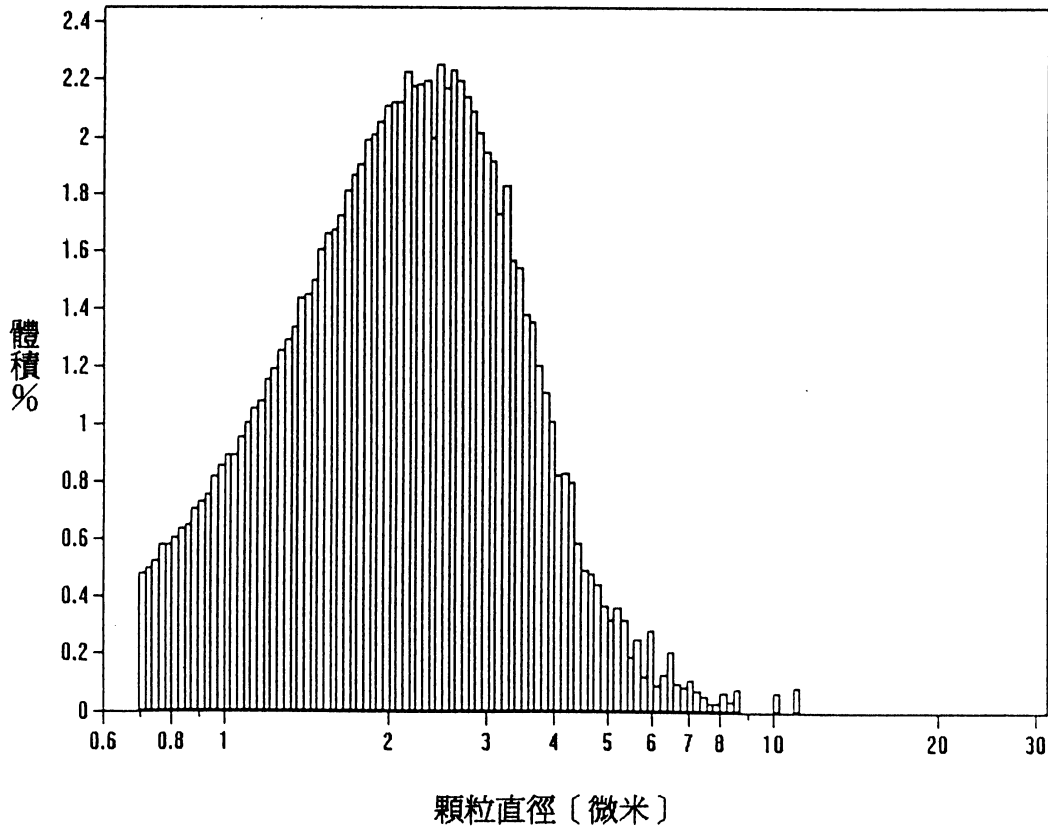


圖 10

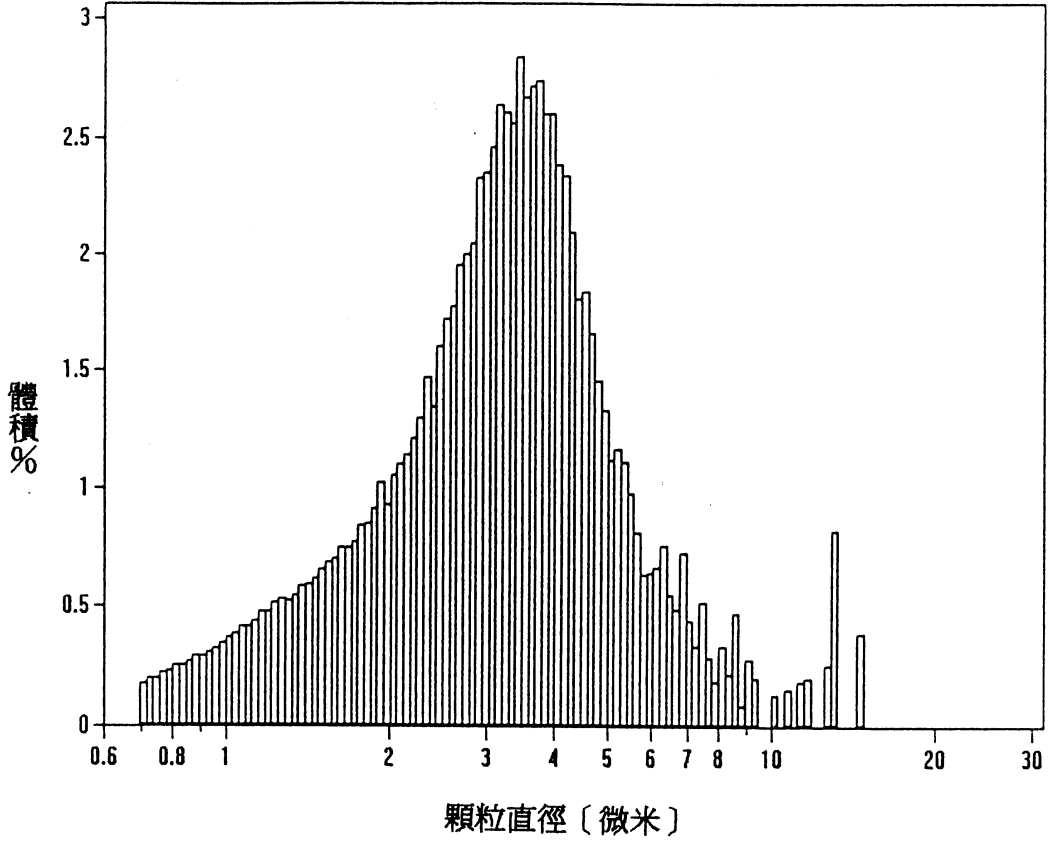


圖 11

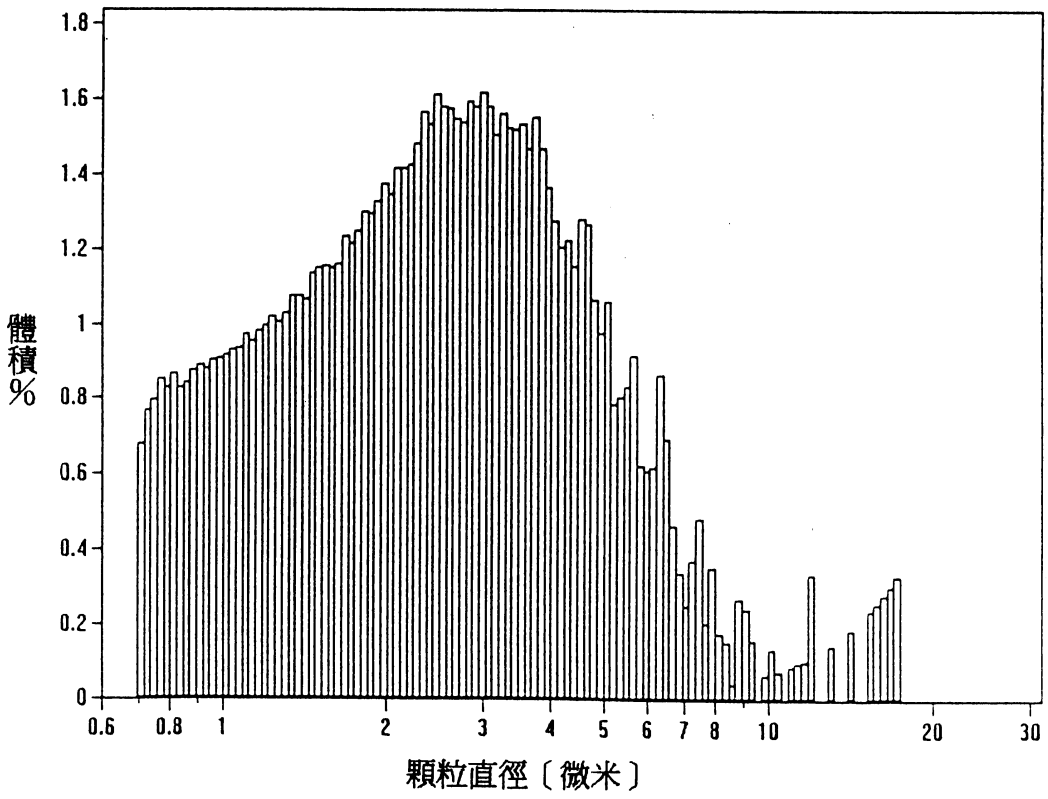


圖 12a

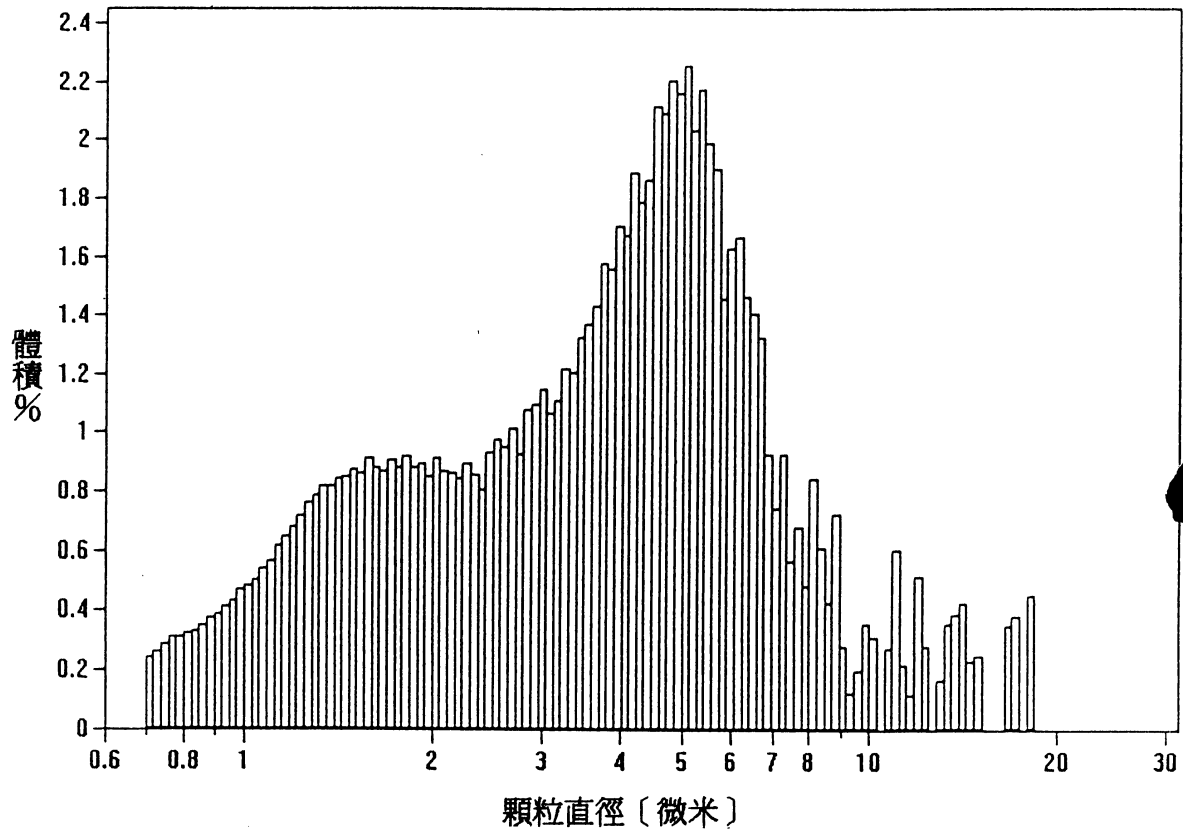


圖 12b

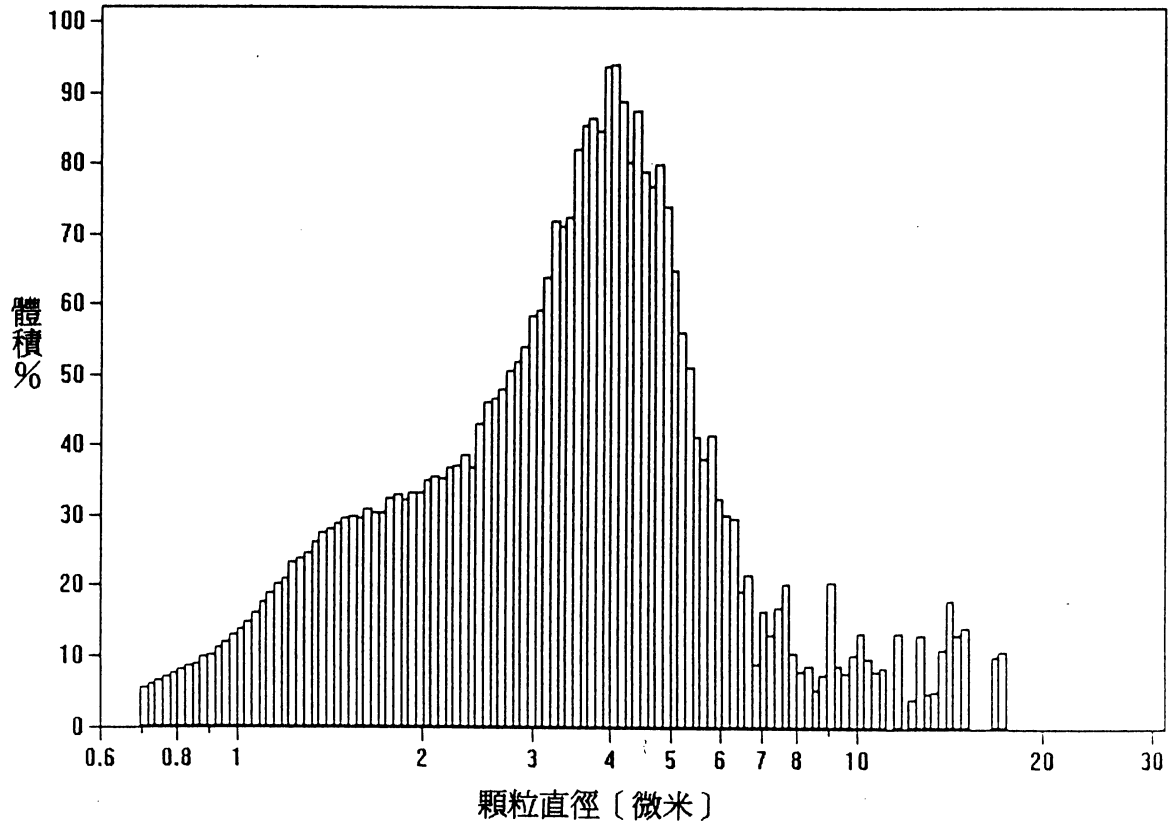


圖 13a

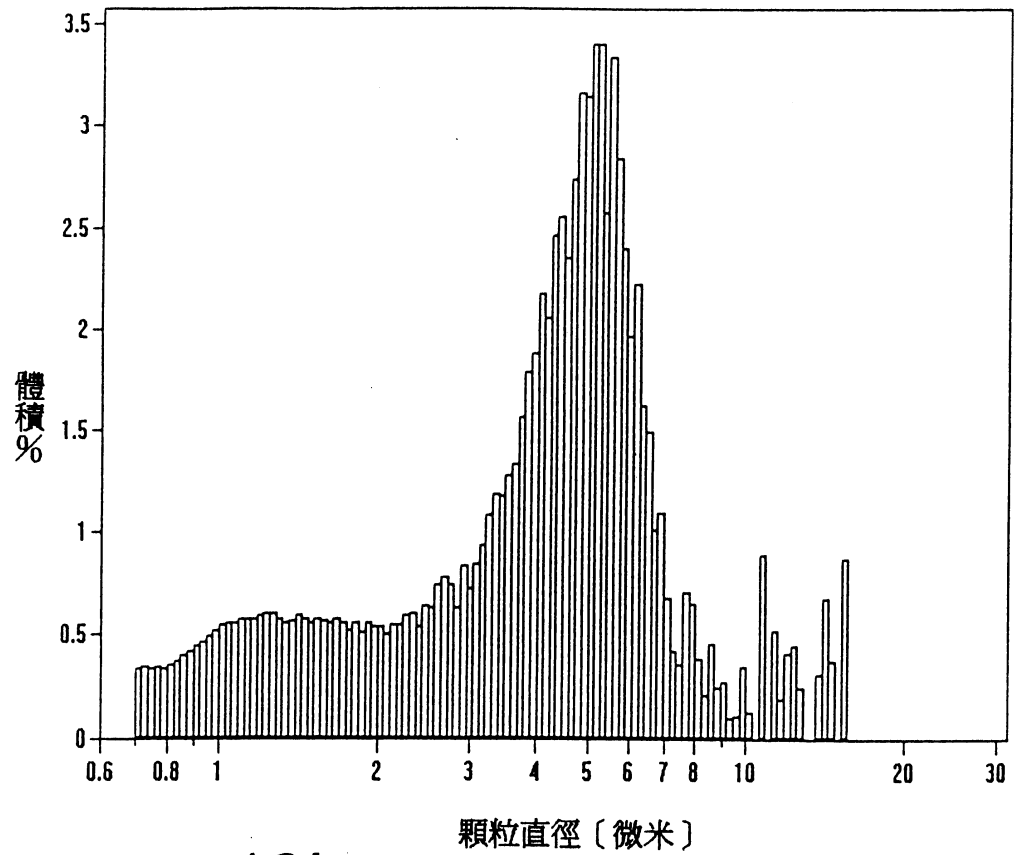


圖 13b

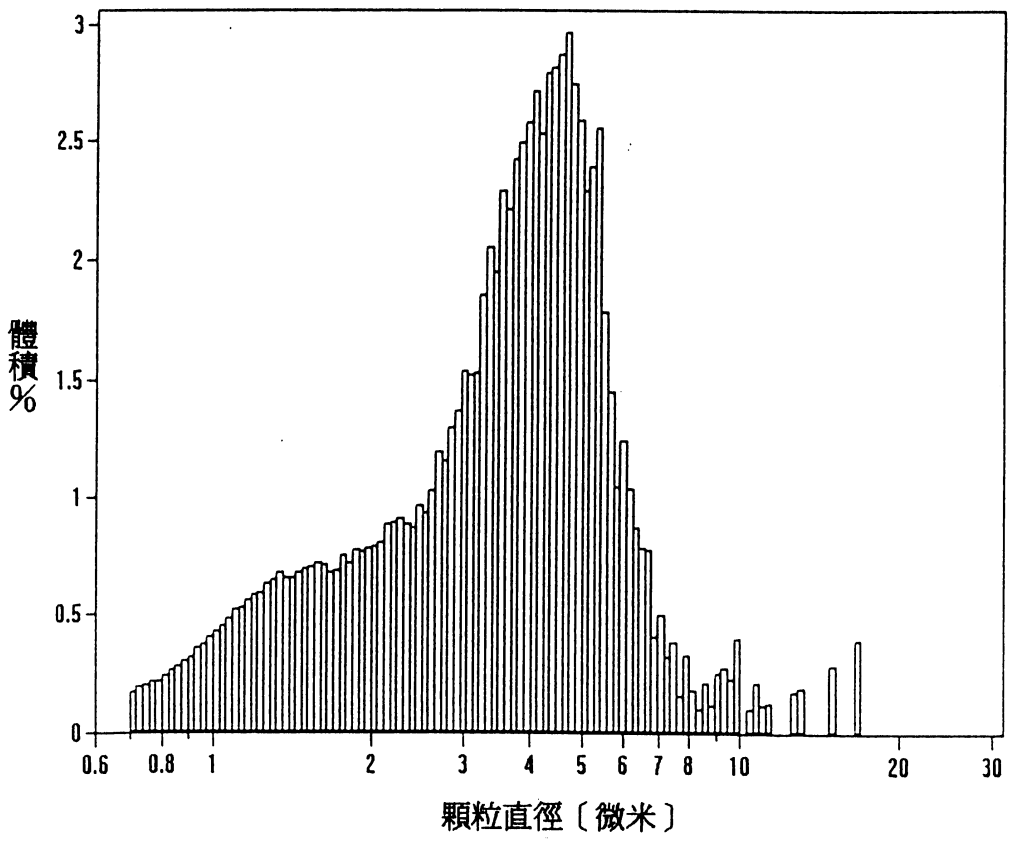


圖 14a

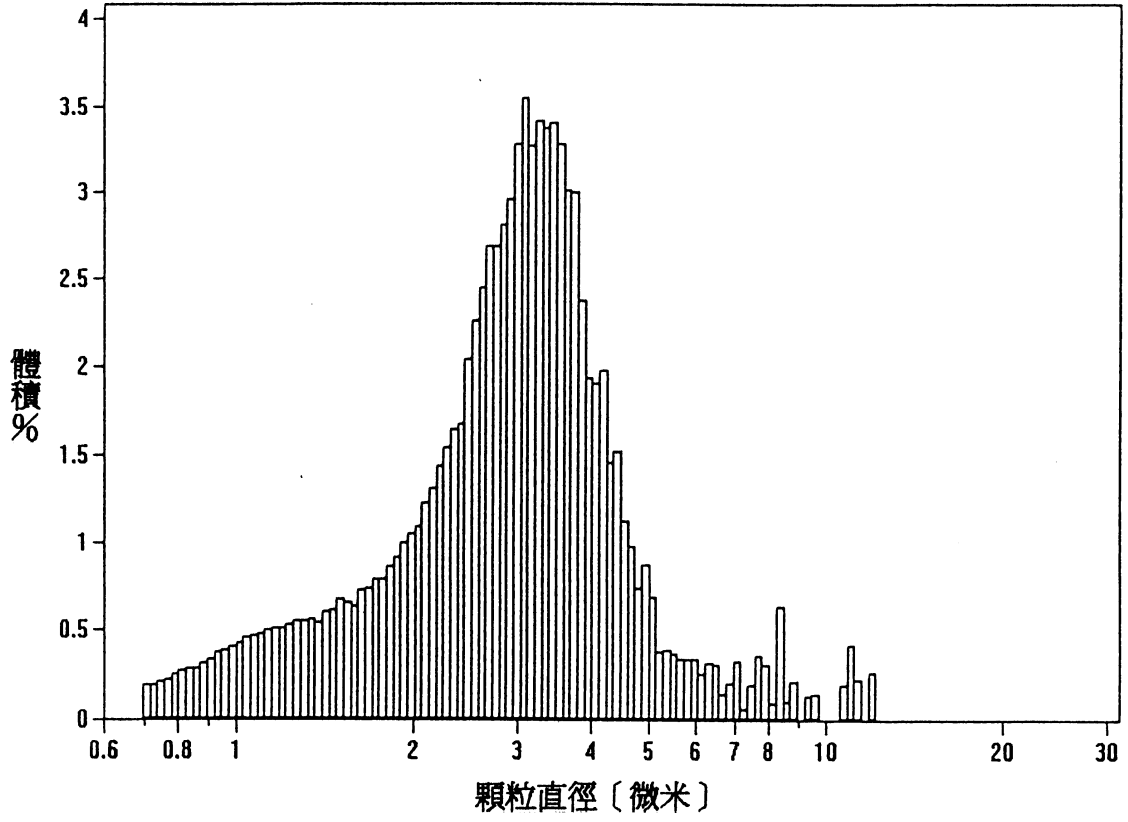
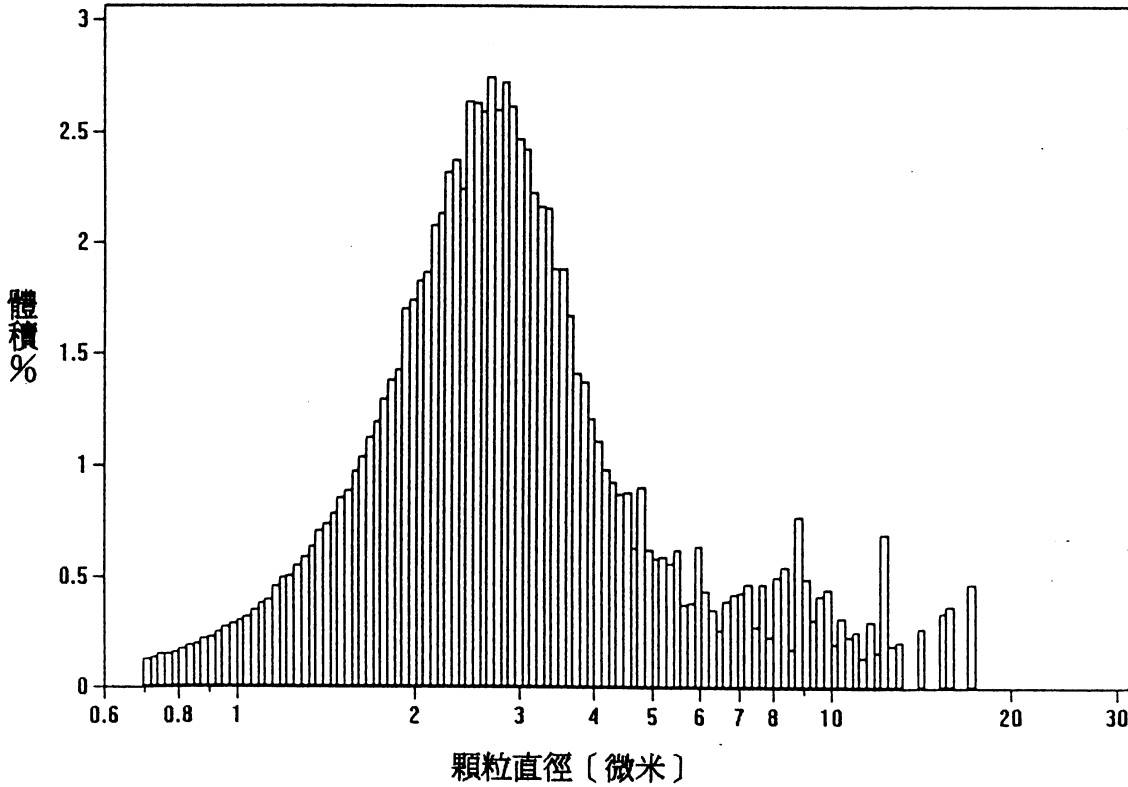


圖 14b



六、申請專利範圍

附件 1b: 第 89118370 號專利申請案

中文申請專利範圍(無劃線替換本)

民國 93 年 1 月 12 日修正

1 . 一種油於水中乳液形式的金屬工作液，其包含一或多種烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮和包含腐蝕抑制劑或特高壓力添加物的潤滑劑，其中，油於水中之乳液的油含量至多 35 重量%。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之金屬工作液，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮以乙烷基吡咯烷酮和一或多種選自烯烴和（甲基）丙烯酸烷酯的化合物為基礎。

3 . 如申請專利範圍第 2 項之金屬工作液，其中，烯烴是 $C_4 - C_{30} \alpha$ - 烯烴。

4 . 如申請專利範圍第 3 項之金屬工作液，其中，烯烴是 $C_{10} - C_{22} \alpha$ - 烯烴。

5 . 如申請專利範圍第 2 項之金屬工作液，其中，（甲基）丙烯酸烷酯是（甲基）丙烯酸 $C_4 - C_{30}$ 烷酯。

6 . 如申請專利範圍第 5 項之金屬工作液，其中，（甲基）丙烯酸烷酯是（甲基）丙烯酸 $C_{10} - C_{22}$ 烷酯。

7 . 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之金屬工作液，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮中之乙烷基吡咯烷酮含量由 5 至 80 莫耳%。

8 . 如申請專利範圍第 7 項之金屬工作液，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮中之乙烷基吡咯烷酮含量由 10 至 60 莫耳%。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍

9 . 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之金屬工作液，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮的平均（重量平均） M_w 是 1,000 至 50,000。

10 . 如申請專利範圍第 9 項之金屬工作液，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮的平均（重量平均） M_w 是 2,000 至 25,000。

11 . 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之金屬工作液，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮在基礎潤滑劑中之溶解度至少 0.1 重量%。

12 . 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之金屬工作液，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮在水中的溶解度低於 15 重量%。

13 . 如申請專利範圍第 1 2 項之金屬工作液，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮在水中的溶解度低於 5 重量%。

14 . 如申請專利範圍第 1 3 項之金屬工作液，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮在水中的溶解度低於 1 重量%。

15 . 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之濃縮的金屬工作液，其中，濃縮的油於水中之乳液的油含量至多 60 重量%。

16 . 一種用以加工金屬的方法，其中，使用包含潤滑劑和一或多種烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮之油於水中之乳液作為金屬工作液，其中，油於水中之乳液的油含量至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

多 3 5 重量 %。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 6 項之方法，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮以乙烷基吡咯烷酮和一或多種選自烯烴和（甲基）丙烯酸烷酯的化合物為基礎。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 7 項之方法，其中，烯烴是 $C_4 - C_{30} \alpha$ - 烯烴。

1 9 . 如申請專利範圍第 1 8 項之方法，其中，烯烴是 $C_{10} - C_{22} \alpha$ - 烯烴。

2 0 . 如申請專利範圍第 1 7 項之方法，其中，（甲基）丙烯酸烷酯是（甲基）丙烯酸 $C_4 - C_{30}$ 烷酯。

2 1 . 如申請專利範圍第 2 0 項之方法，其中，（甲基）丙烯酸烷酯是（甲基）丙烯酸 $C_{10} - C_{22}$ 烷酯。

2 2 . 如申請專利範圍第 1 6 至 2 1 項中任何一項之方法，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮中之乙烷基吡咯烷酮含量由 5 至 8 0 莫耳 %。

2 3 . 如申請專利範圍第 2 2 項之方法，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮中之乙烷基吡咯烷酮含量由 1 0 至 6 0 莫耳 %。

2 4 . 如申請專利範圍第 1 6 至 2 1 項中任何一項之方法，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮的平均（重量平均） M_w 是 1, 0 0 0 至 5 0, 0 0 0。

2 5 . 如申請專利範圍第 2 4 項之方法，其中，烷基化的聚乙烷基吡咯烷酮的平均（重量平均） M_w 是 2, 0 0 0 至 2 5, 0 0 0。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍

2 6 . 如申請專利範圍第 1 6 至 2 1 項中任何一項之方法，其中，烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮在基礎潤滑劑中之溶解度至少 0 . 1 重量 % 。

2 7 . 如申請專利範圍第 1 6 至 2 1 項中任何一項之方法，其中，烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮在水中的溶解度低於 1 5 重量 % 。

2 8 . 如申請專利範圍第 2 7 項之方法，其中，烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮在水中的溶解度低於 5 重量 % 。

2 9 . 如申請專利範圍第 2 8 項之方法，其中，烷基化的聚乙烯基吡咯烷酮在水中的溶解度低於 1 重量 % 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂