

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C10M173/02

B21C 9/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99800877. X

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1118550C

[22] 申请日 1999.4.27 [21] 申请号 99800877. X

[30] 优先权

[32] 1998. 4. 28 [33] FR [31] 98/05315

[86] 国际申请 PCT/FR99/00996 1999. 4. 27

[87] 国际公布 WO99/55809 法 1999. 11. 4

[85] 进入国家阶段日期 2000. 1. 31

[71] 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 G·洛伦茨

H·兰尼伯伊斯-德里安

审查员 张建国

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 6 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 钴和/或镍盐悬浮液在拔丝润滑剂中
作为粘合剂和润滑剂的用途、悬浮
液及其制备

[57] 摘要

本发明涉及一种含水悬浮液在冷拔丝润滑剂中
作为镀黄铜的钢丝与橡胶的粘合和润滑剂的用途，
所述悬浮液包括 (i) 饱和或不饱和羧酸的钴和/或镍
盐或 (ii) 磷酸酯的钴和/或镍盐或钴和/或镍的硼酰
化物中的至少一种化合物；和至少一种非离子或阴
离子表面活性剂；化合物 (i)，(ii) 和/或 (iii) 与表
面活性剂的重量比值为 0.5 至 10。本发明还涉及
所述悬浮液及其制备方法。本发明还涉及包含所述
悬浮液的冷拔丝润滑剂溶液。

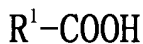
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含水悬浮液在拔丝润滑剂溶液中作为镀黄铜的钢丝与橡胶的粘合剂的用途,所述悬浮液包括(i)饱和或不饱和羧酸的钴和/或镍盐或(ii)磷酸酯的钴和/或镍盐或(iii)钴和/或镍的硼酰化物中的至少一种化合物;和至少一种非离子或阴离子表面活性剂;化合物(i),(ii)和/或(iii)与表面活性剂的重量比值为0.5至10。

2. 一种含水悬浮液在拔丝润滑剂溶液中作为镀黄铜的钢丝与橡胶的润滑剂的用途,所述悬浮液包括(i)饱和或不饱和羧酸的钴和/或镍盐或(ii)磷酸酯的钴和/或镍盐或(iii)钴和/或镍的硼酰化物中的至少一种化合物;和至少一种非离子或阴离子表面活性剂;化合物(i),(ii)和/或(iii)与表面活性剂的重量比值为0.5至10。

3. 前述任一项权利要求的用途,其特征在于所述含水悬浮液包括至少一种饱和或不饱和、含5至40个碳原子的酸的钴和/或镍盐(i)。

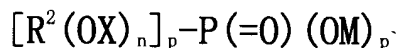
4. 前述任一项权利要求的用途,其特征在于所述钴和/或镍盐的含水悬浮液是由如下通式的酸衍生:



式中 R^1 代表包括羧基碳原子在内含5至40个碳原子的直链或支链烷基或具有一或多个不饱和烯键的烯基,该基团也可被一或多个羟基和/或羧基官能团取代。

5. 前述任一项权利要求的用途,其特征在于所述酸对应于上述通式,其中 R^1 代表包括羧基碳原子在内含7至30个碳原子的烷基,该基团也可被一或多个羟基和/或羧基官能团取代。

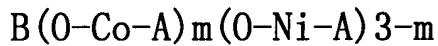
6. 权利要求1或2的用途,其特征在于磷酸酯的钴和/或镍盐(ii)的含水悬浮液由如下通式的磷酸酯衍生:



R^2 是饱和或不饱和、脂肪族、脂环族或芳族含1至30个碳原子的烃基,
X是直链或支链含2至4个碳原子的亚烷基,
n是0至100的数值,

p 和 p' 等于 1 或 2，条件是 $p + p' = 3$ 。

7. 如权利要求 1 或 2 的用途，其特征在于钴和/或镍的硼酰化物具有如下的通式：



式中：

A，可相同或不同，各代表饱和或不饱和、含 7 至 24 个碳原子的单羧酸残基；树脂酸残基；含 7 至 11 个碳原子的芳族酸残基；环烷酸残基， m 是 0 至 3 之间的整数或非整数。

8. 前述任一项权利要求的用途，其特征在于所述表面活性剂选自如下化合物及其混合物：

非离子型：

- 聚氧亚烷基化烷基苯酚，其中烷基取代基是 C_6-C_{12} ；
- 聚氧亚烷基化单-、双-或三（烷基芳基）苯酚，其中所述烷基取代基是 C_1-C_6 ；
- 聚氧亚烷基化 C_8-C_{22} 脂肪醇；
- 聚氧亚烷基化甘油三酸酯；
- 聚氧亚烷基化脂肪酸；
- 聚氧亚烷基化脱水山梨醇酯；
- 聚氧亚烷基化脂肪族胺；
- 可被聚氧亚烷基化的 C_8-C_{20} 脂肪酸酰胺；
- 葡糖酰胺；
- 烷基多苷；
- 由 N-烷基胺衍生的甘油酰胺；
- 环氧乙烷与由环氧丙烷与丙二醇缩合所产生的憎水化合物进行缩合所获得的产物；
- 环氧乙烷与由环氧丙烷与乙二胺缩合所产生的化合物进行缩合所获得的产物；
- 环氧乙烷与由环氧丙烷与萜烯醇缩合所产生的憎水化合物进行缩合所获得的产物；

· 氧化胺，如 $C_{10}-C_{18}$ 烷基二甲基胺氧化物和 C_8-C_{22} 烷氧基乙基二羟基乙胺氧化物；

阴离子型：

· 通式为 $R-CH(SO_3M)-COOR'$ 的烷基酯磺酸盐，其中 R 代表 C_8-C_{20} 烷基， R' 代表 C_1-C_6 烷基，M 代表碱金属阳离子、铵 $-N(R_3)^+$ ，其中 R 可相同或不同，各代表氢原子、含 1 至 4 个碳原子且也可含有羟基的烃基；

· 通式为 $ROSO_3M$ 的烷基硫酸盐或烷基芳基硫酸盐，其中 R 代表 $C_{10}-C_{24}$ 烷基或羟基烷基，M 代表氢原子或与上述定义相同的阳离子，及其乙氧基化 (EO) 和/或丙氧基化 (PO) 衍生物；

· 硫酸化聚氧亚烷基化脂肪醇；硫酸化聚氧亚烷基化二 (1-苯基乙基) 苯酚；硫酸化聚氧亚烷基化三 (1-苯基乙基) 苯酚；硫酸化聚氧亚烷基化烷基苯酚；

· 通式为 $RCONHR'OSO_3M$ 的烷基酰胺磺酸盐，其中 R 代表 C_2-C_{22} 烷基， R' 代表 C_2-C_3 烷基，M 代表氢原子或与上述定义相同的阳离子，及其乙氧基化 (EO) 和/或丙氧基化 (PO) 衍生物；

· 饱和或不饱和 C_8-C_{24} 脂肪酸盐， C_9-C_{20} 烷基苯磺酸盐，伯或仲 C_8-C_{22} 烷基磺酸盐，烷基甘油磺酸盐，磺化多羧酸，石蜡烃磺酸盐；

· 聚氧亚烷基化脂肪醇单-或双酯磷酸盐，聚氧亚烷基化二 (1-苯基乙基) 苯酚单-或双酯磷酸盐，聚氧亚烷基化三 (1-苯基乙基) 苯单-或双酯磷酸盐，聚氧亚烷基化烷基苯酚单-或双酯磷酸盐；

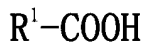
· N-酰基 N-烷基牛磺酸盐，烷基羟乙基磺酸盐，烷基琥珀酰胺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐，磺基琥珀酸单酯或双酯盐，N-酰基肌氨酸盐，烷基配糖体硫酸盐，聚乙氧基羧酸盐，所述阳离子是碱金属、铵 $-N(R_3)^+$ ，其中的 R 可相同或不同，各代表氢原子、含 1 至 4 个碳原子、并可含羟基的烃基。

9. 前述任一项权利要求的用途，其特征在于化合物 (i)、(ii) 和/或 (iii) 与表面活性剂的重量比值为 1 至 5。

10. 含水悬浮液，包括 (i) 饱和或不饱和羧酸的钴和/或镍盐或 (ii) 磷酸酯的钴和/或镍盐，或 (iii) 钴和/或镍的硼酰化物中的至少一种化合物；

和至少一种非离子或阴离子表面活性剂；化合物(i)，(ii)和/或(iii)与表面活性剂的重量比值为0.5至10。

11. 前述权利要求的悬浮液，其特征在于所述羧酸的钴和/或镍盐是由下式的酸衍生的：

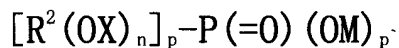


式中 R^1 代表包括羧基碳原子在内含5至40个碳原子、直链或支链烷基或具有一或多个不饱和烯键的烯基，该基团也可被一或多个羟基和/或羧基官能团取代。

12. 权利要求10或11的悬浮液，其特征在于所述酸仅包含一个羧基官能团。

13. 权利要求10至12中任一项的悬浮液，其特征在于所述酸选自棕榈酸、廿二碳酸、硬脂酸、9-十六碳烯酸、油酸、6-十八碳烯酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸和蓖麻油酸。

14. 权利要求10的悬浮液，其特征在于钴和/或镍的磷酸酯盐(ii)由下式的磷酸酯衍生：



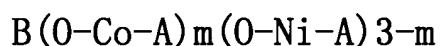
R^2 是饱和或不饱和、脂肪族、脂环族或芳族含1至30个碳原子的烃基， X 是直链或支链的含2至4个碳原子的亚烷基基团，

M 是氢原子、碱金属（优选钠或钾）或通式为 $-N(R_3)^+$ 的铵基团，其中 R 可相同或不同，各代表氢原子、 C_1-C_4 的、其中可含氧原子的烷基，

n 是0至100的数值，

p 和 p' 等于1或2，条件是 $p+p'=3$ 。

15. 权利要求10的悬浮液，其特征在于镍和/或钴的硼酰化物具有下式：



式中：

A ，可相同或不同，各代表饱和或不饱和含7至24个碳原子的单羧酸残基；树脂酸残基；含7至11个碳原子的芳族酸残基；环烷酸残基， m 是0至3之间的整数或非整数。

16. 权利要求 10 至 15 中任一项的悬浮液,其特征在于所述表面活性剂选自如下化合物及其混合物:

非离子型:

- 聚氧亚烷基化烷基苯酚,其中烷基取代基是 C_6-C_{12} ;
- 聚氧亚烷基化单-、双-或三(烷基芳基)苯酚,其中所述烷基取代基是 C_1-C_6 ;
- 聚氧亚烷基化 C_8-C_{22} 脂肪醇;
- 聚氧亚烷基化甘油三酸酯;
- 聚氧亚烷基化脂肪酸;
- 聚氧亚烷基化脱水山梨醇酯;
- 聚氧亚烷基化脂肪族胺;
- 可被聚氧亚烷基化的 C_8-C_{20} 脂肪酸酰胺;
- 葡糖酰胺;
- 烷基多苷;
- 由 N-烷基胺衍生的甘油酰胺(glycerolamides);
- 环氧乙烷与由环氧丙烷与丙二醇缩合所产生的憎水化合物进行缩合所获得的产物;
- 环氧乙烷与由环氧丙烷与乙二胺缩合所产生的化合物进行缩合所获得的产物;
- 环氧乙烷与由环氧丙烷与萜烯醇缩合所产生的憎水化合物进行缩合所获得的产物;
- 氧化胺,如 $C_{10}-C_{18}$ 烷基二甲基胺氧化物和 C_8-C_{22} 烷氧基乙基二羟基乙胺氧化物;

阴离子型:

- 通式为 $R-CH(SO_3M)-COOR'$ 的烷基酯磺酸盐,其中 R 代表 C_8-C_{20} 烷基, R' 代表 C_1-C_6 烷基, M 代表碱金属阳离子、铵- $N(R_3)^+$,其中 R 可相同或不同,各代表氢原子、含 1 至 4 个碳原子且也可含有羟基的烃基;
- 通式为 $ROSO_3M$ 的烷基硫酸盐或烷基芳基硫酸盐,其中 R 代表 $C_{10}-C_{24}$ 烷基或羟基烷基基团, M 代表氢原子或与上述定义相同的阳离子,及其乙

氧基化(EO)和/或丙氧基化(PO)衍生物;

· 硫酸化聚氧亚烷基化脂肪醇; 硫酸化聚氧亚烷基化二(1-苯基乙基)苯酚; 硫酸化聚氧亚烷基化三(1-苯基乙基)苯酚; 硫酸化聚氧亚烷基化烷基苯酚;

· 通式为 $RCONHR'OSO_3M$ 的烷基酰胺硫酸盐, 其中 R 代表 C_2-C_{22} 烷基, R' 代表 C_2-C_3 烷基, M 代表氢原子或与上述定义相同的阳离子及其乙氧基化(EO)和/或丙氧基化(PO)衍生物;

· 饱和或不饱和 C_8-C_{24} 脂肪酸盐, C_9-C_{20} 烷基苯磺酸盐, 伯或仲 C_8-C_{22} 烷基磺酸盐, 烷基甘油磺酸盐, 磺化多羧酸, 和石蜡烃磺酸盐;

· 聚氧亚烷基化脂肪醇单-或双酯磷酸盐, 聚氧亚烷基化二(1-苯基乙基)苯酚单-或双酯磷酸盐, 聚氧亚烷基化三(1-苯基乙基)苯酚单-或双酯磷酸盐, 聚氧亚烷基化烷基苯酚单-或双酯磷酸盐;

· N-酰基 N-烷基牛磺酸盐, 烷基羟乙基磺酸盐, 烷基琥珀酰胺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐, 磺基琥珀酸单酯或双酯盐, N-酰基肌氨酸盐, 烷基配糖体硫酸盐, 聚乙氧基羧酸盐, 所述阳离子是碱金属、铵- $N(R_3)^+$, 其中 R 可相同或不同, 各代表氢原子、含 1 至 4 个碳原子、并可含羟基的烃基。

17. 权利要求 10 至 16 中任一项的悬浮液, 其特征在于化合物(i), (ii) 和/或(iii)与表面活性剂的重量比值为 1 至 5。

18. 权利要求 10 至 17 中任一项的悬浮液的制备方法, 其特征在于在至少一种表面活性剂存在下, 使羧酸(i)的水溶性衍生物、和磷酸酯(ii)的水溶性衍生物在含水介质中与钴和/或镍盐接触。

19. 权利要求 10 至 17 中任一项的悬浮液的制备方法, 其特征在于进行如下步骤:

- 1) 熔融钴/镍化合物,
- 2) 制备含有至少一种表面活性剂的水溶液,
- 3) 在温暖和搅拌下将所述化合物与所述水溶液混合以获得乳液,
- 4) 使所述乳液冷却。

钴和/或镍盐悬浮液在拔丝润滑剂中作为
粘合剂和润滑剂的用途、悬浮液及其制备

本发明涉及一种含水悬浮液在拔丝润滑剂中作为可使镀黄铜的钢丝与橡胶粘合的添加剂的用途，所述悬浮液包括(i)饱和或不饱和羧酸或(ii)磷酸酯的钴和/或镍盐或钴和/或镍的硼酰化物中的至少一种化合物；和至少一种表面活性剂。

本发明还涉及这种含水悬浮液作为镀黄铜钢丝的拔丝润滑添加剂的用途。

此外，本发明涉及一种含水悬浮液，它包括(i)饱和或不饱和酸的钴和/或镍盐或(ii)磷酸酯的钴和/或镍盐或钴和/或镍的硼酰化物中的至少一种化合物；和至少一种非离子或阴离子表面活性剂；化合物(i)，(ii)和/或(iii)与表面活性剂的重量比值为0.5至10；还涉及获得该悬浮液的方法。

本发明的领域因而基本上构成部分轮胎工业，特别是轮胎的制造。更具体来说，本发明涉及改进橡胶与用来强化轮胎的金属线之间的粘合。这种金属线由一些小直径的丝线组成，绞制在一起，然后编织以形成网，随后加入橡胶中。

一般地，绞制在一起的丝线是基于镀有黄铜的钢，以促进绞制丝线与聚合物基物之间的粘合。这种粘合的发生是由于在黄铜中的铜与用作橡胶硫化剂的硫起反应。此外，黄铜的延展性促进镀黄铜的钢在拔丝模中发生形变。

这种溶液至少就初始的粘合性而言非常令人满意。然而，人们发现如此装备的轮胎随着时间推移，特别是由于锌在外界条件作用（湿度、存在氯化钠）下的迁移而发生性能退化。事实上，锌在橡胶中扩散并产生锌氧化物富集区。这种锌氧化物随后转变为易脆碎的氢氧化锌，其结果是轮胎的机械性能退化。

已考虑用在拔丝前通过电镀获得的更复杂的、双层合金来取代黄铜。这种合金的第一层基于锌和 1% 钴；第二层基于镍和 20% 锌。这种方法的主要缺陷是它取代了在拔丝操作中有许多优点的黄铜。事实上，镀覆这种双层体系的丝线的拔丝操作变得很复杂。具体来说，镀黄铜的钢丝的拔丝通常以约 1000 米/分钟的速率进行，模具每 2000km 报废，而镀覆双层体系的钢丝仅可以约 700 米/分钟的速率进行拔丝，模具每 0.2 至 100km 报废 (G.Orjeia, S. J. Harris, M. Vincent, F. Tommasini; Summary Report on Brite-Euram Project BREU-0424, KEK Kautschuk Gummi Kunststoffe 50-Jahrgang, No.11/97;778-785)。最后，镀覆双层体系的拔丝操作不是工业化的。

本发明的主题是提供对镀黄铜的钢丝进行处理的另一种路线，目的是改进丝线与橡胶在轮胎制备过程中的粘合。

本发明实现了这些及其它目的，因而本发明的主题是一种含水悬浮液作为镀黄铜钢丝与橡胶粘合剂的用途，所述含水悬浮液包括 (i) 饱和或不饱和羧酸的钴和/或镍盐或 (ii) 磷酸酯的钴和/或镍盐或钴和/或镍的硼酰化物中的至少一种化合物；和至少一种非离子或阴离子表面活性剂；化合物 (i)，(ii) 和/或 (iii) 与表面活性剂的重量比值为 0.5 至 10。

本发明的方法特别简单，因为所述悬浮液被添加到拔丝操作过程使用的润滑剂溶液中。

此外，保持了在拔丝操作中由黄铜提供的优点。因而，仍可应用通用的和工业化的拔丝条件。

最后，本发明的方法是高度有效的，因为在拔丝操作后发现，在所述丝线表面上有钴或镍。其结果是改进了包含编织线的丝网粘合性的耐老化性。

应指出的是，在拔丝操作过程中所使用的润滑剂溶液中添加钴或镍化合物无法以显而易见的方式完成。

具体而言，在拔丝过程中通用的润滑剂溶液基于钴和镍配位剂。因而，人们观察到，钴或镍化合物悬浮液当与润滑剂溶液接触后几分钟内，由于构成该润滑剂溶液的润滑剂基础组分已耗尽而生成沉淀，通

过沉降析出，使得所得到的悬浮液不能使用。

另一方面，已意外发现，本发明悬浮液当添加到包含钴或镍配位剂的润滑剂溶液中时不导致这类沉淀的生成。此外，特别是在钴和/或镍盐的情况下，所生成的悬浮液呈略有乳白色的悬浮液，它没有肉眼可见的絮凝物，稳定，不会沉降析出。

同样完全出人意料地发现，如前所述，这构成了本发明的另一个主题，即，包含以上限定的至少一种钴和/或镍化合物和至少一种非离子型或阴离子型表面活性剂、所述化合物与表面活性剂的重量比值为0.5至10的含水悬浮液在拔丝操作中具有润滑作用。具体来说，已发现，当在拔丝润滑剂中存在本发明悬浮液时，拔丝模具的消耗得以降低。

通过阅读后续说明书和实施例会更清楚地看出本发明的其它优点和特征。

为简化本发明的说明起见，首先叙述悬浮液及其制备。

如先前所提到的，本发明使用的悬浮液基于钴和/或镍化合物。

应指出的是，在下文中，基于钴或镍的化合物被称为钴/镍，应理解，这一名称适用于所述两金属中的任一种及其组合形式。

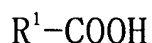
在本发明的一种特别有利的实施方案中，所使用的金属是钴。

按照本发明的一种变化形式(i)，所述含水悬浮液基于至少一种为羧酸盐的钴/镍化合物。

按照本发明的一种具体实施方案，钴/镍羧酸盐不溶于含水介质。

更特别地，所述盐由含5至40个碳原子的饱和或不饱和羧酸衍生。

优选地，所述酸对应于如下通式：



式中 R^1 代表含5至40个碳原子（包括羧基的碳原子）的直链或支链烷基或具有一或多个不饱和烯键的烯基，该基团也可被一或多个羟基和/或羧基官能团取代。

按照本发明的一种有利的实施方案，所述悬浮液包括对应于上述通式的酸的盐，其中 R^1 代表含7至30个碳原子的烷基，它也可被一或多

个羟基和/或羧基官能团取代。

应指出的是，如存在，第二个羧基官能团可处在或不处在链端上。

优选使用脂肪酸，更特别地是仅包含一个羧基官能团的脂肪酸。

可提到的饱和脂肪酸的实例是硬脂酸，棕榈酸和廿二碳酸。

可提到的不饱和脂肪酸的实例是仅具有一个双键的不饱和脂肪酸如 5-十二碳烯酸、肉豆蔻脑酸、9-十六碳烯酸、油酸、6-十八碳烯酸、十九碳烯酸、顺 9-二十碳烯酸、芥酸；具有两个双键的不饱和脂肪酸如亚油酸；具有三个双键的不饱和脂肪酸如亚麻酸；具有多于四个双键的不饱和脂肪酸如生红酸、硬脂四烯酸、花生四烯酸、和 chypanodonic 酸；含有羟基的不饱和脂肪酸如蓖麻油酸和其混合物。

在上述酸中，优选使用棕榈酸、廿二碳酸、硬脂酸、十六碳烯酸、油酸、6-十八碳烯酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸和蓖麻油酸。

应指出的是，使用一或多种酸不偏离本发明的内容。

相对于钴/镍，所使用的酸的摩尔比值以金属计至少为 1/1。更特别的是，所述摩尔比值的范围为 2/1 至 10/1。

另外，所述悬浮液包括至少一种非离子型或阴离子型表面活性剂。

在适用的非离子型表面活性剂中，尤其可提到的是：

- 聚氧亚烷基化烷基苯酚，其中的烷基取代基是 C_6-C_{12} ；
- 聚氧亚烷基化单-、双-或三(烷基芳基)苯酚，其中所述烷基取代基是 C_1-C_6 ；
- 聚氧亚烷基化 C_8-C_{22} 脂肪醇；
- 聚氧亚烷基化甘油三酸酯；
- 聚氧亚烷基化脂肪酸；
- 聚氧亚烷基化脱水山梨醇酯；
- 聚氧亚烷基化脂肪族胺；
- 可被聚氧亚烷基化的 C_8-C_{20} 脂肪酰胺；
- 葡糖酰胺；
- 烷基多苷 (US 4565647)；

- 由 N-烷基胺衍生的甘油酰胺 (US 5223179 和 FR 1585966) ;
- 环氧乙烷与由环氧丙烷与丙二醇缩合所产生的憎水化合物进行缩合所获得的产物 (Pluronic[®]) ;
- 环氧乙烷与由环氧丙烷与乙二胺缩合所产生的化合物进行缩合所获得的产物 (Tetronic[®]) ;
- 环氧乙烷与由环氧丙烷与萘烯醇缩合所产生的憎水化合物进行缩合所获得的产物 (Rhodoclean[®]; FR 2721921) ;
- 氧化胺, 如 (C₁₀-C₁₈) 烷基二甲基胺氧化物和 (C₈-C₂₂) 烷氧基乙基二羟基乙胺氧化物。

在这些非离子型表面活性剂中, 可能存在的聚氧亚烷基化单元数目依据所需的 HLB (亲水/亲油平衡) 通常为 2 至 100。优选地, 这一数目为 2 至 50。应指出的是, 术语“聚氧亚烷基化单元”意欲覆盖氧化乙烯和氧化丙烯单元, 或其混合物。

在适用的聚氧亚烷基化 (氧乙烯化、氧乙烷化/氧丙烷化) 烷基苯酚中, 可提到的是直链或支链、具有一或两个含 4 至 12 个碳原子的烷基特别是辛基、壬基或十二烷基的那些。它们特别含有 3 至 25 个氧乙烷化或氧乙烷化和氧丙烷化单元。举例来说, 可提到的是产物 Triton[®]X-45, X-114, X-100 或 X-102 和 Igepal[®] NP14。

关于聚氧亚烷基化 C₈-C₂₂ 脂肪醇, 优选可使用具有 1 至 25 个聚氧亚烷基化 (氧乙烷化、氧乙烷化/氧丙烷化) 单元的醇, 举例来说, 可提到的是产品 Rhodasurf[®] CET 5 和 CET 2; Tergitol[®] 15-S-9, 24-L-6 NMW, Neodol[®] 45-9, 23-65, 45-7, 45-4, Kyro Eob[®]; Plantaren[®]。

聚氧亚烷基化 (氧乙烷化、氧乙烷化/氧丙烷化) 甘油三酸酯可以是植物或动物来源的甘油三酸酯 (如猪油、牛油、花生油、奶油、棉籽油、亚麻籽油、橄榄油、棕榈油、葡萄籽油、鱼油、大豆油、蓖麻油、菜油、椰子壳油或椰子油)。它们优选是聚氧乙烷化的。对于本发明, 术语“聚氧亚烷基化甘油三酸酯”是指由甘油三酸酯与环氧乙烷 (也可与环氧丙烷) 进行烷氧基化作用所获得的产物及由甘油三酸

酯与聚乙二醇（也可与聚丙二醇）进行酯交换所获得的那些产物。

聚氧亚烷基化（氧乙烯化、氧乙烯化/氧丙烯化）脂肪酸是脂肪酸酯（如油酸或硬脂酸）且优选是乙氧基化的。相似地应指出，术语“聚氧亚烷基化脂肪酸”包括由脂肪酸与环氧乙烷（也可与环氧丙烷）进行烷氧基化所获得的产物和由脂肪酸与聚乙二醇（也可与聚丙二醇）进行酯化反应所获得的那些产物。

聚氧亚烷基化（氧乙烯化、氧乙烯化/氧丙烯化）脱水山梨糖醇酯是环化山梨糖醇与 C_{10} 至 C_{20} 脂肪酸如月桂酸、硬脂酸或油酸的酯，优选是乙氧基化的。

聚氧亚烷基化（氧乙烯化、氧乙烯化/氧丙烯化）脂肪族胺一般含有 10 至 22 个碳原子，优选是乙氧基化的。

在适用的阴离子表面活性剂中，举例来说可提到的是：

- 通式为 $R-CH(SO_3M)-COOR'$ 的烷基酯磺酸盐，其中 R 代表 C_8-C_{20} 、优选 $C_{10}-C_{16}$ 烷基， R' 代表 C_1-C_6 、优选 C_1-C_3 烷基，M 代表碱金属（钠、钾或锂）阳离子、铵- $N(R_3)^+$ ，其中 R 可相同或不同，各代表氢原子、含 1 至 4 个碳原子且也可含有羟基的烃基；

- 通式为 $ROSO_3M$ 的烷基硫酸盐或烷基芳基硫酸盐，其中 R 代表 $C_{10}-C_{24}$ 烷基或羟基烷基基团，M 代表氢原子或与上述定义相同的阳离子。

类似地可使用这些表面活性剂的乙氧基化 (EO) 和/或丙氧基化 (PO) 衍生物。在这种情况下，单元 (EO 和/或 PO) 的平均数目为 0.5 至 6，优选为 0.5 至 3 单元；

- 硫酸化聚氧亚烷基化脂肪醇；硫酸化聚氧亚烷基化二（1-苯基乙基）苯酚；硫酸化聚氧亚烷基化三（1-苯基乙基）苯酚；硫酸化聚氧亚烷基化烷基苯酚；

- 通式为 $RCONHR'OSO_3M$ 的烷基酰胺硫酸盐，其中 R 代表 C_2-C_{22} 烷基， R' 代表 C_2-C_3 烷基，M 代表氢原子或与上述定义相同的阳离子，及其乙氧基化 (EO) 和/或丙氧基化 (PO) 衍生物，EO 和/或 PO 单元的平均数目为 0.5 至 60；

- 饱和或不饱和 C_8-C_{24} 、优选 $C_{14}-C_{20}$ 脂肪酸盐， C_9-C_{20} 烷基苯磺酸盐，

伯或仲 C₈-C₂₂ 烷基磺酸盐, 烷基甘油磺酸盐, 在 GB-A-1082179 中叙述的磺化聚羧酸, 和石蜡烃磺酸盐;

· 聚氧亚烷基化脂肪醇单-或双酯磷酸盐, 聚氧亚烷基化二(1-苯基乙基)苯酚单-或双酯磷酸盐, 聚氧亚烷基化三(1-苯基乙基)苯酚单-或双酯磷酸盐, 聚氧亚烷基化烷基苯酚单-或双酯磷酸盐;

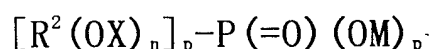
· N-酰基 N-烷基牛磺酸盐, 烷基羟乙基磺酸盐, 烷基琥珀酰胺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐, 磺基琥珀酸单酯或双酯盐, N-酰基肌氨酸盐, 烷基配糖体硫酸盐, 聚乙氧基羧酸盐, 所述阳离子是碱金属(钠、钾或锂)、铵-N(R₃)⁺, 其中的 R 可相同或不同, 各代表氢原子、含 1 至 4 个碳原子、并可含羟基的烃基。

应指出的是, 上述非离子型和阴离子型表面活性剂可单独或混合使用。

按照本发明的另一特征, 钴/镍化合物(盐)与表面活性剂的重量比值为 0.5 至 10, 优选为 1 至 5。

按照本发明的第二种变化形式(ii), 所述悬浮液包括至少一种为磷酸酯盐的钴/镍化合物。

更具体来说, 所述盐由如下通式的磷酸酯衍生:



R² 是饱和或不饱和、脂肪族、脂环族或芳族的、含 1 至 30 个碳原子的烃基,

X 是直链或支链的含 2 至 4 个碳原子的亚烷基基团,

M 是氢原子、碱金属(优选钠或钾)或通式为-N(R₃)⁺的铵基团, 其中 R 可相同或不同, 各代表氢原子、C₁-C₄的、其中可含氧原子的烷基,

n 是 0 至 100 的数值,

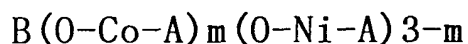
p 和 p' 等于 1 或 2, 条件是 p + p' = 3。

先前针对非离子和阴离子型表面活性剂的性质所述内容以及对应的比例仍保持有效, 且在这里不再重复。更具体来说, 所使用的磷酸酯相对于钴/镍的摩尔比值以金属计至少等于 1/1。

按照本发明的第三种变化形式(iii), 所述悬浮液包括至少一种为

钴/镍化合物的硼酰化物的化合物。

更具体来说，所述硼酰化物具有如下通式：



通式中：

A，可相同或不同，各代表饱和或不饱和含 5 至 24 个碳原子的单羧酸残基；树脂酸残基；含 7 至 11 个碳原子的芳族酸残基；环烷酸残基， m 是 0 至 3 之间的整数或非整数。

更具体来说，可提到的饱和羧酸的实例是戊酸、2,2-二甲基戊酸、4,4-二甲基戊酸、2-乙基戊酸、2,4,4-三甲基戊酸、正辛酸、2,2-二甲基己酸、2,2-二甲基庚酸、2,5,5-三甲基己酸、正癸酸、2,2,2-三烷基乙酸混合物、称为新癸酸或 versatic acids（一种有支链的烷烃羧酸）。相似地，还可适用的是棕榈酸、廿二碳酸、硬脂酸、棕榈油酸、油酸、6-十八碳烯酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻油酸。

关于树脂酸，这些酸是由木树脂衍生，如松香酸。

另外适用的是芳族酸如苯甲酸，以及其被烷基、烷氧基、氨基或卤素取代的衍生物，如水杨酸、氯苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、肉桂酸等。

这些化合物是公知的，且特别以商标名 Manobond[®]（罗狄亚有限公司）出售。

本发明所使用的悬浮液的第一种制备方法包括，在至少一种非离子或阴离子表面活性剂存在下，将(i)羧酸或(ii)磷酸酯的水溶性衍生物在含水介质中与钴和/或镍盐接触。

所使用的钴和镍更特别是呈至少一种水溶性盐的形态。可提到的适用的盐例如是卤化物、如氯化物、以及有机酸盐尤其如甲酸盐和乙酸盐。优选使用有机酸盐如乙酸盐。

关于水溶性羧酸衍生物，更特别可使用碱金属盐，特别是钠盐，所述羧酸已在前面限定。

应指出的是，本发明方法可有利地直接使用前述水溶性盐或这些化合物的前体如酸或这种酸的酯或酸酐（当使用的酸包括两个羧基官能

困时)进行。

当使用酯时,优选使用由含1至6个碳原子的饱和或不饱和醇衍生的酯。

如使用前体时,优选将这种前体首先转化为水溶性盐,更特别是在将其与钴或镍盐和表面活性剂接触之前进行。

当使用水溶性磷酸酯衍生物时,这种衍生物可选自前面限定的磷酸酯。优选使用磷酸酯的钠盐。

制备所述悬浮液的第一种方法更具体包括如下步骤:

- 1) 制备第一种水溶性羧酸(i)或磷酸酯(ii)的衍生物水溶液,并使之与至少一种表面活性剂、优选非离子型表面活性剂接触;
- 2) 制备第二种包含至少一种钴和/或镍盐的水溶液;
- 3) 将所获得的两种溶液混合在一起。

优选地,这种混合操作通过将钴和/或镍盐溶液引入到包含磷酸或酯的水溶性盐的溶液中进行。

所述接触可在搅拌或无搅拌条件下进行。

再有,所使用的化合物的数量为使得各种比值如磷酸或酯/金属(钴/镍)摩尔比值和金属(钴/镍)化合物/表面活性剂重量比值保持在给定范围内。

制备本发明悬浮液的另一方法包括使用热乳液。这种实施方案可用来获得各种化合物(i)至(iii)。

更具体来说,进行如下步骤:

- 1) 熔融钴/镍化合物,
- 2) 制备至少一种表面活性剂的水溶液,
- 3) 在温暖并搅拌下将熔融化合物与所述水溶液混合以获得乳液,
- 4) 使所述乳液冷却。

在最后的步骤之后,所述熔融钴/镍化合物固化,得到悬浮液。

第一步骤使用的化合物是前面限定的化合物(i)、(ii)和/或(iii)。

再有,步骤2)使用的表面活性剂更特别地选自阴离子表面活性剂

或阴离子和非离子型表面活性剂的混合物。关于这一主题，可参考前面给出的两系列表面活性剂。

应指出的是，在制备乳液步骤中所使用的搅拌设备应依据所需的液滴平均尺寸及所生成的固体颗粒尺寸来选择。一般地，所述设备使得在乳液中颗粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。

这样，本发明悬浮液在拔丝润滑剂溶液中作为用于改善有待绞制的丝线与橡胶之间的粘合性的添加剂被使用。

它还被用作添加剂来改进拔丝操作过程中的润滑作用。

本发明的另一主题包括拔丝润滑剂溶液，该溶液包括本发明的钴/镍化合物悬浮液。

通常，在拔丝操作过程中使用的润滑剂溶液包括脂肪酸、磷酸酯、胺、铜缓蚀剂、和油（矿物油或植物油）。

应指出的是，所述概括性术语“溶液”不仅用来指溶液还用来指悬浮液。

这些化合物占润滑剂溶液的约 20 至 90wt%，余量为水。

在用于拔丝操作之前，将所述润滑剂溶液稀释至 5 至 15%。

一般，润滑剂溶液的 pH 值为 7.4 至 9，优选为 7.6 至 8.6。

将本发明的钴/镍化合物悬浮液添加到润滑剂溶液中。

这可以各种方式来进行。第一种包括将本发明的钴/镍化合物悬浮液添加到已预先稀释或未稀释的润滑剂溶液中。第二种方式包括在稀释润滑剂溶液时例如与稀释水一起添加钴/镍化合物悬浮液。

更具体来说，所使用的本发明的钴/镍化合物悬浮液的含量是使得钴/镍（以钴/镍金属计）的数量相对于拔丝溶液为 50 至 5000ppm。

所述湿法拔丝操作以本领域公知的方式来进行。简要来说，镀黄铜的钢丝经过浸于含有本发明钴/镍化合物悬浮液的润滑剂溶液中的若干个模具，以便经每个模具将所述钢丝的直径减小 2 至 20%。

所述拔丝通常在 25 至 60℃ 的温度下进行。

以下给出本发明的具体但非限定性实施例。

实施例 1

1/制备油酸钴悬浮液

溶液 A: 制备含 50g/l 油酸钠的 31ml 水溶液。

然后, 在搅拌条件下, 将 5ml 浓度为 32g/l 的 Igepal NP14 水溶液与这一溶液混合。然后添加 4ml 水。

然后制备 60 ml 含 10.5g/l 乙酸钴的水溶液并将其引入到上面获得的溶液 A 中。

这样获得了稳定的油酸钴悬浮液, 颗粒的平均直径为 $0.08\mu\text{m}$ (使用 Horiba LA-910 型激光机通过激光散射粒度分析法来确定粒径分布)。

2/将所述悬浮液用于拔丝操作

以如下方式制备包括 Supersol ADM (由罗狄亚化学公司出售的润滑剂溶液) 和在 1/ 中获得的油酸钴悬浮液的润滑剂分散液:

制备 5g Supersol ADM 与 5g 本发明油酸钴悬浮液的混合物, 并将该混合物以 800rpm 搅拌 10 分钟。

然后, 在搅拌条件下, 添加 90g 本发明的油酸钴悬浮液。

在如此获得的润滑剂分散液中钴金属的含量为 1400ppm。

如此获得的稀释润滑剂分散液是稳定的。

在润滑剂分散液中颗粒的中值尺寸为 $0.23\mu\text{m}$ (使用 Horiba LA-910 型激光机通过激光散射粒度分析法来确定尺寸分布)。

应指出的是, 所述颗粒尺寸与通过将相同数量的 Supersol ADM 在纯水中稀释所获得的颗粒尺寸相同。

本发明的油酸钴悬浮液颗粒在所获得的润滑剂分散液中不再能被检测到。具体来说, 所述粒度计给出的是体积分布, 因而仅对最粗的颗粒敏感。

因而这意味着, 当油酸钴悬浮液与润滑剂分散液接触时, 该悬浮液是稳定的并且不发生倾析现象。

在插入碳化钨钳夹中的黄铜棒上进行 Falex 磨损试验, 所述碳化钨钳夹浸于包括以上获得的油酸钴的润滑剂分散液中。

该试验的原理是测量 10 分钟在由钳夹施加的约 567kg (即 1250 lb)

压力下以 330 rpm 旋转的黄铜棒的质量损失。

如此处理后的该棒的 ESCA 分析表明，在其表面上有钴存在。

实施例 2

按下述制备润滑剂分散液，其中包括 Supersol ADM（由罗狄亚化学公司出售的润滑剂溶液）和在实施例 1 的 1/中获得油酸钴悬浮液：

制备 5g Supersol ADM 与 5 g 本发明油酸钴悬浮液的混合物，并将该混合物在 800rpm 下搅拌 10 分钟。

然后在搅拌条件下添加 12g 本发明油酸钴悬浮液和 80g 水。

在如此得到的润滑剂分散液中钴金属的含量为 255ppm。

进行实施例 1 中所述的 Falex 磨损试验，一方面以不含钴的润滑剂分散液进行，另一方面以含 255ppm 钴的润滑剂分散液进行。

通过对在磨损实验前后的棒称重来评价所述棒的质量损失。

结果如下：

	不含钴的分散液	含钴的分散液
质量损失 (mg)	12.0	3.0

实施例 3

以与实施例 1 相同的方式制备 1000kg 润滑剂分散液。

所述分散液含钴 255ppm 并且还含有 8% Supersol ADM。

在镀黄铜的高强度钢丝（初始直径 1.3mm，最终直径 0.175mm）上进行拔丝操作。

拔丝速率为 900m/分钟。

结果如下：

在拔丝的头一小时内，在不含钴的润滑剂分散液中观察到所使用的模具立即磨损。这种磨损在一小时后导致更换模具，因为所拉出的丝线的直径超出了所需的规格。

另一方面，在这一相同时间内，当使用本发明的润滑剂分散液时未观察到确需更换模具的磨损。

另外，在以 900 m/分钟的速率拔丝 750kg 丝线后，使用本发明的

润滑剂分散液可使模具的总消耗减少 40%。

最后，对绞制的网（绞制的钢线）的 ESCA 分析表明，在其表面上存在钴。

再有，观察到绞制的网与轮胎橡胶的粘合性得到改进，且该粘合性的耐老化性有所改进。

实施例 4

1/制备磷酸酯钴盐的悬浮液

制备一种溶液，其中包含 20ml 含 5g/l Rhodafac PA 35 磷酸酯的水溶液（用 0.1N pH 等于 8 的 NaOH 中和）和 5ml Rhodasurf T80 (1g/l)。

Rhodafac PA 35 磷酸酯是由罗狄亚化学公司出售的乙氧基化（5 EO）C₁₆ - C₁₈ 醇。

表面活性剂 Alkamuls T80 是由罗狄亚化学公司出售的乙氧基化（20 EO）脱水山梨糖醇单油酸酯。

然后制备含 1.75g/l 乙酸钴的 60ml 水溶液，并将其加入上面获得的溶液中。

如此获得稳定的磷酸酯钴悬浮液。中值颗粒直径为约 0.15 μ m。

2/所述悬浮液用于拔丝操作

按实施例 1 所述进行该方法。

处理的棒的 ESCA 分析表明，在其表面上存在钴。