

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C10M173/00

/(C10M173/00,10

5: 38,133: 44,

135: 06,137: 04,

149: 10)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00809290.7

[43]公开日 2002 年 7 月 3 日

[11]公开号 CN 1357032A

[22]申请日 2000.6.21 [21]申请号 00809290.7
[30]优先权
[32]1999.6.21 [33]EP [31]99201983.6
[86]国际申请 PCT/NL00/00432 2000.6.21
[87]国际公布 WO00/78901 英 2000.12.28
[85]进入国家阶段日期 2001.12.21
[71]申请人 魁克化学公司
地址 美国特拉华州
[72]发明人 亨德里克·劳伦斯·马尔德尔
罗伯特斯·彼得勒斯·约瑟夫·玛丽亚·斯米茨
尼古拉斯·莱昂纳德斯·约翰娜·玛丽亚·布鲁克霍夫

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 金属加工液

[57]摘要

本发明涉及水包油乳液形式的金属加工液,其中含有烷基化聚 乙烯吡咯烷酮作为乳化水中油的表面活性剂。所述烷基化聚 乙烯吡 咯烷酮的分子量是约 1000 - 50000,它使得该乳液在金属加工领域中 的不同和苛刻的加工条件下显示出高的乳液稳定性。而且,本发明 金属加工液的优点是液滴尺寸分布窄,温度变化时的稳定性高,对 不同量/组成的补充水的稳定性高,将金属细粒分散于金属加工液中 的能力高,以及成膜特性优异。

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

权 利 要 求 书

1. 一种金属加工液，为水包油乳液，含有一种或多种烷基化聚乙烯吡咯烷酮和一种润滑油，所述润滑油或者含有缓蚀剂，或者含有特压添加剂。

2. 如权利要求 1 的金属加工液，其中所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮是以乙烯基吡咯烷酮和一种或多种选自烯烃和(甲基)丙烯酸烷基酯的化合物为基础的。

3. 如权利要求 2 的金属加工液，其中所述烯烃是 C_4-C_{30} α -烯烃，优选 $C_{10}-C_{22}$ α -烯烃。

4. 如权利要求 2 的金属加工液，其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯是(甲基)丙烯酸 C_4-C_{30} 烷基酯，优选(甲基)丙烯酸 $C_{10}-C_{22}$ 烷基酯。

5. 如权利要求 1-4 任意的金属加工液，其中所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮中的乙烯基吡咯烷酮含量是 5-80 mol%，优选 10-60 mol%。

6. 如权利要求 1-5 任意的金属加工液，其中所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮的平均(重均)Mw 是 1000-50,000，优选 2,000-25,000。

7. 如权利要求 1-6 任意的金属加工液，其中所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮在基础润滑油中的溶解度是至少 0.1 wt%。

8. 如权利要求 1-7 任意的金属加工液，其中所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮的水溶解度低于 15 wt%，优选低于 5 wt%，最优选低于 1 wt%。

9. 如权利要求 1-8 任意的金属加工液，其中所述水包油乳液的油含量是最多 35 wt%。

10. 如权利要求 1-8 任意的金属加工液，其中浓缩的水包油乳液的油含量是最多 60wt%。

11. 含有润滑油和一种或多种烷基化聚乙烯吡咯烷酮的水包油乳液作为金属加工过程中的金属加工液的用途。

12. 如权利要求 11 的用途, 其中所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮是以乙烯基吡咯烷酮和一种或多种选自烯烃和(甲基)丙烯酸烷基酯的化合物为基础的。

13. 如权利要求 12 的用途, 其中所述烯烃是 C_4-C_{30} α -烯烃, 优选 $C_{10}-C_{22}$ α -烯烃。

14. 如权利要求 12 的用途, 其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯是(甲基)丙烯酸 C_4-C_{30} 烷基酯, 优选(甲基)丙烯酸 $C_{10}-C_{22}$ 烷基酯。

15. 如权利要求 11-14 任意的用途, 其中所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮中的乙烯基吡咯烷酮含量是 5-80 mol%, 优选 10-60 mol%。

16. 如权利要求 11-15 任意的用途, 其中所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮的平均(重均) M_w 是 1000-50,000, 优选 2,000-25,000。

17. 如权利要求 11-16 任意的用途, 其中所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮在基础润滑油中的溶解度是至少 0.1 wt%。

18. 如权利要求 11-17 任意的用途, 其中所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮的水溶解度低于 15 wt%, 优选低于 5 wt%, 最优选低于 1 wt%。

19. 如权利要求 11-18 任意的用途, 其中所述水包油乳液的油含量是最多 35 wt%。

说明书

金属加工液

本发明涉及水包油乳液形式的金属加工液以及所述金属加工液在例如弹性变形、塑性变形和金属冷热加工的金属加工过程中的用途。

在日本专利申请 54005847-A 中公开了一种金属加工润滑油，它是以 10-100 g/l 的草酸或草酸盐，例如草酸铁，5-80 g/l 分子量为 400-700,000 的聚乙烯吡咯烷酮和/或由乙烯基吡咯烷酮与例如乙酸乙烯酯、丙烯酸等的其它乙烯基单体形成的水溶性共聚物和 5-150 g/l 水溶性 Ti 有机化合物为基础。可以通过喷雾、辊涂等将这种润滑油涂敷到待加工的金属表面上。任选在 60-90℃ 下将该涂层加热，以便增强其粘性和平滑度。然而，这种金属加工液不是水包油(o/w)乳液，而是含有上述水溶性组分的水溶液。

本发明涉及水包油乳液形式的金属加工液，其含有乳化水中油的表面活性剂，本发明还涉及在其最终使用时油浓度高达约 20 wt% 的稳定乳液制品。除其它相关性能外，用作金属加工液的乳液必需满足两个主要性能：润滑和冷却。性能与乳液的胶体-化学性能非常相关。稳定的性能要求良好地控制乳液的胶体-化学性能。

令人遗憾的是，乳液是很不稳定的液体。例如，它们经常显示趋于凝聚，致使平均粒径增加，改变粒径分布并最终使油和/或水分离。

当在变化和苛刻加工条件下操作时，这种不稳定性特别显著。就此而言，变量，如补充水的量/组成、温度、pH、外来油、乳液中的剪切力和金属细粒被认为是重要且关键的。

上面提出的这些变量值可以广泛地变化，这是本领域技术人员

所公知的。例如，观察到补充水的水硬度值在 0 dH(去矿质水)和 40 dH 之间。还已知乳液在制备之后，在操作过程中由于水蒸发或者加进来金属细粒和离子，因此离子强度和/或水硬度可能变化/明显增加，导致例如乳化稳定性、成膜性能和分散能力的相关性能降低或损失。

乳液的这些不稳定性是非常不可取的。金属加工乳液的用户特别优选性能不随时间发生变化的稳定乳液。因此，在研究和开发领域，这些乳液的生产者将尽力使乳液稳定性最大化，特别是在实际变化的操作条件下。

为了克服上面的稳定性问题，在现有技术中提出了经静电和/或通过位阻使乳液稳定。位阻在稳定乳液抗凝聚过程中是非常有效的工具，它在文献中已有深入描述。为了获得乳液的这种空间稳定性，在不同类型的工业中成功地使用了具有亲水部分和亲油部分的聚合表面活性剂。

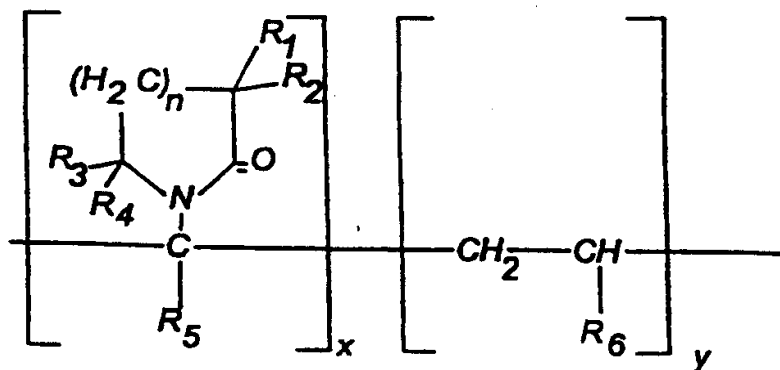
出人意料地发现，通过使用一种或多种烷基化聚乙烯吡咯烷酮作为乳化剂，可以解决水包油乳液形式的金属加工液的稳定性问题。出人意料地，这类乳液在变化且苛刻的加工条件下不仅显示出抗油凝聚的高的乳化稳定性，而且显示出其它优点，例如：

- 本发明的金属加工乳液的液滴尺寸分布窄；
 - 对不同量/组成的补充水的稳定性高。与烷基化聚乙烯吡咯烷酮不同，其它聚合表面活性剂可能含有聚氧乙烯基团作为亲水部分。这些基团的水溶性对补充水的量/组成(溶于水相中的盐)特别敏感。这种变化的水溶性影响了表面活性剂的 HLB(亲水亲油平衡)，因此也影响了乳化和乳液稳定性；
 - 将金属细粒分散于金属加工液中的能力高；
- 非常高的润滑成膜特性，甚至在低速条件下(钢上的压析性； $\geq 200 \text{ mg/m}^2 / \% \text{wt 油}$)；

尤其是所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮是以乙烯基吡咯烷酮和一种

或多种选自烯烃和(甲基)丙烯酸烷基酯的化合物为基础的。就此而言, 烯烃是 C_4 - C_{30} α -烯烃, 优选 C_{10} - C_{22} α -烯烃, 而(甲基)丙烯酸烷基酯是(甲基)丙烯酸 C_4 - C_{30} 烷基酯, 优选(甲基)丙烯酸 C_{10} - C_{22} 烷基酯。

本发明的烷基化聚吡咯烷酮可以用下式描述:



其中 R_1 - R_5 = H、 C_{1-30} 烷基和

R_6 = C_2 - C_{30} 烷基,

并且 x 和 y 的值使得烷基化聚吡咯烷酮的 M_w (重均)是 1,000-5,000, 优选 2,000-25,000。该聚合物的分子量不能精确地测定。测定结果特别依赖于所用方法以及甚至所选的参照化合物。所述分子量(重均)是通过凝胶渗透色谱法测定的, 除非另有说明。所给出的平均 M_w 值是指示性的, 而不是绝对值。

所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮(APVP)可以通过乙烯基吡咯烷酮与 α -烯烃或(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚合反应容易地制备。这对本领域技术人员来说为公知, 并且描述在 US 3,423,381 和 3,417,054 中。

本发明的金属加工液含有烷基化聚乙烯吡咯烷酮, 其中烷基化聚乙烯吡咯烷酮中的乙烯基吡咯烷酮含量是 5-80 mol%, 优选 10-60 mol%。

根据其组成, 所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮溶于润滑油基础油中并具有有限的水溶性, 如果与未烷基化聚乙烯吡咯烷酮比较的话,

水溶性大大降低。聚乙烯吡咯烷酮的水溶性太高，从而不能使这些复合表面活性剂具有足够的乳化稳定能力。通过聚乙烯吡咯烷酮的烷基化，使其水溶性降低，并且获得 HLB-值在更适合的范围内的 APVP。就此而言，在 Handbook Kirk Othmer, 第四版, 第 7 卷, 881 页中描述到，水包油(o/w)乳液(即本发明乳液类型)最好用水溶性乳液稳定，油包水(w/o)乳液最好用油溶性乳液稳定。在该 Kirk Othmer 参考文献的第 881 页的表中，该 o/w 乳化剂的确具有 8-18 的 HLB-值，即亲水部分含量高(它与本发明提供的烷基化聚吡咯烷酮相反)。

上述的烷基化聚乙烯吡咯烷酮共聚物是由 GAF/ISP 以下面的商品名销售的：

- 商品名 AGRIMER AL 系列，是分散剂，用于提高用于以下用途的微乳液的成膜性：植物和农作物的保护、兽医浸渍、背包喷雾器和木材处理；和

- 商品名 ANTARON V 系列：

- 作为矿物油可溶性分散剂，用作粘度指数改良剂、抗凝剂、以及污泥和洗涤剂分散剂。石墨分散剂和二硫化钼基润滑油；

- 散装高固体分散液的保护性胶体；用于油漆、油墨和涂料，和作为

- 临时涂料；油溶性、耐水涂料，例如代替羊毛脂作为抗腐蚀涂料。

可以列出的特定化合物有：

a) ANTARON WP-660 (CAS-Nr. 26160-96-3), 得自 C_{30} α -烯烃(=1-三十碳烯)和乙烯基吡咯烷酮，并用作护肤/化妆品(防晒)中的油溶性防水剂。其 HLB 是 4(计算的), $HLB=20(H/H+L)$; H=亲水部分; L=亲油部分)

b) ANTARON V-216 (CAS-Nr. 00063231-81-2), 得自 C_{16} α -烯烃(=1-十六碳烯)和乙烯基吡咯烷酮。该聚合物含有 20%乙烯基吡咯烷

酮。其 MW(薄膜渗透压力计, 用甲苯作为溶剂)是 7300。其 HLB 是 4(计算的)。HLB=20(H/H+L); H=亲水部分; L=亲油部分)

c) ANTARON V-220 (CAS-Nr. 28211-18-9), 得自 C₂₀ α-烯烃(=1-二十碳烯)和乙烯基吡咯烷酮。该聚合物含有 20%乙烯基吡咯烷酮。其 MW(薄膜渗透压力计, 用甲苯作为溶剂)是 8600。其 HLB 是 5(计算的)。HLB=20(H/H+L); H=亲水部分; L=亲油部分)

d) ANTARON V-516 (CAS-Nr. 00063231-81-2), 得自 C₁₆ α-烯烃(=1-十六碳烯)和乙烯基吡咯烷酮。该聚合物含有 50%乙烯基吡咯烷酮。其 MW(薄膜渗透压力计, 用甲苯作为溶剂)是 9500。该产品含有 55%活性组分和 45%异丙醇。其 HLB 是 10(计算的)。HLB=20(H/H+L); H=亲水部分; L=亲油部分); 和

e) ANTARON P-904 (CAS-Nr. 26160-96-3); 得自 1-乙烯基-2-吡咯烷酮和 1-丁烯(C₄)的聚合物。

至于所述烷基化聚乙烯吡咯烷酮在润滑油基础油中的溶解度, 据说所述溶解度应在至少 0.1wt%-50wt%, 优选 0.5wt%-5wt%。高达约 50wt%的高溶解度是理想的, 以便将该 APVP 溶于适宜载体, 优选基础润滑油中, 从而避免了任何的兼容性问题。适宜的载体是低粘度润滑油基础油, 如矿物油、合成酯等。与此相反, “水不溶性”烷基化聚乙烯吡咯烷酮在水中的溶解度低于 15wt%, 优选低于 5wt%, 更优选是 1wt%, 或者甚至 0.1wt%。已知选择用于乳化和稳定的该 HLB 的表面活性剂应与待乳化的润滑油基础油匹配。本发明的 APVP 的水和油溶解度随其 HLB-值而变化。在 US3423381 和 US3417054 中深入描述了本发明 APVP 的合成方法。其它制备本发明 APVP 的方法对本领域技术人员来说为已知。可以使用其它溶剂代替异丙醇制备 APVP。可以在合成之后用另一溶剂或载体(烃溶剂、矿物油、合成润滑油基础油等)代替该溶剂, 以便于运输和后来制备完整的金属加工制品时的混合操作。

就本发明 o/w 乳液中的油组分或润滑油组分，据说这种基础润滑油组分可以选自矿物油、合成润滑油及二者的混合物。

矿物油是通过油钻取、然后分馏和提纯获得的。通常，在 40℃ 下这些油的粘性是 10 cS-1000 cS，优选 20 cS-150 cS。

合成润滑油在本领域中通常为已知。这些润滑油的例子是酯类、聚- α -烯烃、聚二醇类等，所有这些都具有亲油特性，为此适用于制备本发明的金属加工液。更具体地说，酯类可以选自：(a) 天然酯类，例如为甘油和脂肪酸的甘油三酸酯的植物和动物脂和油，和(b) 聚醇(多元醇)与链长为 C_8 - C_{30} 的天然和合成源的脂肪酸的合成酯类。合成酯类的例子是脂肪酸与多元醇如季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇等的酯类。

当本发明的金属加工液是水包油乳液时，在其最终使用时油含量通常最高为 35wt%，优选低于 15wt%，最优选低于 10wt%。然而，就浓缩乳液而言，油含量甚至可以是 60wt%，例如 50wt%。

本发明的乳液可以两种不同方式获得：

直接：乳液(最终用途中的)是通过将含有本发明烷基化聚乙烯吡咯烷酮的可乳化油乳化于水中制得的。

间接：乳液分两步制得：第一步，制备浓缩乳液，第二步，用水简单地将该浓缩乳液稀释。该浓缩乳液是用烷基化聚乙烯吡咯烷酮表面活性剂稳定且在水中有约 60wt%油的水包油乳液。

后一方案具有一些感兴趣的优点。最终乳液可以用水通过简单稀释浓缩乳液制得。制备该乳液既不需要特定设备，也不需要辅助表面活性剂。

本发明的金属加工液是 o/w 乳液，更具体地说是平均粒径大于 0.1 μ m 的 o/w 大乳液。

而且，这些金属加工液可以任选含有本领域技术人员公知的各种添加剂如硫添加剂，例如硫化油或脂，含磷抗磨添加剂、特压添

加剂、缓蚀剂、抗氧化剂等。

典型的缓蚀剂可以选自唑类。例证的唑类缓蚀剂是苯并三唑、甲苯基三唑、巯基苯并三唑的钠盐、萘并三唑、亚甲基二(苯并三唑)、十二烷基三唑和丁基苯并三唑，优选甲苯基三唑。可用于本发明的适宜苯并三唑的商购形式是 CORBRATEC®，它是由 PMC Specialties Group, Inc. (Rocky River, Ohio, U.S.A.)销售的。同样，将烷基琥珀酸酐、链烯基琥珀酸酐、来自天然源以及合成源且包括所谓技术脂肪酸的链长为 C_{12} - C_{30} 的脂肪酸作为缓蚀剂、本身或由此制备的肥皂使用。众所周知并经常使用(烷基)胺、烷醇胺、锂、钾或钠的皂。典型的硫添加剂可以选自：

- 天然油的硫化酯类，例如硫化猪油、硫化鲸油、或硫化菜子油、硫化蓖麻油、硫化大豆油、和硫化米糠油，

- 合成源的硫化酯类，例如硫化脂肪酸酯、硫化油酸；硫化油酸甲酯；硫化米糠脂肪酸辛酯等；

- 硫化烯烃；

- 聚硫化物，例如二烷基聚硫化物、二烷基聚硫化物；以及另外：硫代氨基甲酸酯类、硫代萘烯类和二烷基硫代二丙酸酯类。

典型的抗磨添加剂和特压添加剂可以选自：

二烷基或二芳基二硫代磷酸锌；三芳基磷酸酯；三烷基磷酸酯；聚氮/磷化合物，例如通过二烷氧基胺与取代的有机磷酸酯反应制得的；胺磷酸酯类；三苯基硫代磷酸酯和二烷基二硫代磷酸金属盐。

典型的抗氧化剂可以选自：

受阻酚类，例如6-(叔丁基)苯酚、2,6-二(叔丁基)苯酚、4-甲基-2,6-二(叔丁基)苯基、4,4'-亚甲基二(-2,6-二{叔丁基}苯酚)等。烷基苯酚硫酯的碱土金属盐、硫化壬基苯酚钙、无灰分油溶性酚盐和硫化酚盐、磷硫化或硫化烃、膦酯、硫代氨基甲酸金属盐、油溶性铜化合物。含钼化合物，例如辛酸(2-乙基己酸)钼、环烷酸钼或硬脂酸钼；

高碱性含铝络合物；二硫代氨基甲酸铝和二硫代磷酸铝；油溶性黄原酸铝和硫代黄原酸铝；油溶性含铝和硫的络合物。芳族胺，例如二苯基胺、二萘基胺和苯基萘基胺，其中苯基和萘基可以取代，例如N,N'-二苯基苯二胺、对辛基二苯胺、p,p-二辛基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、N-(对月桂基)苯基-2-萘胺、二-1-萘胺、和二-2-萘胺；吩噻嗪如N-烷基吩噻嗪；亚氨基(双苄基)。

可以加入的最后任选组分是辅助表面活性剂，优选非离子表面活性剂，例如烷基、芳基乙氧基化物、聚乙二醇酯类、乙氧基化脱水山梨糖醇酯、或磺酸衍生物及其盐等，同时可以较低能级将这种组分乳化(低能量乳化)。

在配制金属加工液时加入所述的任选组分是常用手段，并且对本领域技术人员来说为公知。

本发明的另一方面涉及金属加工液在金属加工过程中的用途。典型的金属加工过程包括弹性变形、塑性变形或金属冷加工，除去或者不除去金属。在某些操作中，只是金属变形，例如在钢和铝的轧制和拉伸过程中，而在其它一些操作中，金属不变形而是被除去，例如在金属切割、研磨、拉削、机制和钻孔时。制备待加工的金属加工设备和物品的金属材料包括铸铁、钢(碳钢、合金钢)，以及铝、铝合金、其它非铁金属及其合金，包括例如钛、镁、铜、锡和黄铜的组分。

通过以下实施例说明本发明，其中使用以下测定方法：

剪切稳定性测定

在长期乳液再循环试验(高达2周)中测定乳化作用和乳液稳定性。在实际温度、剪切水平、不定期油水平等的条件下将该乳液通过一10升系统泵送循环，所有这些条件都取决于集中的该系统。随时间的推移测定相关的乳液性能，例如液滴尺寸分布、从乳液中分

离的油体积、油浓度、金属细粒分散能力等，从而评价乳液稳定性。

压析性

压析性是在实际条件(喷嘴类型、压力、温度)下用乳液喷雾钢板之后留在该板上的油的量(mg/m^2)。喷雾之后，用气刀除去板上的过量乳液。压析性是通过称重喷雾前和喷雾后的干燥板测定的。在剪切稳定性测定过程中进行压析性测定。

铁细粒分散测定

将直径为微米级的铁细粒与该乳液混合。将混合物剧烈摇动。根据细粒分散的程度，将其定义为5个等级：“优异”、“较好地分散”、“边界性能”、“较差地分散”、“非常差”。在剪切稳定性测定期间进行铁细粒分散测定。

液滴尺寸分布

可以商购获得各种设备精确地测定乳液的液滴尺寸分布。适合且被采用的设备是Beckman Coulter, Inc.销售的Coulter Counters设备。

实施例

实施例1

本实施例不仅显示了以APVP为基础的金属加工操作用的乳液具有非常稳定的、良好定义的窄粒径分布，而且在如压析性、因乳液不稳定的油损失等方面显示了高等级的乳液性能，并且乳液的铁细粒分散能力特别高。

用由99wt%三羟甲基丙三酯和1wt% C_{16} -烷基化聚乙烯吡咯烷酮(C_{16} -APVP)组成的油制备一3wt%水包油乳液，并在剪切稳定性测定

中将其再循环。该C₁₆-APVP是除去载体(异丙醇)的Antaron V516。在45℃下72小时之后，测定以下乳液特性：

特性	单位	去矿质水基乳液	10°dH水基乳液
乳液粒径(几何平均)	μm	3.1	3.5
pH	-	5.5	5.5
压析性	mg/m ²	750	700
剩余油浓度	wt%	2.7	2.8
铁细粒分散测定	外观	细微分散	细微分散

我们测定到以下粒径分布，即参见：

- 图1，使用去矿质水作为补充水的乳液的粒径分布(实施例1)，
- 和
- 图2，实施例1的10°dH水基乳液的粒径分布。

以常规表面活性剂为基础并且目前用作低性能金属加工液的2.5wt%(最初油浓度)的水包油乳液在相同条件下显示出244 mg/m²的低压析性、2.0wt%的油浓度(20%的油因凝聚而损失)和图3所示的定义为差的粒径分布。更具体地说，于APVP基乳液相比，图3显示了以常规表面活性剂为基础的粒径分布(参照2)。

对比之二是使用去矿质水作为补充水并以常规表面活性剂为基础的乳液。用“apvp”显示的图是以烷基化聚乙烯吡咯烷酮为基础的乳液。APVP基乳液的粒径分布也可以在其它实施例中发现。

实施例2

制备一产品，其组成是80.5wt%的三羟甲基丙三酯、10wt%的100cS(40℃)的石蜡基矿物油、8wt%的硫化猪油、0.25wt%的四丁基亚甲基二苯酚、0.25wt%的甲苯基三唑和1wt%的C₁₆-烷基化PVP(得

自实施例1)。

与实施例1比较，没有观察到因加入添加剂的严重的相互作用。我们再次观察到一稳定的乳液(粒径分布；油浓度)、高压析性值和铁细粒在乳液中的良好分散。在45℃下循环72小时之后，测定以下乳液特性：

特性	单位	去矿质水基乳液	10°dH水基乳液
乳液粒径(几何平均)	μm	3.5	3.5
PH	-	4.8	5.5
压析性	mg/m ²	580	610
剩余油浓度	wt%	2.9	2.9
铁细粒分散测定	外观	优异	优异

粒径分布描述于下图：

- 图4，去矿质水基乳液的粒径分布(实施例2)，和
- 图5，10°dH水-基乳液的粒径分布(实施例2)。

实施例3

本实施例显示乳液性能不受 45℃-60℃ 的温度升高的影响。

制备一产品，其组成是79.5wt%的三羟甲基丙三酯、10wt%的约100cS(40℃)石蜡基矿物油、8wt%的硫化猪油(10wt%S)、0.25wt%的四丁基亚甲基二苯酚、0.25wt%的甲苯基三唑、1wt%的磷酸三甲苯酯和1wt%的C₁₆-烷基化PVP(得自实施例1)。

由此制备一3wt%水包油乳液。在60℃下将该乳液循环72小时之后，测定以下乳液特性：

特性	单位	去矿质水基乳液	10°dH水基乳液
乳液粒径(几何平均)	μm	3.1	3.5
pH	-	6.0	5.2
压析性	mg/m ²	670	620
剩余油浓度	wt%	2.7	2.7

我们测定到下图所示的粒径分布：

- 图6，去矿质水基乳液的粒径分布(实施例3)，和
- 图7，10°dH水基乳液的粒径分布(实施例3)。

实施例4

本实施例显示通过将最初乳液的pH从5.6升高到pH 8.0，再次获得稳定的乳液。然而，平均粒径降低，甚至低于1.0微米。

制备一产品，其组成是99wt%的三羟甲基丙三酯和1%的C₁₆-烷基化PVP(来自实施例1)。测定开始时，用0.1M KOH溶液将乳液(3wt%的水包油)的pH调整至8.0。在45℃下循环48小时之后，测定以下乳液特性：

特性	单位	去矿质水基乳液
乳液粒径(几何平均)	μm	<1.0
pH	-	7.4
剩余油浓度	wt%	2.6

图8显示了产品实施例4的去矿质水基乳液的粒径分布。

实施例5

本实施例显示可以使用常规类型的单体表面活性剂作为辅助表面活性剂，从而调整某些乳液性能。根据运行特定金属加工操作过程的要求，可以理想地调整性能，如乳化、压析性。例如这些表面活性剂可以是非离子化的烷基乙氧基酯、芳基乙氧基酯、烷基/芳基乙氧基酯、聚乙二醇酯和乙氧基化脱水山梨醇酯。

制备一产品，其组成是78.9wt%的三羟甲基丙三酯、10wt%的石蜡基矿物油、7wt%的硫化猪油、0.25wt%的四丁基亚甲基二苯酚、0.25wt%的甲苯基三唑、0.6wt%的磷酸三甲苯酯、2wt%的PEG(20)脱水山梨醇一油酸酯和1wt%的C₁₆-APVP(得自实施例1)。

由该油制备的3wt%水包油乳液仍然稳定，然而从下表可以看出，某些乳液性能值，例如压析性、粒径，可能略有偏移。在45℃下循环114小时之后，测定以下乳液特性：

特性	单位	去矿质水基乳液	10°dH水基乳液
乳液粒径(几何平均)	μm	2.2	2.1
PH	-	4.8	4.7
压析性	mg/m ²	390	300
剩余油浓度	wt%	2.8	2.9
铁细粒分散测定	外观	细微分散	细微分散

图9a和图9b描述了实施例5产品的去矿质水乳液(上面)和10°dH水基乳液(下面)的粒径分布。

实施例6

本实施例显示降低乳液中的油浓度（由3wt%降至2wt%），对粒径分布没有影响。测定结束时压析性和油浓度随最初油浓度而成比例地降低。

制备一产品，其组成是70.7wt%的三羟甲基丙三酯、22.3wt%的矿物油、5wt%的硫化猪油、0.25wt%的四丁基亚甲基二苯酚、0.25wt%的甲苯基三唑、0.5wt%的磷酸三甲苯酯和1wt%的C₁₆-烷基化PVP(得自实施例1)。

使用去矿质水制备一2.0wt%乳液。在45℃下循环96小时之后，测定以下乳液特性：

特性	单位	去矿质水基乳液
乳液粒径(几何平均)	μm	3.0
PH	-	4.2
压析性	Mg/m ²	400
剩余油浓度	wt%	1.6
铁细粒分散测定	外观	优异

图10显示了实施例6产品的去矿质水基乳液的粒径分布。

实施例7

这是一低能量乳化实施例。同样参见实施例5。再次获得一稳定乳液。粒径分布没有早先实施例中显示的窄，然而乳化之后，静置至少20小时也没有观察到凝聚。

制备一产品，其组成是94wt%的低粘性(10 cS, 40℃下)萘基矿物油、1wt%的链烯基(C₁₂)琥珀酸酐(缓蚀剂)、1wt%的C₁₈脂肪酸(缓蚀剂)、2wt%石油磺酸钠(辅助表面活性剂；分子量为约530；)、1wt%的三乙醇胺(缓蚀剂、中和剂)和1wt% C₁₆-APVP(得自实施例1)。在低剪切力(Little Giant®泵，于再循环系统中)下于10°dH水中制备一3.75wt%乳液。

观察以下特性：

1. 快速乳化。在几小时后达到平衡粒径（平均粒径慢慢地从15+ μm 降低到2 μm – 参见图10）。在接下来的24小时内，粒径没有明显变化。

2. 静置至少20小时之后，乳液保持稳定(形成与液滴尺寸有关的乳膏，它易于再乳化，没有观察到油凝聚)

3. 泡沫破裂：优异(快速且有效)

4. pH: 7.8

5. 没有或者几乎没有形成任何(可见的)金属皂。

在图11中描述了实施例7产品的10°dH水基乳液的粒径分布。

实施例8

本实施例显示聚合物的生产过程不一定是关键的。C₁₆-烷基化聚乙烯吡咯烷酮(内部称作聚合物804)是通过将乙烯基吡咯烷酮和C₁₆-烯烃(摩尔比2:1)在二甲苯中在回流下共聚合获得的。

制备一产品，其组成是80.5wt%的三羟甲基丙三酯、10wt%的石蜡基矿物油、8wt%的硫化猪油、0.25wt%的四丁基亚甲基二苯酚、0.25wt%的甲苯基三唑和1wt%的C₁₆-烷基化聚乙烯吡咯烷酮(内部称作聚合物804)。由此制得稳定的3wt%水包油乳液。

在50°C下循环26小时之后，测定以下乳液特性：

特性	单位	去矿质水基乳液	10°dH水基乳液
乳液粒径(几何平均)	μm	3.2	3.1
剩余油浓度	wt%	2.7	2.8

在图12a和图12b中，描述了实施例8产品的去矿质水乳液(上面)和10°dH水基乳液(下面)的粒径分布。

实施例9

本实施例显示可以降低润滑油基的HLB(酯和矿物油)，并且对性能不会有损失。与前面实施例相比，该油的矿物油含量增加至30 wt%。

制备一产品，其组成是60.5wt%的三羟甲基丙三酯、30wt%的石蜡基矿物油、8wt%的硫化猪油、0.25wt%的四丁基亚甲基二苯酚、0.25wt%的甲苯基三唑和1wt%的C₁₆-烷基化PVP(内部称作聚合物804)。

在50℃下循环146小时之后，测定以下乳液特性：

特性	单位	去矿质水基乳液	10°dH水基乳液
乳液粒径(几何平均)	μm	3.5	3.2
剩余油浓度	wt%	2.8	2.8

在图13a和图13b中，描述了实施例9产品的去矿质水乳液(上面)和10°dH水基乳液(下面)的粒径分布。

实施例10

在该实施例中显示了，除了以乙烯基吡咯烷酮和烯烃为基础的共聚物之外，还可以使用以乙烯基吡咯烷酮和烷基丙烯酸酯为基础的共聚物作为烷基化聚乙烯吡咯烷酮。

制备一产品，其组成是80.5wt%的三羟甲基丙三酯、10wt%的石蜡基矿物油、8wt%的硫化猪油、0.25wt%的四丁基亚甲基二苯酚、0.25wt%的甲苯基三唑和1wt%的烷基化乙烯基吡咯烷酮(VP)，该烷基化乙烯基吡咯烷酮是乙烯基吡咯烷酮和C₁₂-丙烯酸酯的两种共聚物的混合物(重量比为1:1的聚合物790/聚合物791的混合物)。在聚合物

790中, VP/C₁₂-丙烯酸酯的重量比是75:25; 在聚合物791中, 该重量比是65:35。

由该润滑油制得一稳定的3wt%水包油乳液。

在50℃下循环26小时之后, 测定以下乳液特性:

特性	单位	去矿质水基乳液	10°dH水基乳液
乳液粒径(几何平均)	μm	2.8	2.8
剩余油浓度	%	2.7	2.7

在图14a和图14b中, 描述了实施例10产品的去矿质水乳液(上面)和10°dH水基乳液(下面)的粒径分布。

用于上述实施例中的烷基化聚乙烯吡咯烷酮的特性

名称:	ANTARON V516(ISP Inc.)
活性(wt%):	50
载体	异丙醇(50wt%)
乙烯基吡咯烷酮含量(wt%):	50
共聚物:	乙烯基吡咯烷酮和十六碳烯(C ₁₆ -烯 烃)
分子量:	约 9500, 参见下面的 GPC 分析
方法:	参见下面的 GPC 分析
制备:	
溶剂:	异丙醇
CAS 登记号:	00063231-81-2
名称:	POLYMER 804

载体	无
乙烯基吡咯烷酮含量(wt%):	50
烷基链长(碳原子数):	乙烯基吡咯烷酮和十六碳烯(C ₁₆ -烯 烃)
分子量:	约 3600, 参见下面的 GPC 分析
方法:	参见下面的 GPC 分析
制备:	
温度:	120-150°C
溶剂:	二甲苯
名称:	POLYMER 790
活性(wt%):	24.6
载体	C ₉ -邻苯二甲酸二酯
乙烯基吡咯烷酮含量(wt%):	75
烷基链长(碳原子数):	乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸 C ₁₂ -烷基 酯
分子量:	
方法:	GPC, 使用 PLA 柱
重均:	5000
制备:	
温度:	120-150°C
溶剂:	二甲苯
名称:	POLYMER 791
活性(wt%):	24.6
载体	C ₉ -邻苯二甲酸二酯
乙烯基吡咯烷酮含量(wt%):	65

烷基链长(碳原子数):

乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸 C₁₂-烷基
酯

分子量:

方法:

GPC, 使用 PLA 柱

重均:

5000

制备:

温度:

120-150°C

溶剂:

二甲苯

说明书附图

图1

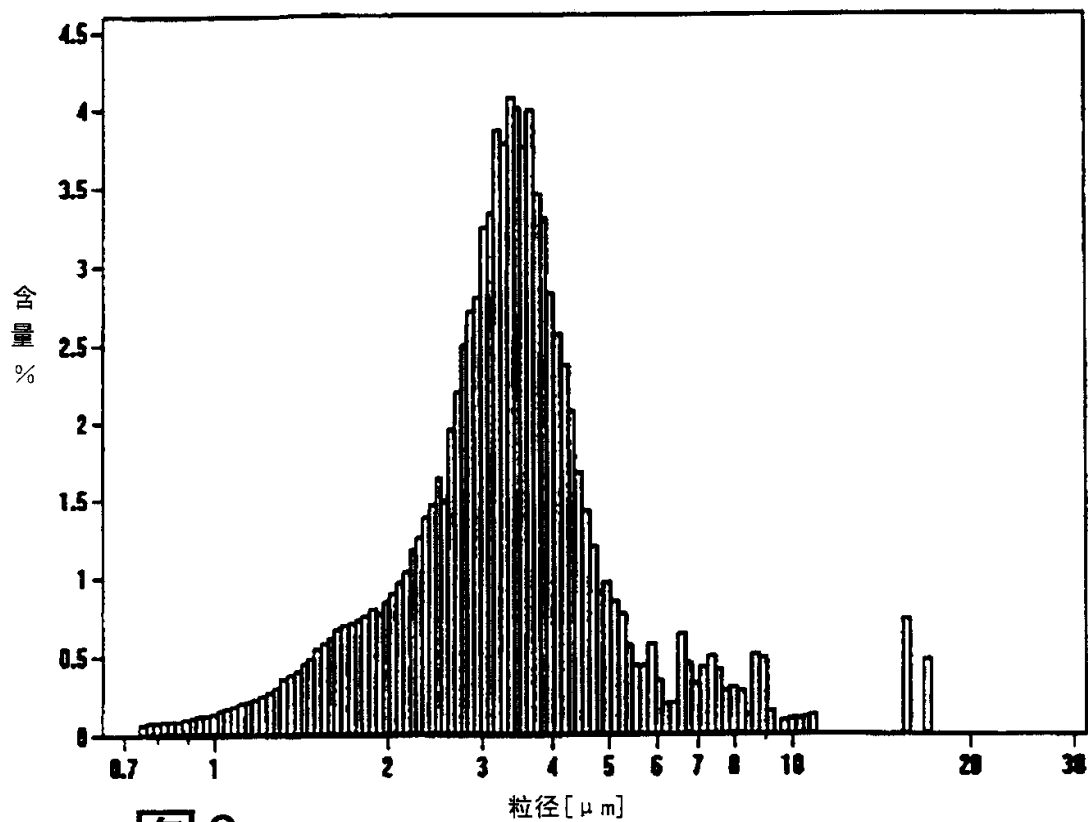


图2

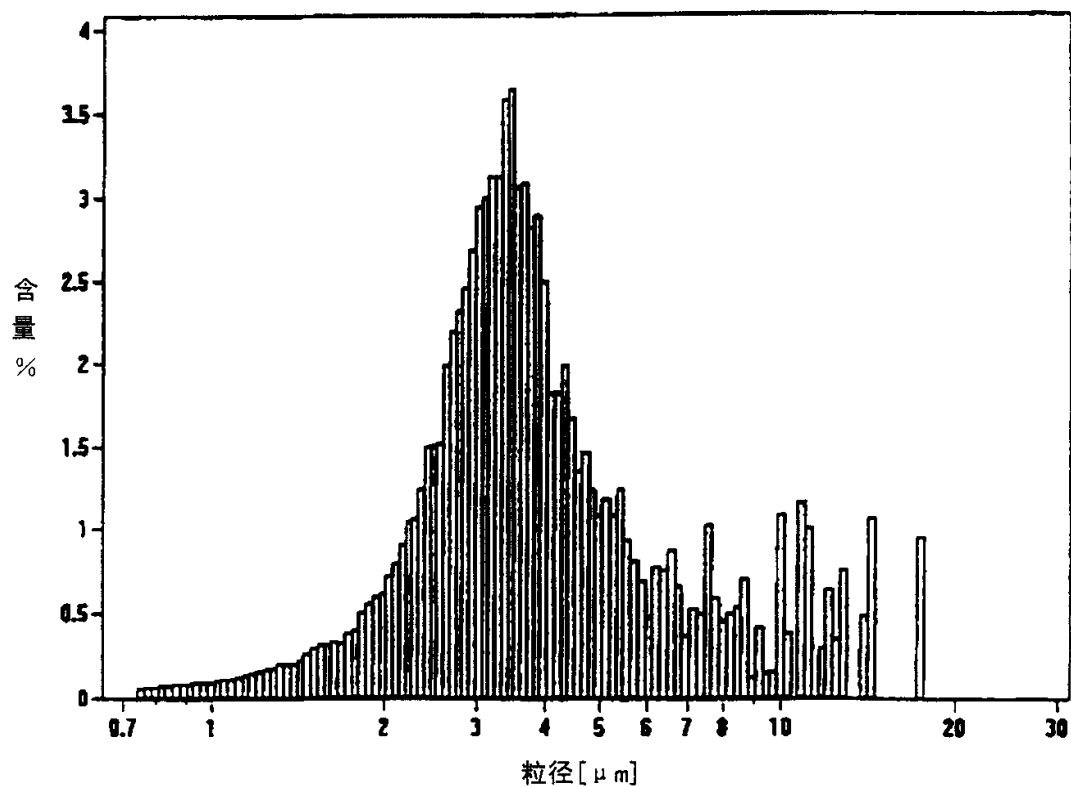


图3

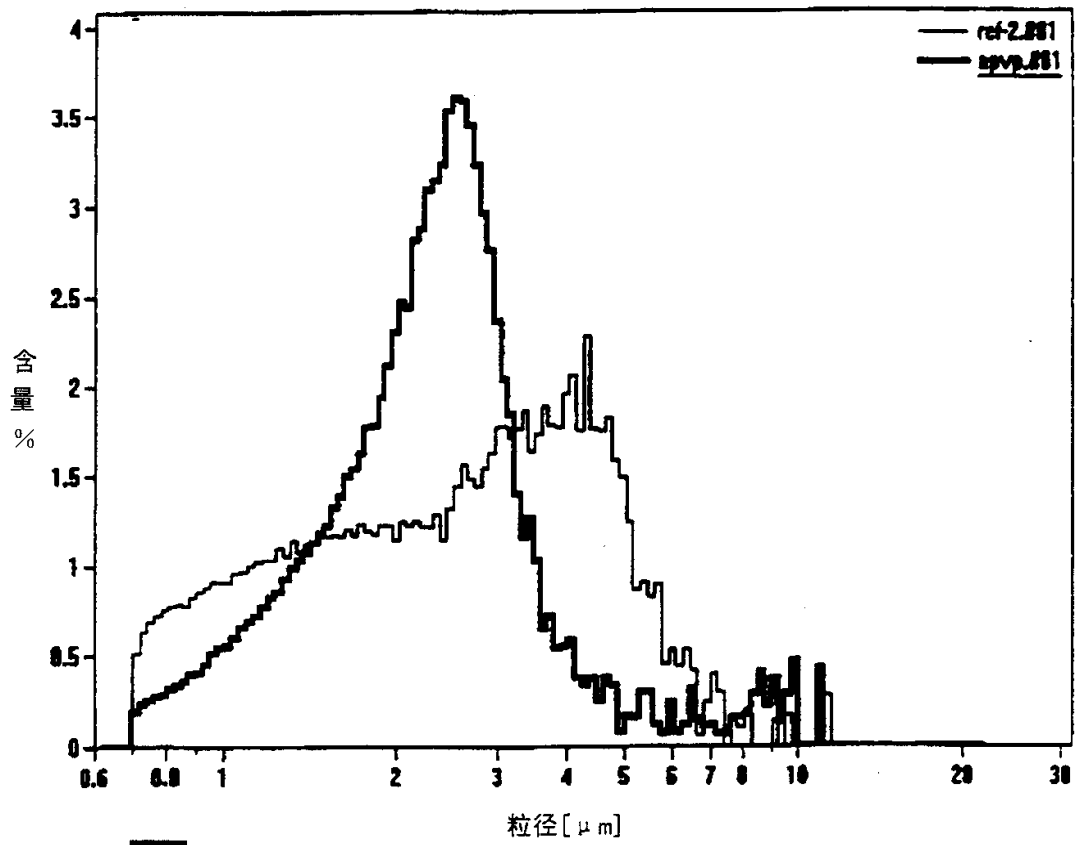


图4

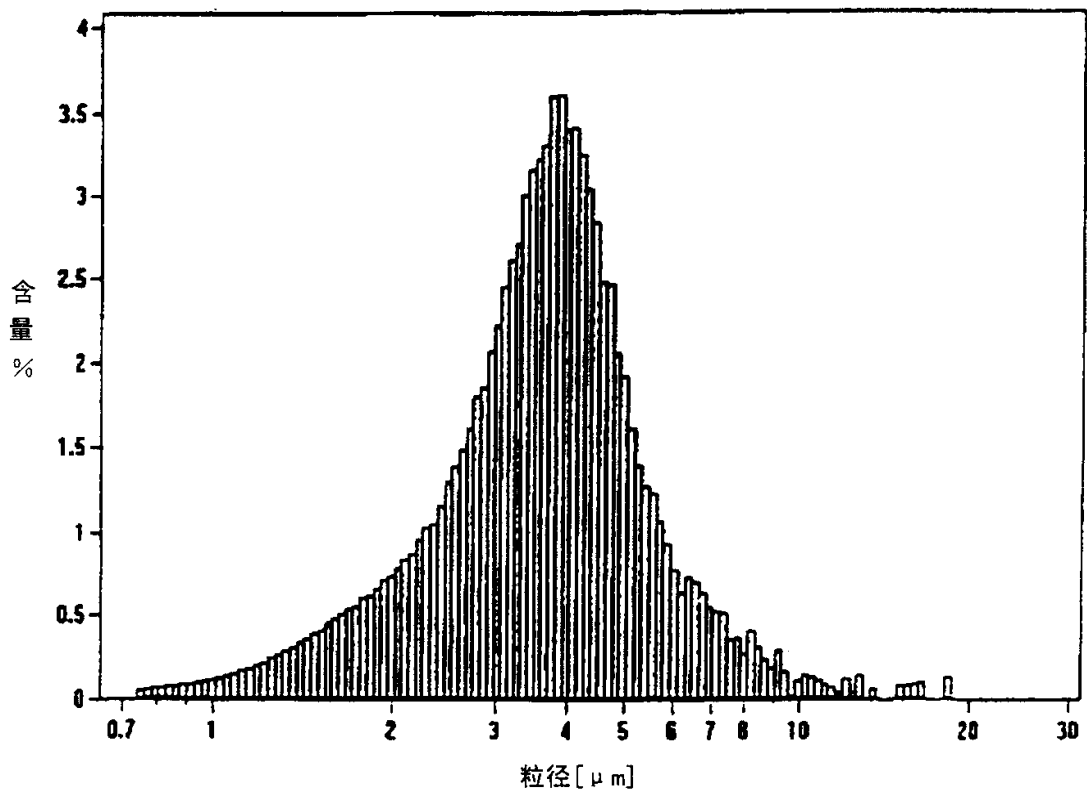


图5

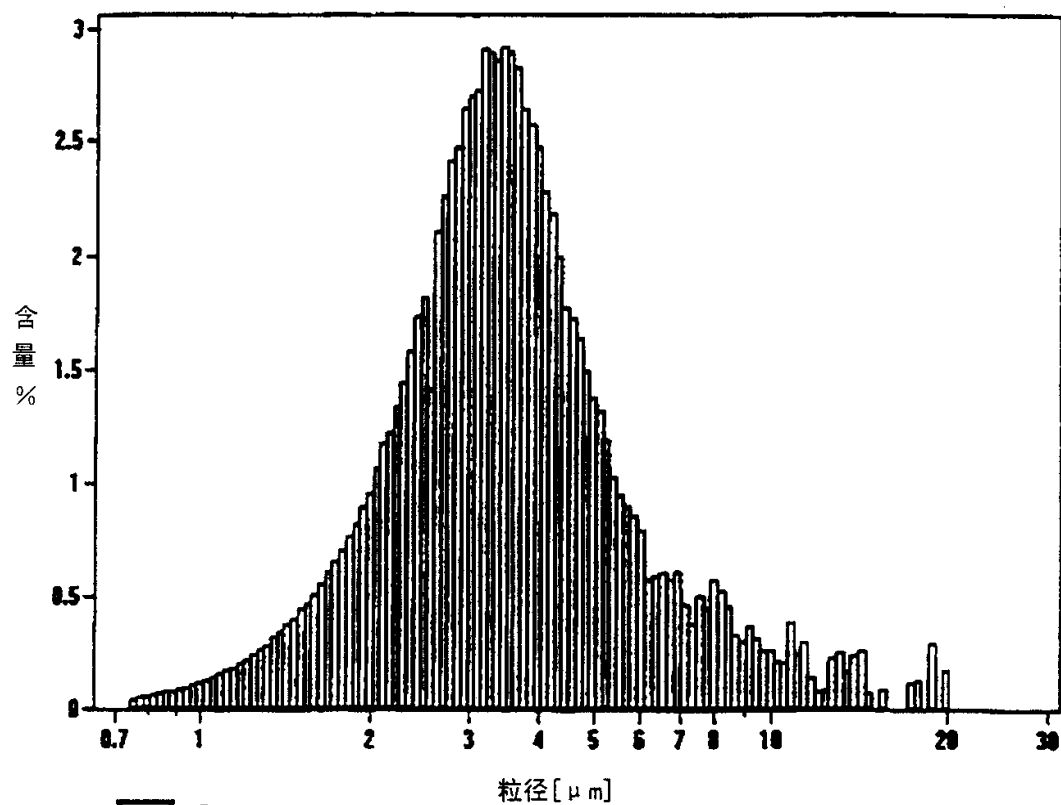


图6

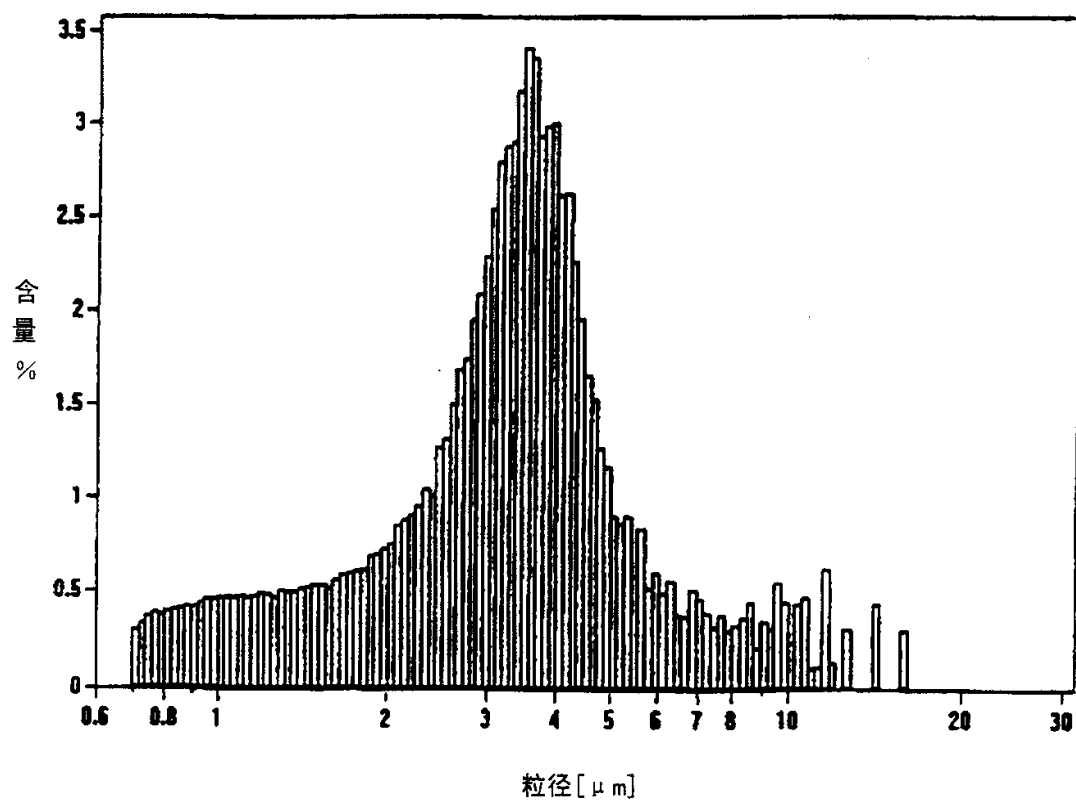


图7

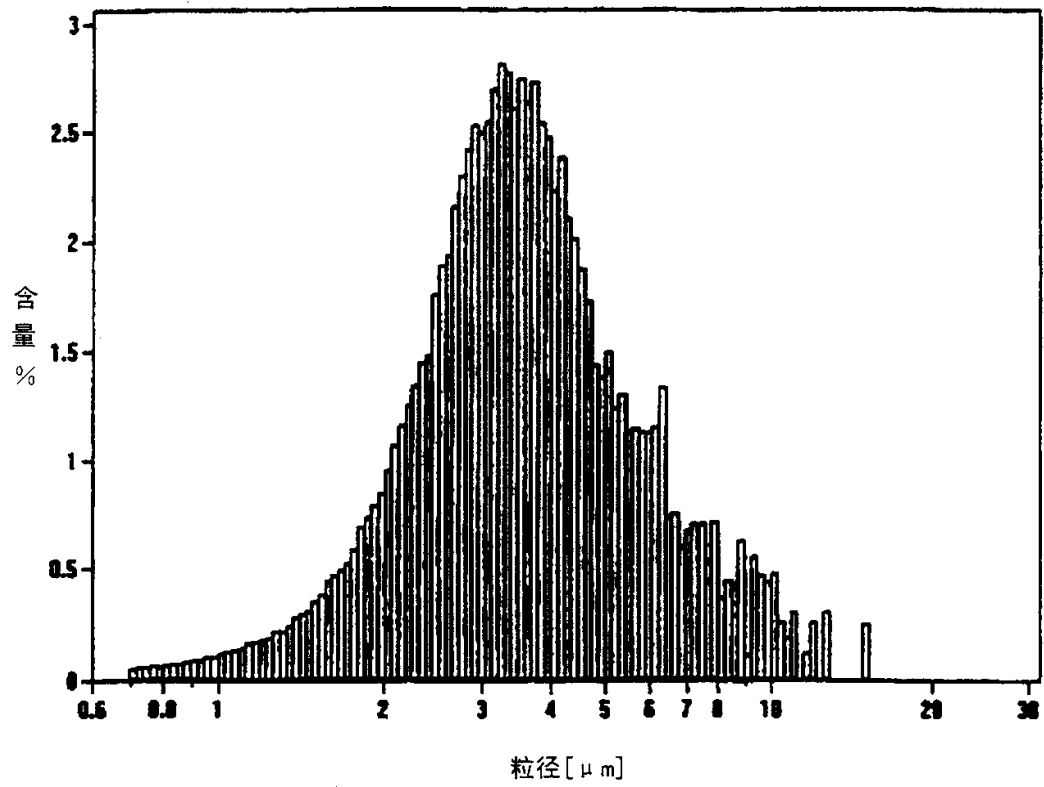


图8

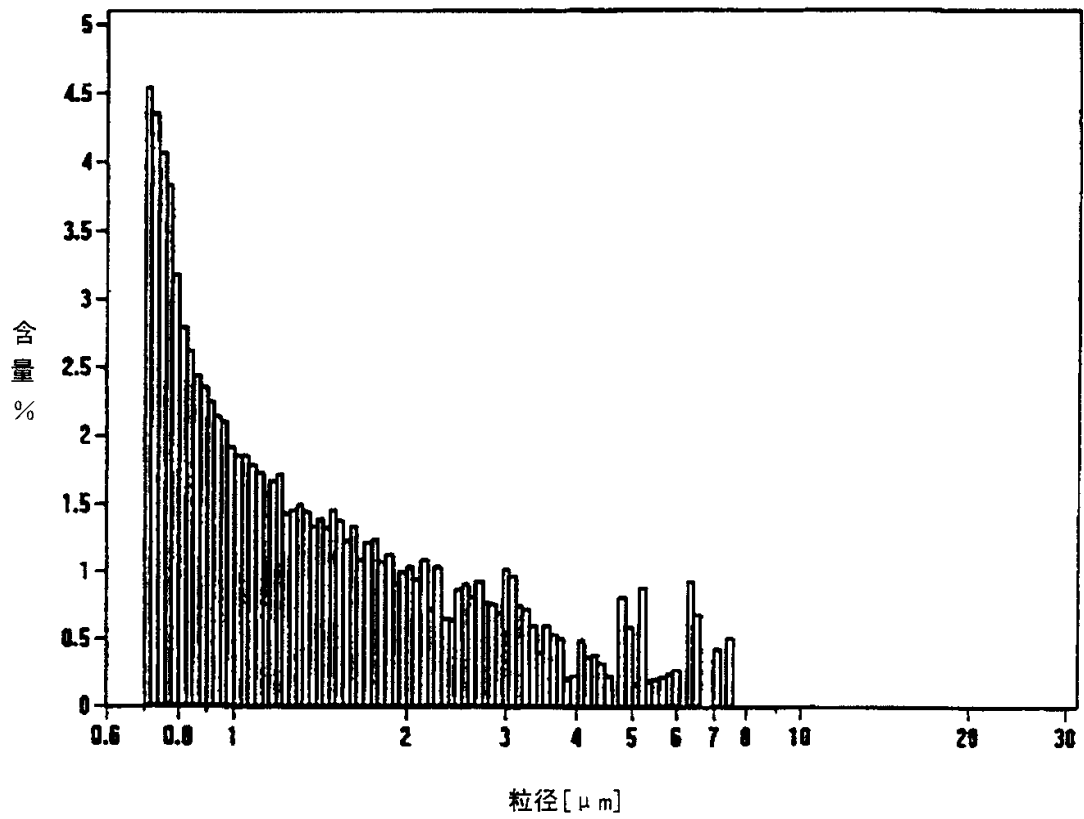


图 9a

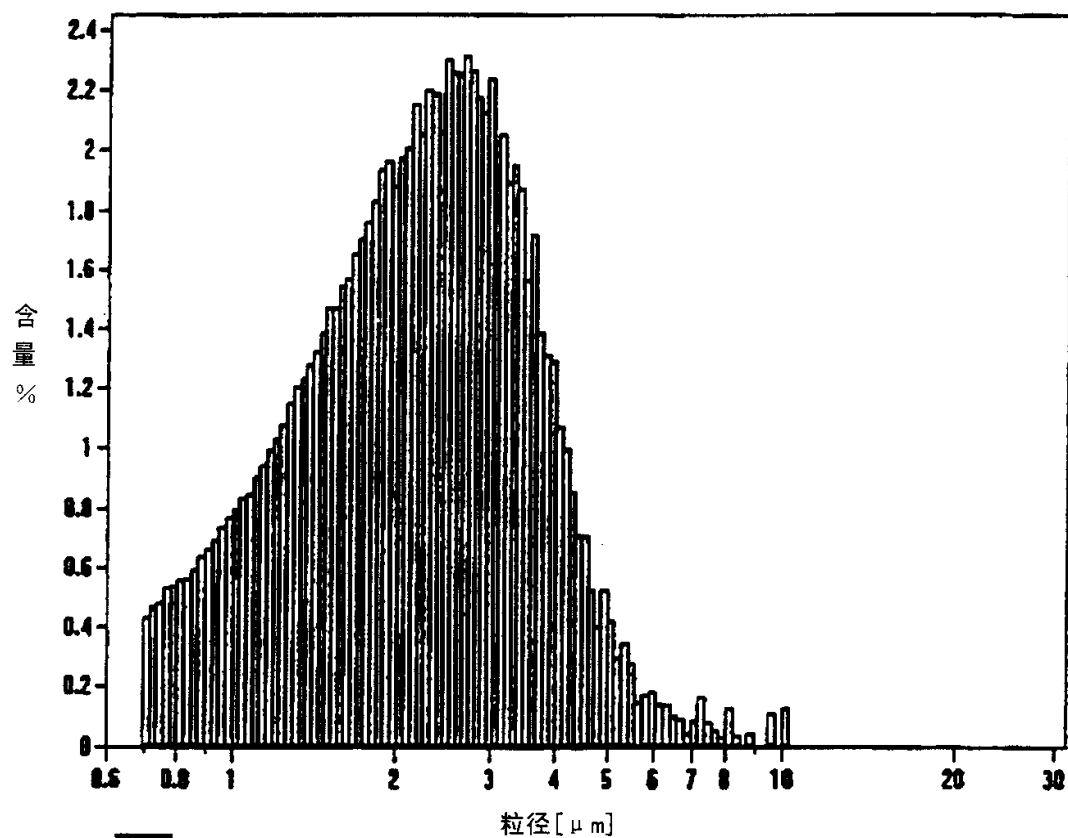


图 9b

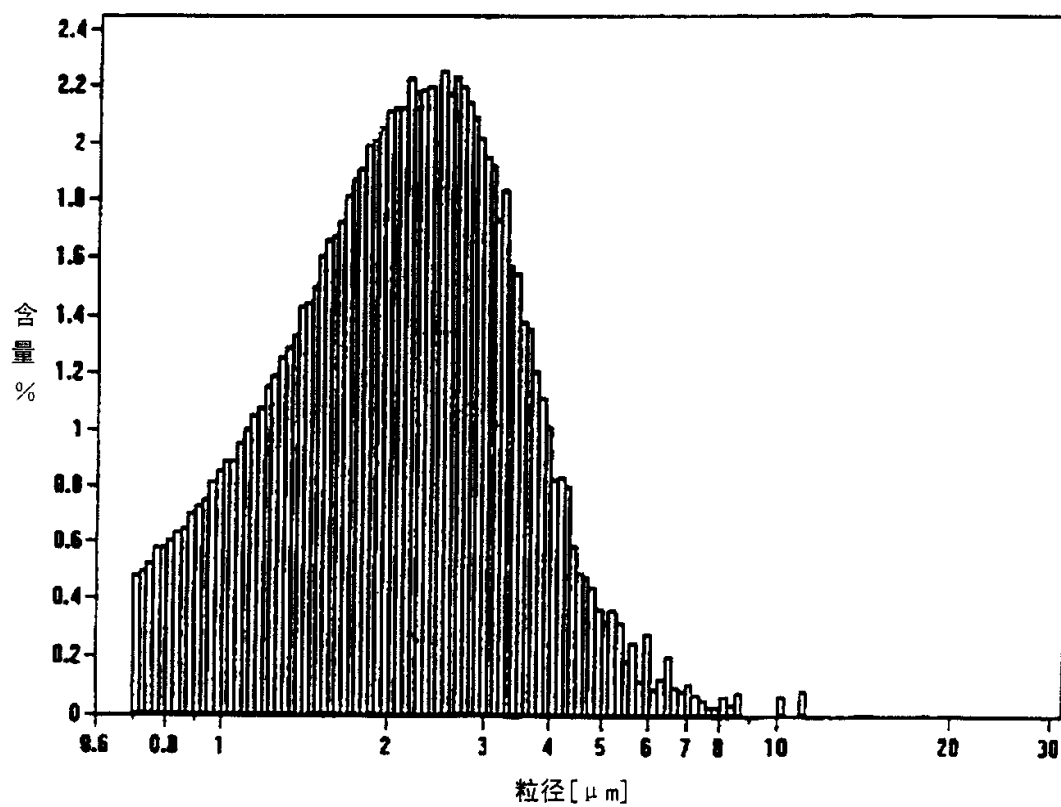


图10

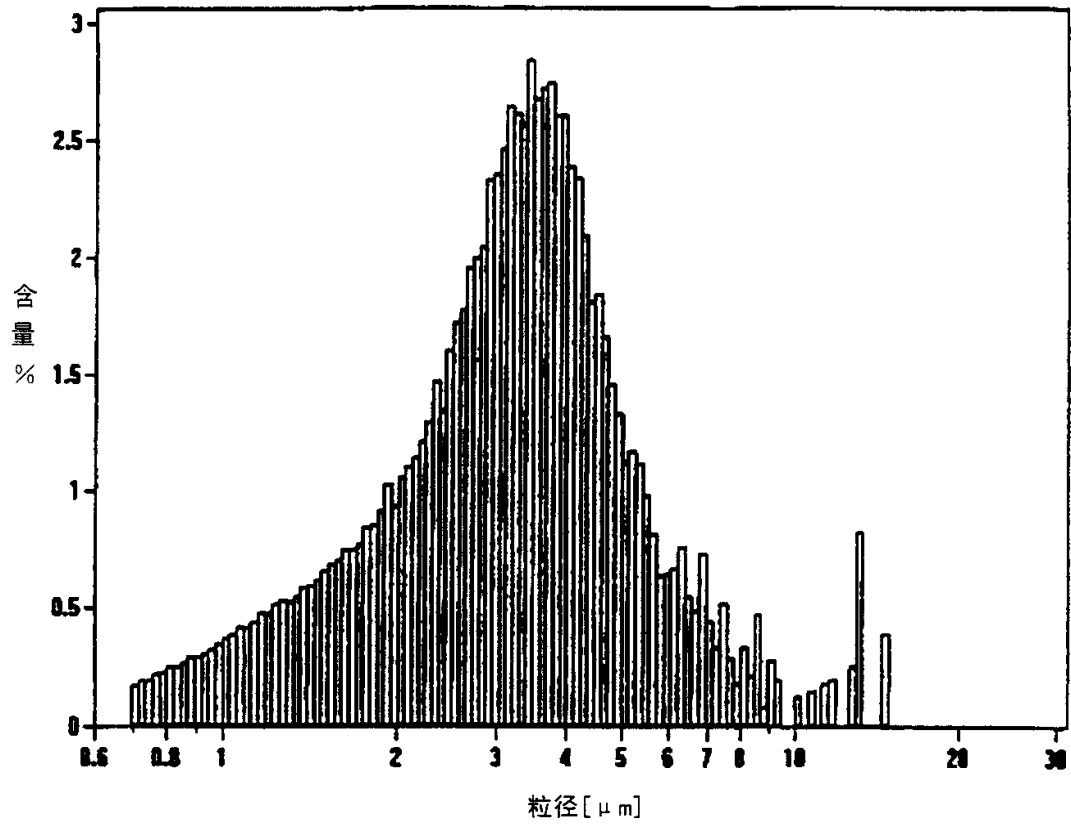


图11

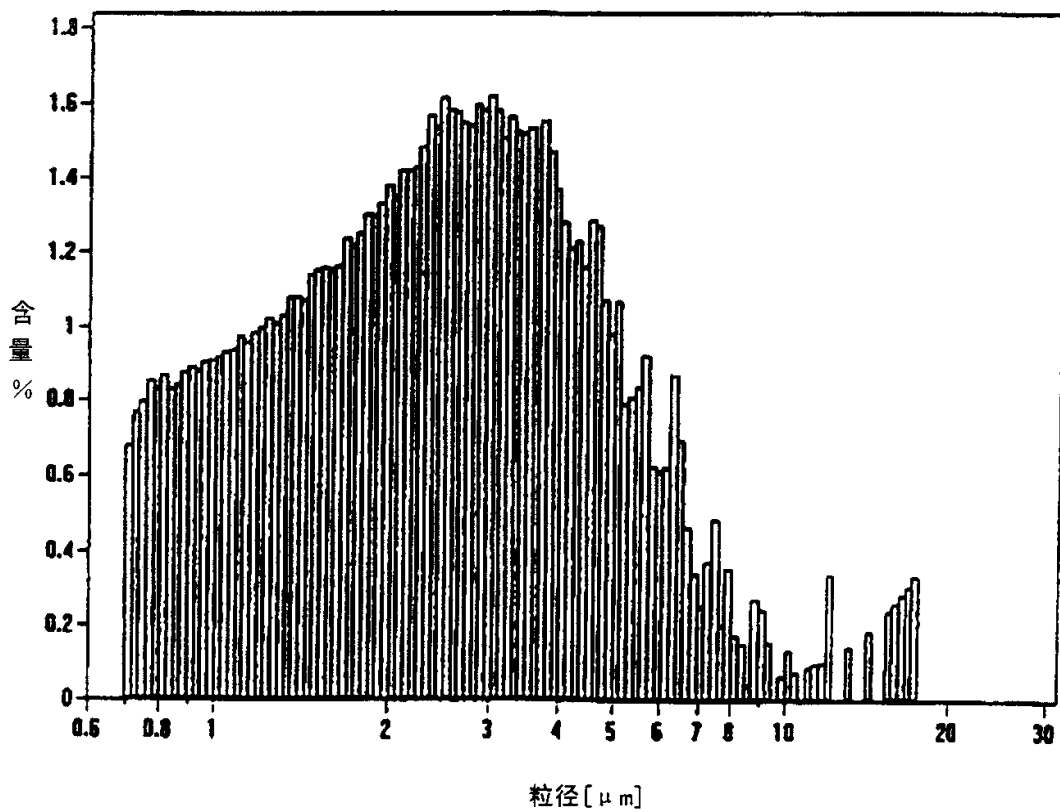


图12a

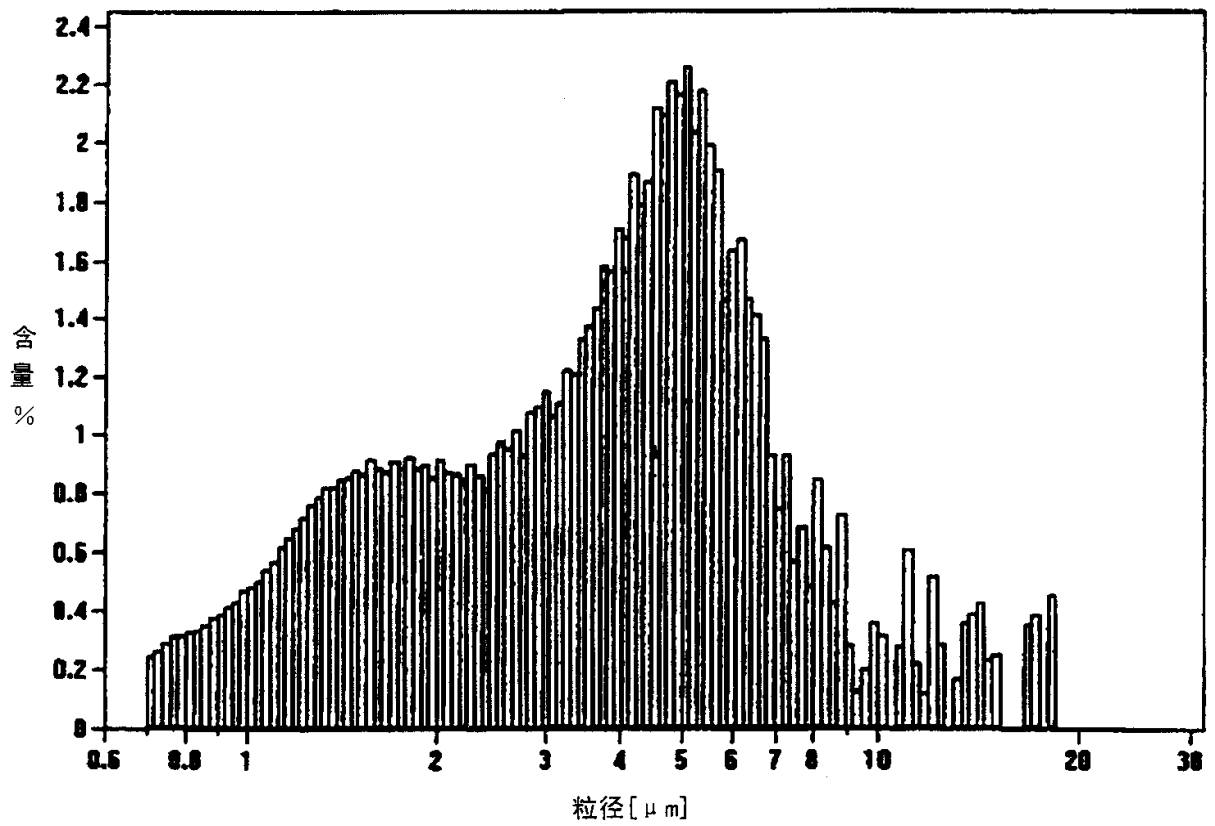


图12b

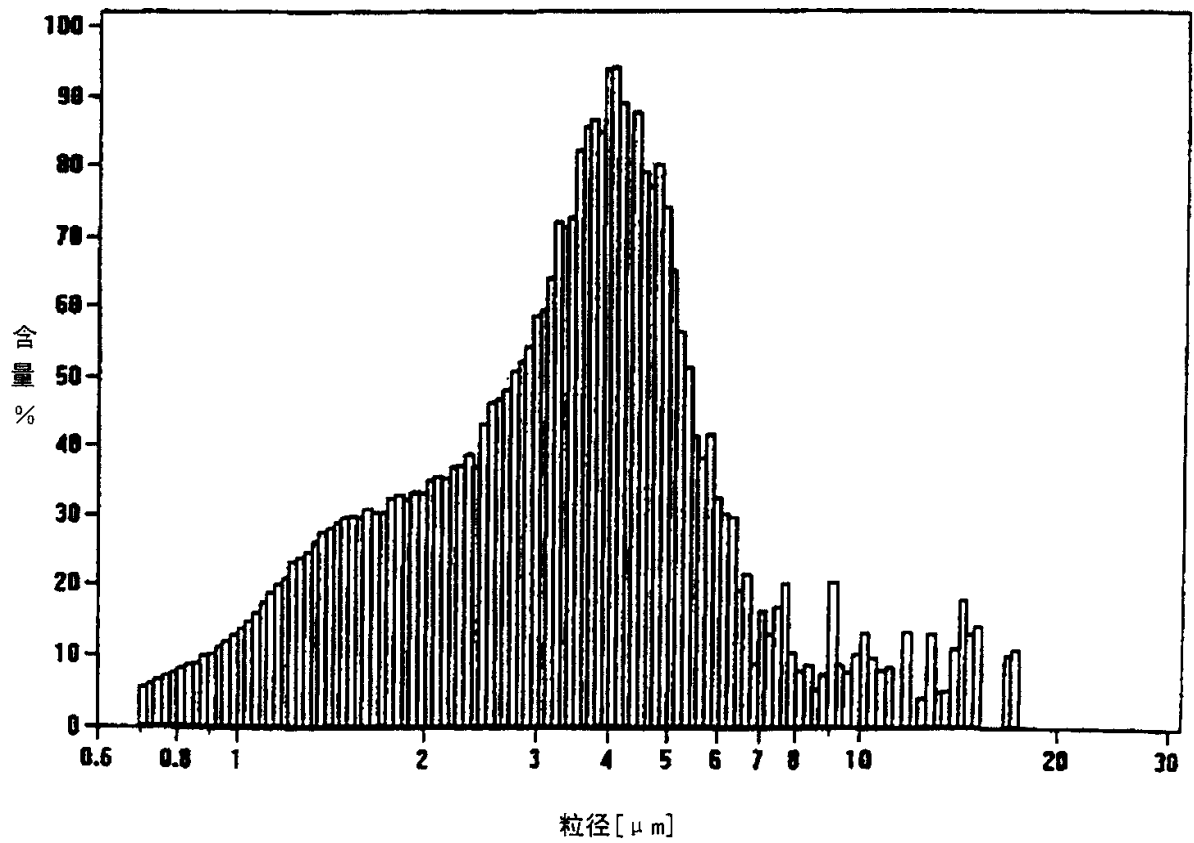


图13a

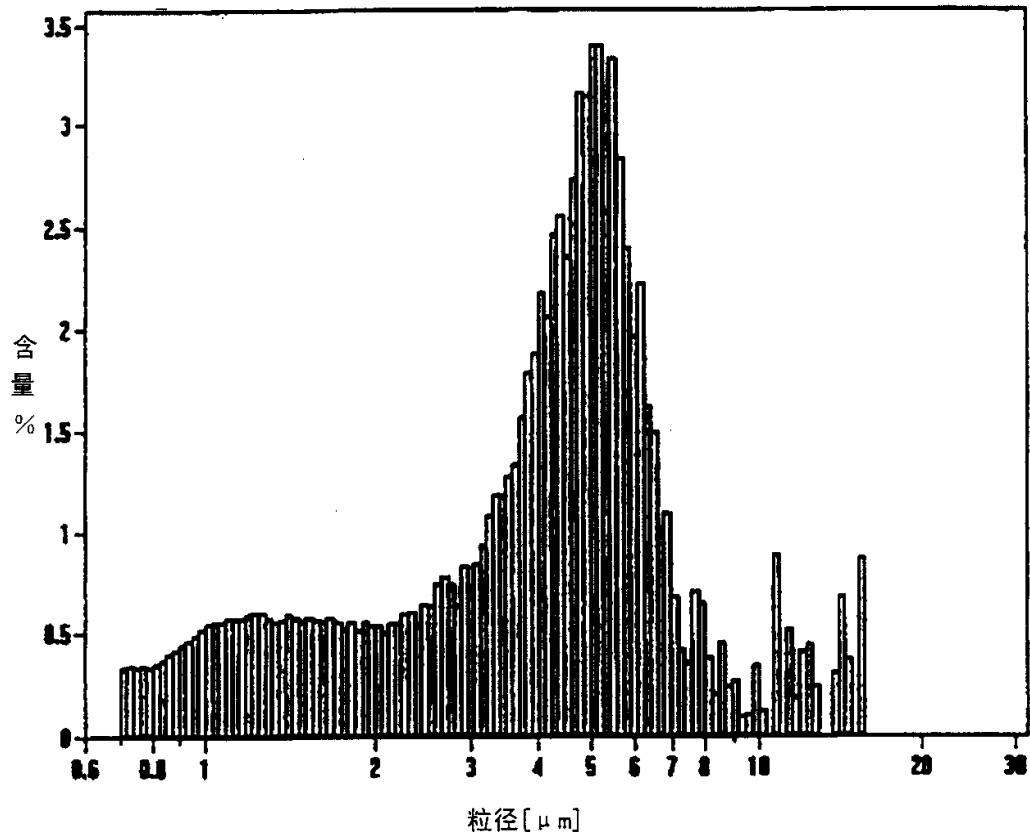


图13b

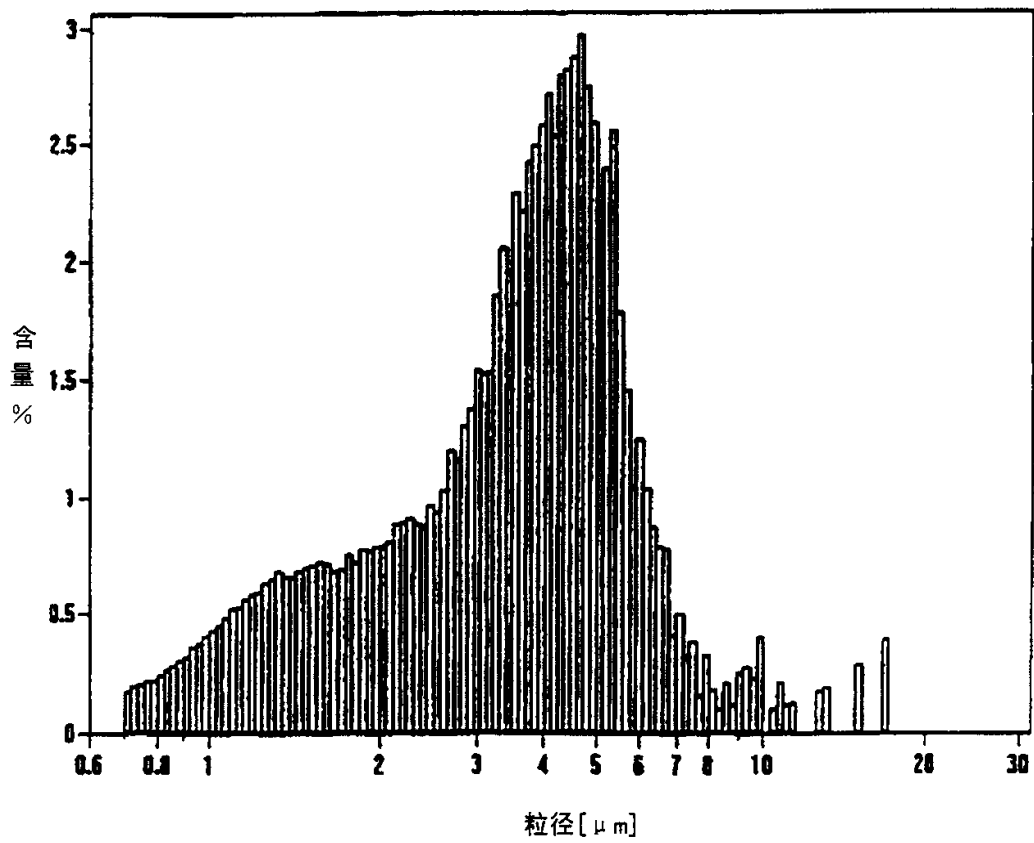


图 14a

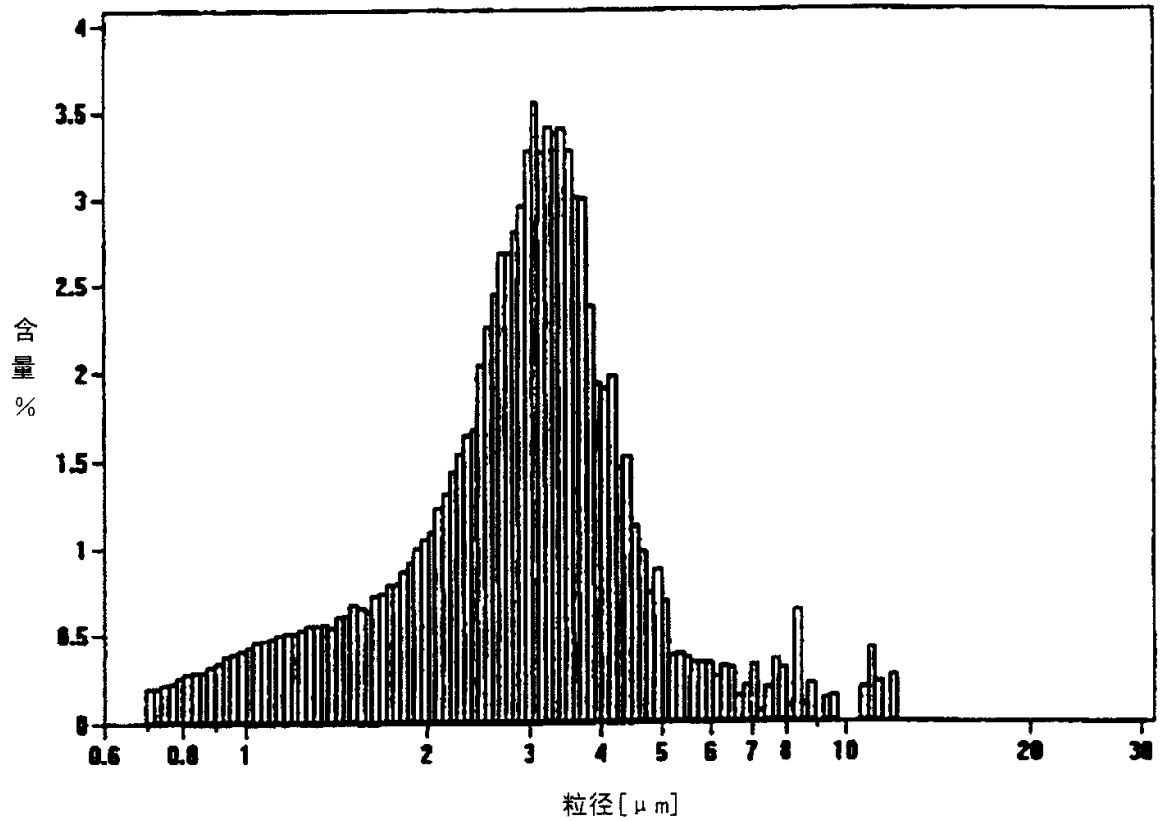


图 14b

