

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012 年 1 月 19 日(19.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/008442 A1

- (51) 国際特許分類:
C10M 105/34 (2006.01) *C10N 30/00* (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01) *C10N 40/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/065873
- (22) 国際出願日: 2011 年 7 月 12 日(12.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-158075 2010 年 7 月 12 日(12.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ライオン株式会社 (LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金谷 昭範 (KANETANI Akinori) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 的場 美奈子 (MATOBA Minako) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 泉本浩之 (IZUMOTO Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 狩野 孝明 (KANO Takaaki) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 植村慎午 (UEMURA Shingo) [JP/JP]; 〒1308644 東京都

墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METALWORKING FLUID BASE OIL

(54) 発明の名称: 金属加工油基油

(57) Abstract: Disclosed is a water insoluble cutting oil base oil or a grinding oil base oil for metalworking containing a fatty acid polyoxyalkylene alkyl ether represented by formula (I-A) below, wherein the hydroxyl value of said fatty acid polyoxyalkylene alkyl ether is 2.0 mgKOH/g or less. $R^1-CO-(OA)_n-OR^3$ (I-A) (in formula (I-A), R^1 is a linear or branched, saturated or unsaturated monovalent hydrocarbon group of from 15 to 21 carbon atoms; R^3 is a linear, branched or cyclic monovalent hydrocarbon group of 1 to 8 carbon atoms. Also, A is an alkylene group of 2 to 4 carbon atoms, n is 1 to 6 and indicates the average number of moles of alkylene oxide (AO).)

(57) 要約: 下記式 (I-A) で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含有する金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油であって、当該脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの水酸基価が 2.0 mg KOH/g 以下である金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油。 $R^1-CO-(OA)_n-OR^3$ (I-A) (式 (I-A) 中、 R^1 は炭素数 15~21 の直鎖もしくは分岐鎖の飽和または不飽和の一価の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数 1~8 の直鎖、分岐または環状の一価の炭化水素基である。また、A は炭素数 2~4 のアルキレン基であり、n はアルキレンオキシド (AO) の平均付加モル数を示し、1~6 である。)



WO 2012/008442 A1

明 細 書

発明の名称： 金属加工油基油

技術分野

[0001] 本発明は、金属の切削・研削加工において使用される金属加工用不水溶性切削油基油および／または研削油基油に関する。本願は、2010年7月12日に、日本に出願された特願2010-158075号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 金属の切削・研削加工においては、工具の寿命延長や加工性、生産性の向上を目的として、通常、切削油が使用されている。この金属加工用切削油の種類としては、水溶性切削油と不水溶性切削油があり、加工する金属や加工条件、要求性能によって使い分けがなされる。例えば、水溶性切削油は、高速加工で発生する熱の冷却、引火危険性の回避を主な目的として用いられるが、組成物に含まれる鉱油などの基油の割合が少なく、潤滑性に劣るという課題がある。一方、不水溶性切削油はその大部分を占める基油の働きにより、潤滑性に優れており、チタン、耐熱鋼、セラミックス、アルミ合金など難切削性材料への適用や、精密な加工を行うために潤滑性が求められる場合に選択される。しかし、市販の不水溶性切削油は、日本国消防法上の第四類石油類に該当し引火危険性があるものと、消防法上の第四類石油類に該当しないが、40℃における動粘度が20 mm²/s以上と高く、より冷却性に劣るものかのいずれかである。従って、動粘度が低く、冷却性が高く、引火点が高い、これら3つの条件を全て満足する不水溶性切削油が存在しないのが現状である。

[0003] 特許文献1には、低動粘度であって高い引火点を示す不水溶性切削油基油および研削油基油を得るために、エステル等の含酸素系合成油と鉱油、及び炭化水素油を組み合わせ、更に、極圧剤を含有した金属加工油組成物が提案されており、40℃における動粘度が37 mm²/s以下であり、引火点が2

5 0℃以上であるとの記載がある。

しかしながら、特許文献 1 に記載された金属加工油組成物の 4 0℃における動粘度は、 $37 \text{ mm}^2/\text{s}$ であるため、実用的ではない。4 0℃における動粘度は、実用的には $14 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下が求められているからである。また、特許文献 1 では、冷却性の問題も未解決のままである。また、特許文献 2 には、生分解性、潤滑性に優れると同時に、排気煙の少ない潤滑油基油が開示されている。しかしながら、特許文献 2 に記載された潤滑油基油は、2 サイクルエンジン用であるため、潤滑を行った後に、燃料とともに燃焼する必要があり、本願発明に係る目的とは明らかに相違する。さらに、特許文献 2 には、2 サイクルエンジン用潤滑油基油について、いかなる動粘度、表面張力、水酸基価を有しているかについての記載もない。

また、特許文献 3 には、熱間圧延油組成物を構成する成分の 1 つとして、鉱油、油脂、合成エステルのうち 1 種または 2 種以上からなる基油が開示されている。特許文献 3 に記載の発明は、熱間圧延油組成物に関するものであって、本願発明に係る不水溶性切削油基油または研削油基油とは明らかに相違する。さらに、特許文献 3 には、使用される鉱油としての動粘度の記載はあるものの、エステルとしての動粘度の記載はないし、さらに、表面張力や引火点に関する記載もない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2 0 0 8 - 1 6 3 1 1 5 号公報

特許文献2：特開平 7 - 3 1 6 5 7 3 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 9 - 2 7 5 1 3 7 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 潤滑性能に優れる低い動粘度を維持したままで、高い引火点を有し、しかも冷却性にも優れた金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油の開発

が強く望まれている。

課題を解決するための手段

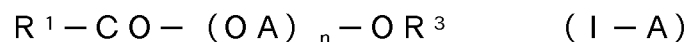
[0006] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものである。

[0007] 金属加工において、工具と被加工材の接触により熱が発生し、工具、被加工材、切り屑と加工油との熱交換により冷却が行われる。この冷却性の向上には、熱の拡散が容易となるように動粘度が低いこと、ならびに、金属加工点の微小な空隙およびその周辺へ油が素早く、且つ、しっかりと広がること（即ち、基油の金属表面への濡れ性増大）が必要と考えた。濡れ性については、金属の表面張力、切削油の表面張力、切削油と金属の接触角の関係性を表すヤングの式から、切削油の表面張力が低いことが重要と想定した。以上の発想を基に鋭意検討した結果、特定の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルであり、且つ、末端がOH基ではなくアルキル基で封鎖された構造の成分が本発明の課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[0008] 即ち、本発明は、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。

[1] 下記式（I-A）で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含有する金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油であって、前記脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの水酸基価が2.0 mg KOH/g以下であることを特徴とする金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油。

[0009] [化1]



（式（I-A）中、 R^1 は炭素数15～21の直鎖もしくは分岐鎖の飽和または不飽和の一価の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数1～8の直鎖、分岐または環状の一価の炭化水素基である。また、Aは炭素数2～4のアルキレン基であり、OAはアルキレンオキシドを表し（以下、「AO」という。）、nはアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、1～6である）

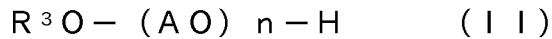
[2] 前記式（I-A）で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが、式（I）で表される化合物（A）と式（II）で表される化合物

(B) とを反応させて得られる [1] に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[0010] [化2]



[0011] [化3]



(ただし、式 (I) 中、 R^2 は炭素数 1 ~ 18 の一価の炭化水素基であり、他の記号は前記に同じ。)

[3] R^1 が炭素数 17 の一価の炭化水素基である、[1] または [2] に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[4] 式 (I-A) または式 (I) における化合物の脂肪酸部 (R^1CO 部) に対応する脂肪酸が、オレイン酸、パーム由来 C 18 混合脂肪酸、大豆由来 C 18 混合脂肪酸、ナタネ由来 C 18 混合脂肪酸、米糠由来 C 18 混合脂肪酸および牛脂由来 C 18 混合脂肪酸からなる群より選択される少なくとも 1 種以上である [1] または [2] に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[5] 式 (I) における R^2 がメチル基である [2] に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[6] 式 (I-A) および (II) における R^3 がメチル基、イソブチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基および 2-エチルヘキシル基からなる群より選択される少なくとも 1 種以上である [1] ~ [5] のいずれか一項に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[7] 40℃における動粘度が、7 ~ 14 mm²/s である請求項 [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[8] 表面張力が、34 mN/m 以下である [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[9] [1] ~ [8] のいずれか一項に記載の式 (I-A) で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含有する組成物を用いて、金属

を切削または研削する方法。

発明の効果

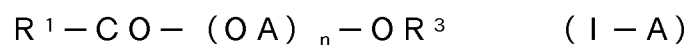
[0012] 本発明は、(I-A)で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含有させることで、低い動粘度、ならびに金属表面への濡れ性に優れた金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油を得ることができる。そのため、金属表面および加工点の冷却性に優れる。更に、高い引火点を有することから引火危険性も従来品よりも低減される。また、動粘度が低いため、加工した金属に付着して排出される油の量が減少するメリットを有し、経済的でもある。

したがって、金属加工用切削油、研削油はもちろん、圧延油、軸受油など、低動粘度と高引火点を要求される用途にも好適に使用できる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、下記式(I-A)で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含有する金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油であって、
前記脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの水酸基価が2.0mg KOH/g以下である金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油である。

[0014] [化4]



(式(I-A)中、 R^1 は炭素数15～21の直鎖もしくは分岐鎖の飽和または不飽和の一価の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数1～8の直鎖、分岐または環状の一価の炭化水素基である。また、Aは炭素数2～4のアルキレン基であり、nはアルキレンオキシド(AO)の平均付加モル数を示し、1～6である。)

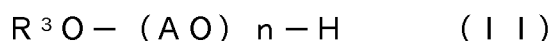
[0015] 前記式(I-A)で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの水酸基価を2.0mg KOH/g以下とするために、当該脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの製造方法は、下記式(I)で表される化合

物（A）と下記式（I）で表される化合物（B）とを反応させ、副生物や未反応の原料を取り除く処理を行うことがより好ましい。また、副生物や未反応の原料を取り除く方法としては、例えば、水洗による方法、吸着剤を用いた方法、ろ過助剤を用いた方法、加圧ろ過を用いた方法、蒸留による方法、減圧蒸留等による方法などが挙げられるが、いずれの方法でもよく、それらを組み合わせても構わない。

[0016] [化5]



[0017] [化6]



ただし、式（I）中、 R^1 は炭素数15～21の直鎖または分岐鎖の飽和または不飽和の一価の炭化水素基であり、 R^2 は炭素数1～18の一価の炭化水素基であり、式（II）中、 R^3 は炭素数1～8の直鎖、分岐鎖または環状の一価の炭化水素基であり、Aは炭素数2～4のアルキレン基である。また、nはアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、1～6である。

[0018] R^1 の炭化水素基は飽和炭化水素基であってもよく、不飽和炭化水素基であってもよいが、金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油としての酸化安定性が良いという点から、（I）で表される化合物（A）のヨウ素価が120以下であることが好ましい。 R^1 の炭化水素基は、引火点が高く、原料の入手が容易な点から、直鎖であることがより好ましい。

[0019] R^1 の炭素数は、15～21であり、 R^1 の炭素数が15以上であれば、高い引火点が得られ、 R^1 の炭素数が21以下であれば、動粘度および表面張力が大きくなりすぎることを防止できる。また、高い引火点が得られる観点からは R^1 の炭素数が17～21であることがより好ましく、低い動粘度と低い表面張力が得られる観点からは15～17であることがより好ましい。動粘度、表面張力、引火点を高度に満足する観点から、炭素数は17であることが特に好ましい。

[0020] 化合物（A）の脂肪酸部（ R^1CO 部）に対応する脂肪酸の具体的な例とし

ては、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、パーム由来C 18 混合脂肪酸（例えば、C 16 : 0 / C 18 : 0 / C 18 : 1 / C 18 : 2 = 3 / 10 / 70 / 17（比率は、ガスクロマトグラフィーを用いた面積比を示す。）の混合脂肪酸。混合脂肪酸の割合は、ガスクロマトグラフィー等を用いた通常の方法を用いて決定することができる。ただし、「C 18 : X」の「X」は不飽和結合の数を表わす。）、ナタネ由来C 18 混合脂肪酸、大豆由来のC 16 ~ 18 混合脂肪酸、パーム核由来C 16 ~ C 18 混合脂肪酸、米糠由来C 18 混合脂肪酸、牛脂由来C 18 混合脂肪酸、とうもろこし由来混合脂肪酸、紅花由来混合脂肪酸、アラキジン酸、エイコサジエン酸、エイコサトリエン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、エルカ酸等などが挙げられる。なかでも、低い動粘度と低い表面張力、高い引火点を高度に満足する基油を得られる点、低温での流動性が良好な基油が得られる点から、オレイン酸、パーム由来C 18 混合脂肪酸、大豆由来C 18 混合脂肪酸、ナタネ由来C 18 混合脂肪酸、米糠由来C 18 混合脂肪酸、牛脂由来C 18 混合脂肪酸がより好ましく、酸化安定性に優れることから、オレイン酸、パーム由来C 18 混合脂肪酸が特に好ましい。

[0021] R²は炭素数1~18の一価の炭化水素基であるが、R²はエステル交換反応により、アルコールとなり除去されるため、炭素鎖長は特に限定されず、直鎖、分岐、環状のいずれの炭化水素でも良い。原料の入手し易さおよび反応性が良い点から、メチル基であることが好ましい。

[0022] R³の炭化水素基は、飽和炭化水素基であってもよく、不飽和炭化水素基であってもよいが、酸化安定性に優れることから飽和炭化水素基であることがより好ましい。R³の炭素数は1~8であり、R³の炭素数が8以下であれば、高い引火点を維持したまま、動粘度および表面張力が大きくなりすぎることを防止できる。

R³の炭素数が0、すなわち末端がOH基となる場合、動粘度が高くなるだけでなく、引火点が低くなるため好ましくない。末端にOH基がないことは化

合物の水酸基価を分析することで確認できる。本発明に係る金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油は、前記式（I-A）中の R^3 が炭素数1～8の一価の炭化水素基である脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを高純度を含んでいることが必要である。

[0023] 前記式（I-A）で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの純度を表す指標として、水酸基価を用いた。本明細書中の「脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの水酸基価」、または「脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの有する水酸基価」とは、前記式（I-A）で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの製造において生じる、前記式（I-I）の未反応物、および／または前記式（I-A）で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの分解物が示す水酸基価を意味する。

[0024] 具体的には、本発明に係る脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが有する水酸基価としては、 2.0 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 1.0 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 0.6 mg KOH/g 以下であることが特に好ましい。

[0025] R^3 の炭化水素基の具体的な例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、イソブチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。低い動粘度と低い表面張力、高い引火点を満足することに加えて、低温での流動性が良好な基油が得られる点から、メチル基、イソブチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-エチルヘキシル基がより好ましい。 R^3 は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、イソブチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等から含まれる1種以上であればよいが、好ましくは1種である。

[0026] AOは、炭素数2～4のアルキレンオキシドが付加されることで形成されるオキシアルキレン基であり、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オ

キシブチレン基が挙げられる。なかでも、低い動粘度と低い表面張力を維持したまま高い引火点を実現させやすい点から、オキシエチレン基、オキシプロピレン基がより好ましい。A Oは、1種のオキシアルキレン基のみであってもよく、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよい。オキシアルキレン基が2種以上である場合、それらはランダムに付加されていてもよくブロック状に付加されていてもよい。

[0027] A Oの平均付加モル数 n は1～6であり、低い動粘度、低い表面張力、高い引火点を高度に両立できる点から2～5がより好ましい。 n が1以上であれば、低い動粘度と低い表面張力を維持したまま、高い引火点を実現することができる。 n が6を超えると、動粘度および表面張力が大きくなりすぎるとともに、生産性の点でも不利となる。

[0028] 化合物 (B) のポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、炭素数1～8のアルコールに対してアルキレンオキシドを付加する ($n = 1 \sim 6$) ことで製造可能であり、さらに蒸留などの精製処理により付加モル数分布を狭くしたものや、ほぼ単一付加モル数としたものが市販されている。本市販品を脂肪酸／脂肪酸アルキルエステルとのエステル化／エステル交換の原料として使用することで、本発明において好ましいA O付加モル数分布が狭いアルキレンオキシド付加型の脂肪酸エステルを容易に得ることができる。具体的には、日本乳化剤製M F G (モノプロピレングリコールモノメチルエーテル)、M F D G (ジプロピレングリコールモノメチルエーテル)、M F T G (トリプロピレングリコールモノメチルエーテル)、M G (モノエチレングリコールモノメチルエーテル)、M D G (ジエチレングリコールモノメチルエーテル)、M T G (トリエチレングリコールモノメチルエーテル)、M P G (ポリエチレングリコールモノメチルエーテル)、B G (モノエチレングリコールモノブチルエーテル)、B D G (ジエチレングリコールモノブチルエーテル)、B T G (トリエチレングリコールモノブチルエーテル)、E H G (モノエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル)、E H D G (ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル)、ダウ・ケミカル製ダウ

ノールPM（モノプロピレングリコールモノメチルエーテル）、ダワノールDPM（ジプロピレングリコールモノメチルエーテル）、ダワノールTPM（トリプロピレングリコールモノメチルエーテル）、ダワノールTPnB（トリプロピレングリコールモノブチルエーテル）などが挙げられる。

[0029] 本発明の上記式（I-A）で表される化合物は、対応する一価アルコールにアルキレンオキシドを付加させ、得られたアルキレンオキシド付加物と脂肪酸とのエステル化による方法や、得られたアルキレンオキシド付加物と脂肪酸アルキルエステルとのエステル交換による方法、特開平8-169861号公報に記載の方法などを用いて対応する脂肪酸アルキルエステルに直接アルキレンオキシドを付加する方法により製造することができ、そのためAOの付加モル数は分布を有する場合がある。この付加モル数分布は狭いほど、低い動粘度と高い引火点という好ましい物性が両立するために好ましい。AOの付加モル数分布が広がるほど、より低分子量の低付加モル数成分の含有量が増加するため引火点が低下し、かつ高付加モル数成分の含有量が増加するため動粘度および表面張力が増大するおそれがある。本発明の上記式（I-A）で表される化合物は、1種のみが単独で含まれていてもよく、2種以上が混合されていてもよい。

[0030] 本発明の金属加工用不水溶性切削油基油および研削油基油は、目標とする低い動粘度と、低い表面張力と高引火点を確保できる範囲内であれば、本発明の上記式（I-A）で表される化合物以外の他の成分が含まれていてもよい。

[0031] 他の成分としては、例えば、鉱油、ポリ α オレフィン、イソブテンなどの炭化水素油、ジオクチルセバケート（DOS）やジオクチルアジペート（DOA）、ネオペンチルグリコールジオレートなどのジエステル、トリメチロールプロパントリカプリレート、トリメチロールプロパントリオレート、炭素数6～12の中鎖脂肪酸トリグリセリドなどのトリエステル、ペンタエリスリトールテトラカプリレートなどのポリオールエステル、コンプレックスエステル、脂肪酸アルキルエステル、菜種油や米糠油、大豆油などの植物油

、シリコン油、フルオロエーテル、フェニルエーテル、ポリグリコール、アルキルナフタレン、フェニルキシリルエタンといった他の基油などが挙げられる。

[0032] 金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油を100質量%とした場合、その他の成分の含有量は、低動粘度と低表面張力を維持したまま高引火点を達成するうえで、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、15質量%以下が特に好ましい。

[0033] 本発明の金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油の40℃における動粘度は、7～14 mm²/sが好ましく、7～12 mm²/sがより好ましく、9～12 mm²/sがさらに好ましい。40℃における動粘度が7 mm²/s未満であると、引火点が低下するだけでなく、油膜が薄くなり油膜切れが生じ、潤滑性が低下するおそれがあり好ましくない。40℃における動粘度が14 mm²/sを超えると、金属加工点への濡れ性および冷却効果が低減してしまう。また、動粘度が高いと、加工した金属屑などに付着して排出される油の量が増加することから、経済的ではない。

[0034] 40℃における動粘度とは、40℃で測定したときの動粘度を意味し、40℃とは異なる温度で測定したときの動粘度が、7～14 mm²/sの範囲に入らない場合であっても、40℃における動粘度に換算した時、および40℃にて測定した時に、前記範囲に含まれる動粘度を有すれば、本発明の範囲に含まれる。

[0035] 40℃における動粘度は、JIS K2283に準拠して測定される。例えば、試料をキャノンフェンスケ型動粘度管に採取し、40℃に保持した恒温槽で30分以上保温し、該キャノンフェンスケ型動粘度管において一定高さから試料を流下させた際の時間を計測することで求められる。

[0036] 表面張力の評価方法としては、毛管上昇法、滴容法、輪環法、垂直板法（プレート法）、懸滴法、最大泡圧法など各種方法が知られており、いずれの評価方法でも構わないが、比較的容易な実験操作で評価できることから、垂直板法が好ましい。

[0037] 本発明の金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油の表面張力は、金属加工点への浸透性および潤滑膜の形成性の観点から、 34 mN/m 以下であることが必要であり、 33 mN/m 以下であることが好ましく、 32 mN/m 以下であることがより好ましく、 31 mN/m 以下であることが特に好ましい。

表面張力および動粘度が共に低いことにより、金属への濡れ性が向上するとともに熱の拡散が早くなるため、切削加工現場における油、工具、被加工材の温度上昇が抑制できる。油温度の上昇抑制によって、切削油の酸化抑制、工具の長寿命化などにつながり有用である。

[0038] 本発明の金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油の引火点は、火災等の危険回避および法規制上の要求の点から、 250°C 以上である。引火点が 250°C 未満であると、日本国消防法上、危険物第4類として分類される。一方、引火点が 250°C 以上であると危険物から除外され、可燃性液体類あるいは指定可燃物として取り扱われることから、取扱いに必要な設備の削減や保有量の観点から好ましい。また、切削油基油または研削油基油には各種添加剤を配合して製品とするが、その際に引火点が低下する可能性があることから、切削油基油または研削油基油の引火点は 260°C 以上であることがさらに好ましい。

[0039] 引火点は、JIS K 2265 クリーブランド開放式に準拠した方法により測定される。

[0040] 1) 製造方法

本発明の上記式(Ⅰ-A)で表されるアルキレンオキシド付加型の脂肪酸エステルは、特に限定なく目的に応じて従来公知の方法で製造することができ、例えば、脂肪酸をポリアルキレングリコールアルキルエーテル($n = 1 \sim 6$)でエステル化する方法、脂肪酸アルキルエステルとポリアルキレングリコールアルキルエーテル($n = 1 \sim 6$)とのエステル交換による方法、脂肪酸アルキルエステルに直接アルキレンオキシドを付加した方法、さらに低引火点成分を蒸留などにより除去する方法、これに準じた方法又はこれらと

常法とを組み合わせることにより製造することができる。

[0041] いずれの製造方法により目的化合物を得る場合においても、高い引火点とするために、原料である脂肪酸アルキルエステルの未反応残量は少ないことが好ましい。具体的には1%以下であることが好ましく、0.8%以下であることがより好ましく、0.5%以下であることが特に好ましい。残量は、ガスクロマトグラフィー法などの一般的な分析方法で求めることができる。

[0042] 同様に式(1-A)で示される本発明の化合物、すなわち脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルは末端が封鎖されていることが、高い引火点、低い動粘度を得る上で重要である。末端封鎖の程度を示す指標として、水酸基価が用いられる。具体的には水酸基価が2.0 mg KOH/g以下であることが好ましく、1.0 mg KOH/g以下であることがより好ましく、0.6 mg KOH/g以下であることが特に好ましい。

[0043] 本発明の基油は、必要に応じて各種添加剤を配合し、金属加工油、特に不水溶性切削油ならびに研削油として好適に使用される。

[0044] 2) 各種添加剤

2-1) 極圧剤

本発明の金属加工用不水溶性切削油基油および研削油基油は、金属加工油として加工効率向上および工具の長寿命化の点から、極圧剤を含有するのが好ましい。好ましい極圧剤としては、硫黄化合物およびリン化合物が挙げられる。

[0045] 硫黄化合物としては、金属加工油の特性を損なわない限りにおいて特に制限されないが、ジヒドロカルビルポリサルファイド（ポリサルファイドまたは硫化オレフィンなど）、硫化脂肪酸（硫化オレイン酸など）、硫化オレフィン（炭素数2～15のオレフィンまたはその二～四量体を、硫黄、塩化硫黄等の硫化剤と反応させることによって得られる）、硫化エステル（例えば、牛脂、豚脂、魚脂、菜種油、大豆油などの動植物油脂；不飽和脂肪酸（オレイン酸、リノール酸または上記の動植物油脂から抽出された脂肪酸類などを含む）と各種アルコールとを反応させて得られる不飽和脂肪酸エステル；

およびこれらの混合物などを任意の方法で硫化することにより得られるものが挙げられる。より具体的には、硫化オレイン酸メチルや硫化米ぬか脂肪酸オクチルおよびこれらの混合物など）、硫化油脂（硫黄や硫黄含有化合物と油脂（ラード油、鯨油、植物油、魚油等）を反応させて得られるものであり、例えば硫化ラード、硫化なたね油、硫化ひまし油、硫化大豆油、硫化米ぬか油などが挙げられる。）、硫化鉱油（鉱油に単体硫黄を溶解させたものをいう。硫化鉱油に用いられる鉱油としては特に制限されない）、ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物、ジチオカルバミン酸モリブデン化合物、チアジアゾール化合物（例えば、1, 3, 4-チアジアゾール化合物、1, 2, 4-チアジアゾール化合物および1, 4, 5-チアジアゾール化合物が挙げられる。）、アルキルチオカルバモイル化合物、チオカーバメート化合物、チオテルペン化合物、ジアルキルチオジプロピオネート化合物が好ましく用いられる。

[0046] リン化合物としては、具体的には例えば、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル、亜リン酸エステルおよびホスホロチオネート、リン化合物の金属塩等が挙げられる。これらのリン化合物は、リン酸、亜リン酸またはチオリン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体が挙げられる。

[0047] より具体的には、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホス

フェート等； 酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェート等； 酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩等；

塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェート等； 亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスフ

アイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等； ホスホロチオネートとしては、トリブチルホスホロチオネート、トリペンチルホスホロチオネート、トリヘキシルホスホロチオネート、トリヘプチルホスホロチオネート、トリオクチルホスホロチオネート、トリノニルホスホロチオネート、トリデシルホスホロチオネート、トリウンデシルホスホロチオネート、トリドデシルホスホロチオネート、トリトリデシルホスホロチオネート、トリテトラデシルホスホロチオネート、トリペンタデシルホスホロチオネート、トリヘキサデシルホスホロチオネート、トリヘプタデシルホスホロチオネート、トリオクタデシルホスホロチオネート、トリオレイルホスホロチオネート、トリフェニルホスホロチオネート、トリクレジルホスホロチオネート、トリキシレニルホスホロチオネート、クレジルジフェニルホスホロチオネート、キシレニルジフェニルホスホロチオネート、トリス（*n*-プロピルフェニル）ホスホロチオネート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスホロチオネート、トリス（*n*-ブチルフェニル）ホスホロチオネート、トリス（イソブチルフェニル）ホスホロチオネート、トリス（*s*-ブチルフェニル）ホスホロチオネート、トリス（*t*-ブチルフェニル）ホスホロチオネート等が挙げられる。

[0048] リン化合物の金属塩としては、例えば、亜リン酸、モノチオ亜リン酸、亜リン酸モノエステル、モノチオ亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、モノチオ亜リン酸ジエステル、亜リン酸トリエステル、モノチオ亜リン酸トリエステル、リン酸、モノチオリン酸、リン酸モノエステル、モノチオリ

ン酸モノエステル、リン酸ジエステル、モノチオリン酸ジエステル、リン酸トリエステル、モノチオリン酸トリエステル、などのリン化合物の酸性水素の一部または全部を金属塩基で中和した塩が挙げられる。かかる金属塩基としては、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属塩化物等が挙げられ、その金属としては、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、銅、鉄、鉛、ニッケル、銀、マンガン等の重金属等が挙げられる。

[0049] 2-2) 油性剤

本発明の切削油基油および研削油基油は、金属加工油として加工効率向上および工具の長寿命化の点から、油性剤を更に含有することができる。油性剤としては、(a) アルコール、(b) カルボン酸、(c) 不飽和カルボン酸の硫化物、(d) p-e-r-t-ブチルカテコール、(e) 2, 2-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、(f) ポリオキシアルキレン化合物、(g) エステル、(h) 多価アルコールのヒドロカルビルエーテル、(i) アミンなどを挙げることができる。

[0050] 本発明においては、上述の極圧剤または油性剤の一方のみを用いてもよいが、溶着と加工抵抗の増加とを防止して優れた加工効率および工具寿命を達成できる点から、極圧剤と油性剤とを併用してもよい。

[0051] 2-3) 有機酸塩

また、本発明の切削油基油および研削油基油は、金属加工油として、より優れた加工効率および工具寿命が得られる点から、有機酸塩を含有することが好ましい。有機酸塩としては、スルフォネート、フェネート、サリシレート、並びにこれらの混合物が好ましく用いられる。これらの有機酸塩の陽性成分としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属；アンモニア、炭素数1~3のアルキル基を有するアルキルアミン（モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミ

ン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミンなど）、炭素数1～3のアルカノール基を有するアルカノールアミン（モノメタノールアミン、ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、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、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミンなど）などのアミン、亜鉛などが挙げられる。

[0052] 2-4) 酸化防止剤

また、本発明の切削油基油および研削油基油は、金属加工油として、酸化防止剤を更に含有していることが好ましい。酸化防止剤の添加により、構成成分の変質によるべたつきを防止することができ、また、熱・酸化安定性を向上させることができる。使用できる酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛系酸化防止剤、その他食品添加剤として使用されているものなどが挙げられる。

[0053] 2-5) その他添加剤

また、本発明の切削油基油および研削油基油は、金属加工油として上記した以外の従来公知の添加剤を含有することができる。かかる添加剤としては、例えば、上記したリン化合物、硫黄化合物以外の極圧剤（塩素系極圧剤を含む）；ジエチレングリコールモノアルキルエーテル等の湿潤剤；アクリルポリマー、パラフィンワックス、マイクロワックス、スラックワックス、ポリオレフィンワックス等の造膜剤；脂肪酸アミン塩等の水置換剤；グラファイト、フッ化黒鉛、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、ポリエチレン粉末等の固体潤滑剤；アミン、アルカノールアミン、アミド、カルボン酸、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸、リン酸塩、多価アルコールの部分エステル等の腐食防止剤；ベンゾトリアゾール、チアジアゾール等の金属不活性化剤；メチルシリコーン、フルオロシリコーン、ポリアクリレート等の消泡剤；アルケニルコハク酸イミド、ベンジルアミン、ポリアルケニルアミンアミノアミド等の無灰分散剤；メタクリレート系ポリマー等の流動点降下剤、分子修復剤、乳化剤等が挙げられる。

[0054] 3) 使用方法

また、本発明の不水溶性切削油基油および研削油基油を用いる金属加工油は、加工速度、加工効率、表面粗さなどの加工性能、更には取扱性および工具寿命に優れるものであるため、金属加工分野の広範な用途において好適に使用することができる。ここでいう金属加工とは、切削・研削加工に限定されず、広く金属加工全般を意味する。油の供給方法も特に限定されず、通常の供給方式に加え、ミスト状に噴霧する極微量潤滑（MQL）方式にも利用可能である。

[0055] 金属加工の種類としては、具体的には、切削加工、研削加工、転造加工、鍛造加工、プレス加工、引き抜き加工、圧延加工等が挙げられる。これらの中でも、本発明の基油をもととする金属加工油は切削加工、研削加工などの用途に非常に有用である。

[0056] また本発明の基油をもととする金属加工油は、優れた加工性能を有するため重加工、難加工又は難加工材加工にも好適に用いることができる。

[0057] さらに、本発明の不水溶性切削油基油および研削油基油をもととする金属加工油は、摺動面用油剤、軸受部分用油剤、油圧機器用油剤などの工作機械の加工部位以外の潤滑油剤として用いることが可能なものであり、従って工作機械の省スペース化、省エネルギー化を可能とする点で非常に有用である。

[0058] なお、本発明でいう摺動面用油剤とは、切削・研削加工に用いられる工作機械が備える構成部材のうち、当接する2平面の摺動運動の案内機構に用いられる潤滑油剤をいう。例えば、ベッド上を移動可能なテーブル上に被加工部材を配置し、テーブルを移動させて切削・研削加工用工具へ向けて被加工部材を搬送する工作機械においては、テーブルとベッドとの間の摺動面が摺動面用油剤により潤滑される。また、ベッド上を移動可能な台上に切削・研削加工用工具を固定し、その台を移動させて工具を被加工部材に向けて移動させる工作機械においては、台とベッドとの間の摺動面が摺動面用油剤により潤滑される。

[0059] また、軸受部分の潤滑には、油剤軸受潤滑とミスト軸受潤滑等の潤滑方法があるが、本発明の基油をもととする金属加工油はこのどちらにも使用可能である。

[0060] 油剤軸受潤滑とは、潤滑油を液体のまま軸受部に供給して当該部分の円滑な摺動を図る潤滑方式を意味し、潤滑油による軸受部の冷却等も期待できる。このような軸受潤滑用の潤滑油剤としては、より高温部で使用されることから熱劣化が起きにくい、つまり耐熱性に優れていることが要求されるが、本発明の基油をもととする金属加工油はこのような油剤軸受潤滑にも用いることができるものである。

[0061] ミスト軸受潤滑とは、潤滑油をミスト発生装置により霧状にし、空気等の気体でその霧状の油を軸受部に供給して当該部分の円滑な摺動を図る潤滑方式を意味し、軸受部等の高温部では、空気等による冷却効果を期待できることから、近年の工作機械ではこの潤滑方式を採用している例が多い。このようなミスト潤滑用の潤滑油剤としては、より高温部で使用されることから熱劣化が起きにくい、つまり耐熱性に優れていることが要求されるが、本発明の基油をもととする金属加工油はこのようなミスト軸受潤滑にも用いることができるものである。

[0062] 油圧機器は、油圧にて機械の動作、制御を行うものであり、機械類の動作を司る油圧制御部分では潤滑、シール、冷却効果を期待される油圧作動油が使用される。油圧作動油は、潤滑油をポンプで高压に圧縮し、油圧を発生させ、機器を動かすため、潤滑油に高い潤滑性と高い酸化安定性、熱安定性が求められるが、本発明の基油をもととする金属加工油はこのような油圧作動油にも用いることができるものである。

実施例

[0063] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

(1) 使用化合物

本実施例及び比較例において用いた化合物 (A) および化合物 (B)、反

応により得られる本発明の上記式（I-A）で表される化合物を以下に示す。

化合物（A）

実施例に用いた脂肪酸、または脂肪酸メチルエステル

A-1：パルミチン酸メチル：ライオン社製、商品名「パステルM-16」

A-2：オレイン酸メチルを主成分とするC18混合脂肪酸メチル：ライオン社製、商品名「パステルM-182」

A-3：オレイン酸：NAT OLEO社製、商品名「Oleic acid、NOSB176/O169」

A-4：ステアリン酸メチル：ライオン社製、商品名「パステルM-180」

A-5：アラキドン酸メチル：和光純薬社製、試薬

A-6：ベヘン酸メチル：和光純薬社製、試薬

比較例に用いた脂肪酸、または脂肪酸メチルエステル

A'-7：ラウリン酸メチル：ライオン社製、商品名「パステルM-12」

A'-8：リグノセリン酸：和光純薬社製、試薬

化合物（B）

実施例に用いたポリアルキレングリコールアルキルエーテル

B-1：トリプロピレングリコールモノブチルエーテル：ダウ・ケミカル日本株式会社製、商品名「ダウノールTPnB」

B-2：トリエチレングリコールモノメチルエーテル：日本乳化剤社製、商品名「メチルトリグリコール（MTG）」

B-3：ポリエチレングリコールモノメチルエーテル：日本乳化剤社製、商品名「メチルポリグリコール（MPG）」

B-4：トリエチレングリコールモノブチルエーテル：日本乳化剤製、製品名「ブチルトリグリコール（BTG）」

B-5 : ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル : 日本乳化剤製、製品名「2エチルヘキシルジグリコール (EHDG)」

比較例に用いたポリアルキレングリコールアルキルエーテル

B'-7 : トリプロピレングリコールモノメチルエーテル : 日本乳化剤株式会社製、商品名「メチルプロピレントリグリコール (MFTG)」

B'-8 : ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル (製造例18で製造した中間体)

実施化合物の具体例

I-1 ポリオキシプロピレンC18混合脂肪酸ブチルエーテル (M182-3PO-Bu、後述する製造例1で製造したもの)

I-2 ポリオキシエチレンC18混合脂肪酸メチルエーテル (M182-3EO-Me、後述する製造例2で製造したもの)

I-3 ポリオキシエチレンステアリン酸メチルエーテル (C18:0-4, 2EO-Me、後述する製造例3で製造したもの)

I-4 ポリオキシエチレンオレイン酸メチルエーテル (C18:1-4, 2EO-Me、後述する製造例4で製造したもの)

I-5 ポリオキシエチレンC18混合脂肪酸メチルエーテル (M182-4, 2EO-Me、後述する製造例5で製造したもの)

I-6 ポリオキシエチレンC18混合脂肪酸ブチルエーテル (M182-3EO-Bu、後述する製造例6で製造したもの)

I-7 ポリオキシエチレンパルミチン酸2エチルヘキシルエーテル (C16:0-2EO-2EH、後述する製造例7で製造したもの)

I-8 ポリオキシエチレンC18混合脂肪酸2エチルヘキシルエーテル (M182-2EO-2EH、後述する製造例8で製造したもの)

I-9 ポリオキシエチレンアラキドン酸2エチルヘキシルエーテル (C20:4-2EO-2EH、後述する製造例9で製造したもの)

I-10 ポリオキシエチレンベヘン酸2エチルヘキシルエーテル (C22 : O-2EO-2EH、後述する製造例10で製造したもの)

比較例化合物

I'-1 ポリオキシエチレンラウリン酸メチルエーテル (C12-3EO-Me、後述する製造例11で製造したもの)

I'-2 ポリオキシプロピレンラウリン酸メチルエーテル (C12-3PO-Me、後述する製造例12で製造したもの)

I'-3 ポリオキシプロピレンリグノセリン酸メチルエーテル (C24 : O-3PO-Me、後述する製造例13で製造したもの)

I'-4 ポリオキシエチレンオレイン酸 (C18 : 1-2EO-OH、和光純薬株式会社製試薬、ポリオキシエチレンモノオレート、EO=2)

I'-5 ポリオキシエチレンオレイン酸 (C18 : 1-6EO-OH、和光純薬株式会社製試薬、ポリオキシエチレンモノオレート、EO=6)

I'-6 ポリオキシエチレンC18混合脂肪酸2エチルヘキシルエーテル (M182-2EO-2EH、後述する製造例14で製造したもの)

I'-7 ポリオキシプロピレンC18混合脂肪酸メチルエーテル (M182-3PO-Me、後述する製造例15で製造したもの)

I'-8 ポリオキシエチレンC18混合脂肪酸アルキルエーテル (M182-3EO-secC12~14、後述する製造例16で製造したもの)

I'-9 オレイン酸2エチルヘキシル (C18 : 1-2EH、日油株式会社製、ユニスターMB-881)

I'-10 ポリオキシエチレンC18混合脂肪酸メチルエーテル (M182-7EO-Me、後述する製造例17で製造したもの)

I'-11 ポリオキシプロピレンC18混合脂肪酸メチルエーテル (M182-7PO-Me、後述する製造例18で製造したもの)

[0064] (2) 評価方法

本実施例における切削油基油および研削油基油の動粘度、表面張力、引火

点評価などの測定方法、ならびに切削油性能として、油の持ち出し量および冷却性の評価方法を以下に示す。

[動粘度]

動粘度（単位： mm^2/s ）は、J I S K 2 2 8 3 に準拠して測定した。具体的には、試料をキャノンフェンスケ型動粘度管に採取し、 40°C に保持した恒温槽で30分以上保温した。その後、該キャノンフェンスケ型動粘度管において一定高さから試料を流下させた際の時間を計測し、各温度における動粘度（単位： mm^2/s ）を求めた。求めた動粘度を下記評価基準に分類し、「AおよびAA」を合格とした。

<評価基準>

AA： $12\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下

A： $12\text{ mm}^2/\text{s}$ 超～ $14\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下

B： $14\text{ mm}^2/\text{s}$ 超

[表面張力]

表面張力は、表面張力測定器（協和科学株式会社製、KYOWA CBVP SURFACE TENSIO METER A3）を用いて測定した。清浄なガラスプレートを用意し、校正を行った後、試料をシャーレ（直径65mm）に液深8mmまで採取した。その後、試料の液面とガラスプレートが接触した際の表面張力値を読み取り、3回測定した平均値を記録した。 $34\text{ mN}/\text{m}$ 未満をA、 $34\text{ mN}/\text{m}$ 以上をBとし、「A」を合格とした。

[引火点]

引火点は、J I S K 2 2 6 5 クリーブランド開放式に準拠して測定した。

引火点 260°C 以上をAA、 250°C 以上 260°C 未満をA、 250°C 未満をBとし、「AおよびAA」を合格とした。

[油持ち出し量評価]

J I S K 2 2 4 6（さび止め油） 6. 1 9に準拠し、縦80mm、横60mm、厚さ1～2mmの試験片を試料油中に1分間浸漬し、引き上げ、24時間垂直に吊るした後、試験片の質量を測定し、単位面積当たりの付着量に換算した。

付着量が5mg/cm²未満を「A」、5mg/cm²以上を「B」とし、「A」を合格とした。

[冷却性]

J I S A 2 0 1 7材を以下条件にて10分間エンドミル加工し、加工後の被削材の表面温度（℃）を測定し、冷却性を評価した。加工初期の表面温度25±1℃に対し、加工後の金属表面温度が50℃未満を「A」、50℃以上を「B」とし、「A」を合格とした。

使用装置：立形マシニングセンター MC-510VF（松浦機械製作所製）

被加工材：J I S A 2 0 1 7（アルミ合金）

工具材料：高速度工具鋼（J I S S K H 4）

切削速度：V=200m/min

送り速度：f=0.1/rev

切り込み：3mm

初期油温：25±1℃

切削油量：3L/min

[総合評価]

動粘度、引火点、冷却性評価がいずれも「A」である場合を総合評価「A」とし、動粘度が「AA」、引火点が「A」または「AA」、冷却性が「A」である場合を、総合評価「AA」とした。

[平均付加モル数の算出方法]

化合物（B）におけるEO（エチレンオキシド）、PO（プロピレンオキシ

ド)の平均付加モル数は、原料及びアルキレンオキシドの仕込みの質量の収支から計算で求めた。ただし、EO、POの付加反応後に蒸留を行った場合には、以下の $^1\text{H-NMR}$ 分析により平均付加モル数を求めた。

化合物30mgを4mLの重クロロホルムに溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz、日本電子株式会社製 FT NMR SYSTEM JNM-LA300)にて測定した。重クロロホルムのケミカルシフトの7.30ppm基準として、ケミカルシフト0.87ppm (アルコール由来の末端メチル)、1.13~1.15ppm (POの側鎖メチル)、3.32~3.66ppm (POのメチンとメチレン)、3.52~3.71ppm (EOのメチレン)の各ピークの積分値比率から計算で求めた。

[末端OHの定量方法]

得られた化合物について、JIS K1557「ポリウレタン用ポリエーテル試験方法」に記載の無水フタル化法に準拠し、試料の水酸基価を定量した。本試験は、OH基を有する化合物を過剰の無水フタル酸と反応させ、残った無水フタル酸の量をN/2水酸化ナトリウム溶液で滴定してOH基の量を求める試験法である。

試料30gをフラスコにはかりとり、無水フタル酸のピリジン溶液25mLをホールピペットで正確に加え、反応フラスコにエアーコンデンサーを付け、 $98 \pm 2^\circ\text{C}$ の定温浴中でときどき穏やかに振り動かしながら2時間加熱した。その後、反応混合液の温度が、室温になるまで放置し、エアーコンデンサーをピリジンで洗浄した後でN/2水酸化ナトリウム溶液50mLをホールピペットで正確に加えた。次いで指示薬としてフェノールフタレインのピリジン溶液を5滴加え、さらにN/2水酸化ナトリウム溶液で滴定し、少なくとも15秒間紅色を保つ点を終点とした。なお、同一条件で空試験も実施した。得られた結果から、以下の式にて水酸基価を算出した。

$$\text{水酸基価} = 28.05 \times (B - A) \times f / S$$

A : 試料の滴定に要した $N/2$ 水酸化ナトリウム溶液の量 (m l)

B : 空試験の滴定に要した $N/2$ 水酸化ナトリウム溶液の量 (m l)

f : $N/2$ 水酸化ナトリウム溶液のファクター

S : 試料の重さ (g)

[0065] 実施化合物の製造方法

(製造例 1) I-1 の調製

5 L の四つ口フラスコに、オレイン酸メチル (パーム油由来の炭素数 18 留分を主成分とする C 18 混合脂肪酸メチルエステル (R^1-CO の炭素数 : C 16 / C 18 : 0 / C 18 : 1 / C 18 : 2 = 3 / 10 / 70 / 17) 、商品名 : パステル M-182、ライオン株式会社製) 1075 g と、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル : ダウ・ケミカル日本株式会社製、商品名「ダウノール TPnB」を 944 g (オレイン酸メチル 1 モルに対し、1.05 モル相当) と、エステル交換触媒であるテトライソプロポキシチタネート (TPT) 2.0 g とを仕込み、窒素置換を行った。その後、窒素を 1 mL / 分の流量で流通させながら、液温が 160℃ になるまで昇温してエステル交換反応を行い、反応により生成したメタノールを蒸留により除去した。メタノールを除去した後、さらに 0.6 kPa まで徐々に減圧しながら 280℃ になるまで昇温し、未反応のオレイン酸メチルとトリプロピレングリコールモノブチルエーテルを合計で 1% 以下として粗製物 (F1) を得た。次いで、粗製物 (F1) 1500 g に対し、キョーワード 500SH を 30 g (粗製物 (F1) に対して 2 質量% に相当) 添加し、液温を 100℃ に維持しつつ 1 時間攪拌し、触媒の吸着処理を行った。その後、ろ過助剤としてハイフロスーパーセルを 7.5 g (粗製物 (F1) に対し 0.5 質量% に相当) 添加し、10 分攪拌して均一に分散させた後、80℃ で加圧ろ過を行い、水酸基価が 0.5 mg KOH / g である化合物 I-1 ($M182-3PO-Bu$ 、 $R^1=C_{17}H_{33}$ 、 $R^3=C_4H_9$) を得た。

(製造例 2) I-2 の調製

トリプロピレングリコールモノブチルエーテルに換えて、トリエチレングリコールモノメチルエーテル：日本乳化剤社製、商品名「メチルトリグリコール（MTG）」を739 g、パーム油由来のC18混合脂肪酸メチルエステルを1273 g用いた以外は製造例1と同様にして、水酸基価が0.3 mg KOH/gであるI-2（M182-3EO-Me、 $R^1 = C_{17}H_{33}$ 、 $R^3 = CH_3$ ）を得た。

（製造例3）I-3の調製

パーム油由来のC18混合脂肪酸メチルエステルに換えて、ステアリン酸メチル（ R^1-CO の炭素数：C18：0、商品名：パステルM-180、ライオン株式会社製）を1139 g、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルに換えて、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル：日本乳化剤社製、商品名「メチルポリグリコール（MPG）」を868 g用いた以外は、製造例1と同様にして、水酸基価が0.8 mg KOH/gであるI-3（C18：0-4.2EO-Me、 $R^1 = C_{17}H_{35}$ 、 $R^3 = CH_3$ ）を得た。

（製造例4）I-4の調製

パーム油由来のC18混合脂肪酸メチルエステルに換えて、オレイン酸（ R^1-CO の炭素数：C18：1、NAT OLEO株式会社製、Oleic acid、NOSB176/0169）を1091 g、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルを890 g、エステル化触媒としてPTSを4.95 g仕込んだ。次いで、攪拌しながら180℃まで昇温し、副生物である水を除去した後、210℃まで昇温しながら段階的に0.6 kPaまで減圧した。得られた粗製物に対し、キョーワード500SHを30 g（粗製物に対して2質量%に相当）添加し、液温を100℃に維持しつつ1時間攪拌し、触媒の吸着処理を行った。その後、さらにろ過助剤としてハイフロスーパーセルを7.5 g（粗製物に対し0.5質量%に相当）添加し、10分攪拌して均一に分散させた後、80℃で加圧ろ過を行い、水酸基価が1.3 mg KO

H/gであるI-4 (C18:1-4, 2EO-Me, $R^1 = C_{17}H_{33}$, $R^3 = CH_3$)を得た。

(製造例5) I-5の調製

トリプロピレングリコールモノブチルエーテルに換えて、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルを868g、パーム油由来のC18混合脂肪酸メチルエステルを1132g用いた以外は、製造例1と同様にして、水酸基価が0.5mg KOH/gであるI-5 (M182-4, 2EO-Me, $R^1 = C_{17}H_{33}$, $R^3 = CH_3$)を得た。

(製造例6) I-6の調製

トリプロピレングリコールモノブチルエーテルに換えて、トリエチレングリコールモノブチルエーテル：日本乳化剤製、製品名「ブチルトリグリコール (BTG)」を846g、パーム油由来のC18混合脂肪酸メチルエステルを1160g用いた以外は、製造例1と同様にして、水酸基価が0.7mg KOH/gであるI-6 (M182-3EO-Bu, $R^1 = C_{17}H_{33}$, $R^3 = C_4H_9$)を得た。

(製造例7) I-7の調製

パーム油由来のC18混合脂肪酸メチルエステルに換えて、パルミチン酸メチル (R^1-CO の炭素数：C16:0のメチルエステル、商品名：パステルM-16、ライオン株式会社製)を1080g、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルに換えて、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル：日本乳化剤製、製品名「2エチルヘキシルジグリコール (EH DG)」を917g用いた以外は、製造例1と同様にして、水酸基価が0.1mg KOH/gであるI-7 (C16:0-2EO-2EH, $R^1 = C_{15}H_{31}$, $R^3 = C_8H_{17}$)を得た。

(製造例 8) I-8 の調製

トリプロピレングリコールモノブチルエーテルに換えて、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテルを873 g、パーム油由来のC18混合脂肪酸メチルエステルを1132 g用いた以外は、製造例1と同様にして、水酸基価が0.3 mg KOH/gであるI-8 (M182-2EO-2EH、 $R^1=C_{17}H_{33}$ 、 $R^3=C_8H_{17}$)を得た。

(製造例 9) I-9 の調製

パーム油由来のC18混合脂肪酸メチルエステルに換えて、アラキドン酸メチルエステル (R^1-CO の炭素数：C20:4のメチルエステル、和光純薬株式会社製)を1183 g、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテルを851 g用い、300℃まで昇温した以外は、製造例1と同様にして、水酸基価が0.9 mg KOH/gであるI-9 (C20:4-2EO-2EH、 $R^1=C_{19}H_{31}$ 、 $R^3=C_8H_{17}$)を得た。

(製造例 10) I-10 の調製

パーム油由来のC18混合脂肪酸メチルエステルに換えて、ベヘン酸メチルエステル (R^1-CO の炭素数：C22:0のメチルエステル、和光純薬株式会社製)を1215 g、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテルを786 g用い、320℃まで昇温した以外は、製造例1と同様にして、水酸基価が1.8 mg KOH/gであるI-10 (C22:0-2EO-2EH、 $R^1=C_{21}H_{43}$ 、 $R^3=C_8H_{17}$)を得た。

得られた実施化合物の動粘度 (40℃)、表面張力、引火点、流動点の評価結果ならびに油持ち出し量および冷却性評価の結果を表1に示す。

[0066]

[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	実施例10
	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10
R ¹ -CO	M182	M182	C18:0	C18:1	M182	M182	C16:0	M182	C20:4	C22:0
R ³	Bu	Me	Me	Me	Me	Bu	2EH	2EH	2EH	2EH
R ²	Me	Me	Me	H	Me	Me	Me	Me	Me	Me
AO	PO	EO	EO	EO	EO	EO	EO	EO	EO	EO
n	3	3	4.2	4.2	4.2	3	2	2	2	2
水酸基価(mgKOH/g)	0.5	0.3	0.8	1.3	0.5	0.7	0.1	0.3	0.9	1.8
動粘度(mm ² /s)	11.9	9.6	12.3	12.1	12.0	10.9	10.4	11.5	12.6	13.9
評価	AA	AA	A	A	AA	AA	AA	AA	A	A
表面張力(mN/m)	30.7	33.5	33.4	33.3	33.4	32.4	31.3	32.1	32.9	33.9
評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
引火点(°C)	254	251	269	255	267	254	250	260	268	272
評価	A	A	AA	A	AA	A	A	AA	AA	AA
油持ち出し量(mg/cm ²)	4.4	4.2	4.5	4.5	4.4	4.3	4.3	4.4	4.5	4.7
評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
加工材温度(°C)	42	40	44	44	44	41	40	43	46	48
冷却性評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
総合評価	AA	AA	A	A	AA	AA	AA	AA	A	A

[0067] 比較化合物の製造方法

(製造例 1 1) I'-1 の調製

パーム油由来のC 1 8 混合脂肪酸メチルエステルに換えて、ラウリン酸メチル (R^1-CO の炭素数 : C 1 2 のメチルエステル、商品名 : パステルM-1 2、ライオン株式会社製) を 1 1 2 3 g、トリエチレングリコールモノブチルエーテルに換えて、トリエチレングリコールモノメチルエーテルを 9 0 3 g 使用し、230℃まで昇温した以外は、製造例 1 と同様に、水酸基価が 0. 1 m g KOH / g である I'-1 ($C 1 2-3EO-Me$ 、 $R^1=C_{11}H_{23}$ 、 $R^3=CH_3$) を得た。

(製造例 1 2) I'-2 の調製

トリエチレングリコールモノブチルエーテルに換えて、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルを 1 0 3 2 g、ラウリン酸メチルを 1 0 2 1 g 使用し、230℃まで昇温した以外は製造例 1 と同様に、水酸基価が 0. 3 m g KOH / g である I'-2 ($C 1 2-3PO-Me$ 、 $R^1=C_{11}H_{23}$ 、 $R^3=CH_3$) を得た。

(製造例 1 3) I'-3 の調製

オレイン酸に換えて、リグノセリン酸 (R^1 の $-CO$ の炭素数 : C 2 4 : 0、和光純薬株式会社製) を 1 2 2 8 g、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルを 7 2 2 g 用いた以外は製造例 4 と同様に、水酸基価が 0. 9 m g KOH / g である I'-3 ($C 2 4 : 0-3PO-Me$ 、 $R^1=C_{23}H_{47}$ 、 $R^3=CH_3$) を得た。

(製造例 1 4) I'-6 の調製

ジエチレングリコールモノ 2-エチルヘキシルエーテルを 8 7 3 g、パーム油由来のC 1 8 混合脂肪酸メチルエステルを 1 1 3 2 g 用い、副生するメタノールを除去した後の原料除去時の減圧度を 1. 2 k P a とした以外は、製

造例 1 と同様にして、水酸基価が 3.6 mg KOH/g である I'-6 (M182-2EO-2EH、 $R^1=C_{17}H_{33}$ 、 $R^3=C_8H_{17}$) を得た。

(製造例 15) I'-7 の調製

ジエチレングリコールモノ 2-エチルヘキシルエーテルに換えて、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル：日本乳化剤株式会社製、商品名「メチルプロピレントリグリコール(MFTG)」825 g、パーム油由来の C18 混合脂肪酸メチルエステルを 1132 g 用いた以外は、製造例 14 と同様にして、水酸基価が 2.5 mg KOH/g である I'-7 (M182-3PO-Me、 $R^1=C_{17}H_{33}$ 、 $R^3=CH_3$) を得た。

(製造例 16) I'-8 の調製

トリプロピレングリコールモノブチルエーテルに換えて、ソフタノール 30 (R^3 の炭素数が 12~14 である、C12~14-3EO、日本触媒株式会社製) を 1102 g、パーム油由来の C18 混合脂肪酸メチルエステルを 934 g 用いた以外は、製造例 1 と同様にして、水酸基価が 1.0 mg KOH/g である I'-8 (M182-3EO-C12~14、 $R^1=C_{17}H_{33}$ 、 $R^3=C_{12}H_{25} \sim C_{14}H_{29}$) を得た。

(製造例 17) I'-10 の調製

4 L オートクレーブ内の窒素置換を 2 度行った後、トリエチレングリコールモノメチルエーテル：日本乳化剤製、製品名「メチルトリグリコール (MTG)」を 1478 g と、触媒として 28 質量%ナトリウムメトキシド 8.9 g を仕込んだ。その後、90℃まで昇温し、EO を 991 g (MTG 1 モルに対して 2.5 モルに相当) を徐々に導入して EO 付加反応を行った。EO 導入時の圧力は 0.48 MPa であった。反応進行と共に圧力が低下し、1 時間後に 0.29 MPa で一定となるまで EO 付加反応を継続して行った。冷却後、キョーワード 600S 及びキョーワード 700SL (以上、無機

合成吸着剤、協和化学工業株式会社製）を各 20 g（粗製物に対して 1 質量 %）添加し、95℃で 30 分間攪拌して触媒の吸着処理を行い、80℃で加圧ろ過による固液分離を行うことで一次中間体 A'（MeO-5.5EO-H）を得た。さらに、常圧から 5 Torr（0.7 kPa）まで段階的に減圧しながら常温から 180℃まで昇温することで、EO の付加モル数が 0~4 の低沸点留分を除去した二次中間体 A'（MeO-7EO-H、蒸留品）を得た。

次いで、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルに換えて、二次中間体 A' を 1089 g、パーム油由来の C18 混合脂肪酸メチルエステルを 905 g 用いた以外は、製造例 1 と同様にして、水酸基価が 0.5 mg KOH / g である I'-10（M182-7EO-Me、 $R^1 = C_{17}H_{33}$ 、 $R^3 = C_3H_7$ ）を得た。

（製造例 18）I'-11 の調製

4 L オートクレーブ内の窒素置換を 2 度行った後、メタノール（純正化学株式会社製）388 g と、触媒として 28 質量 % ナトリウムメトキシド 8.9 g を仕込んだ。その後、90℃まで昇温し、PO を 2112 g（メタノール 1 モルに対して 3.0 モル相当）を徐々に導入して PO 付加反応を行った。PO 導入時の圧力は 0.48 MPa であった。反応進行と共に圧力が低下し、2 時間後に 0.39 MPa で一定となるまで PO 付加反応を継続して行い、一次中間体 B'（MeO-3PO-H）を得た。一次中間体 B' 1223 g を 4 L オートクレーブに仕込み、90℃まで昇温した後、さらに PO 861 g（一時中間体 B' 1 モルに対して 2.5 モルに相当）を徐々に導入して PO 付加反応を行った。PO 導入時の圧力は 0.49 MPa あった。その後圧力が反応進行と共に低下し、2 時間後に 0.38 MPa で一定となるまで PO 付加反応を継続して行った。冷却後、キョーワード 600 S 及びキョーワード 700 SL（以上、無機合成吸着剤、協和化学工業株式会社製）を各 20 g（粗製物に対して 1 質量 %）添加し、95℃で 30 分間攪拌して触媒の

吸着処理を行い、80℃で加圧ろ過を行うことで二次中間体B' (MeO-5.5PO-H)を得た。さらに、常圧から5 Torr (0.7 kPa)まで段階的に減圧しながら、常温から200℃まで昇温することで、POの付加モル数が0~4の低沸点留分を除去した三次中間体B' (MeO-7PO-H、蒸留品)を得た。

トリプロピレングリコールモノブチルエーテルに換えて、三次中間体B'を1228g、パーム油由来のC18混合脂肪酸メチルエステルを792g用いた以外は製造例1と同様にして、水酸基価が0.3 mg KOH/gであるI'-11 (M182-7PO-Me、 $R^1=C_{17}H_{33}$ 、 $R^3=CH_3$)を得た。

なお、比較品I'-4、I'-5は試薬、I'-9は市販品を入手して用いた。

I'-4について

末端がOHとなる比較構造のI'-4 (C18:1-2EO-OH、 $R^1=C_{17}H_{33}$ 、 $R^3=H$)について、製造例1と同様の方法で水酸基価を測定した結果、152.4 mg KOH/gであった。

I'-5について

同様に、末端がOHとなる比較構造のI'-5 (C18:1-6EO-OH、 $R^1=C_{17}H_{33}$ 、 $R^3=H$)について、製造例1と同様の方法で水酸基価を測定した結果、103.1 mg KOH/gであった。

I'-9について

アルキレンオキシド構造を有さない比較構造であるI'-9 (C18:1-2EH、 $R^1=C_{17}H_{33}$ 、 $R^3=C_8H_{17}$)について、製造例1と同様の方法で水酸基価を測定した結果、0.1 mg KOH/gであった。

得られた比較化合物の動粘度（40℃）、表面張力、引火点、流動点の評価結果ならびに油持ち出し量および冷却性評価の結果を表2に示す。

[0068]

[表2]

[illegible]

[0069] 表1に示すように、本発明を適用した実施例1～10は、40℃動粘度が13.9 mm²/s以下と低く、かつ表面張力も33.9 mN/m以下と低いものであった。加えて、実施例1～10の引火点は250℃以上と高いものであった。特に、実施例1、2、5、6、7、8は動粘度が12 mm²/sと低いため動粘度評価、総合評価ともに「AA」であった。

一方で表2に示すように、R¹-COの炭素数が12と少ない比較例1、2では動粘度は「AA」、表面張力は「A」であったが引火点が200℃前後で「B」であり、R¹-COの炭素数がC24:0と多い比較例3では引火点は「AA」だが40℃動粘度および表面張力が「B」であった。R³の炭素数が0、すなわち末端がOH基である比較例4、5では、実施例よりも分子量が少ないにもかかわらず、40℃動粘度は22.7および36.7 mm²/sと高いため「B」であり、さらに表面張力も34.3、34.4 mN/mと高いため「B」であった。加えて、引火点も250℃未満で「B」であり、実施化合物よりいずれの性能も劣っていた。水酸基価が3.6 mg KOH/g以上である比較例6は、実施例8と同じ構造であるにもかかわらず、引火点が低下し、「B」であった。R³の炭素数が12以上である比較例8では、表面張力および引火点は「A」であるが、40℃動粘度が「B」であった。AO構造を含まない比較例9では、動粘度および表面張力は「A」であるが、引火点が「B」であった。AOの付加モル数が7と大きい比較例10、11では、引火点は「AA」であるものの、動粘度および表面張力は「B」であった。

また、動粘度が低い実施例1～10の油持ち出し量は最大でも4.7 mg/cm²であり、動粘度が高い比較例4、5、8、10、11よりも油持ち出し量が6～34%以上減少した。金属表面の冷却性も、比較例4、5、8、10、11に比べ、いずれの実施例でも向上した。なお、油持ち出し量および冷却性に優れる比較例1、2、3、6、7、9は引火点が低く、引火危険性が十分に回避できないため、実用上では不十分である。

これらの結果から、本発明に係る金属加工用不水溶性切削油基油または研削

油基油は、高い引火点を維持したまま、低い動粘度と低い表面張力を満足することができ、金属表面および加工点の冷却性と引火危険性の低減が可能となることが判明した。

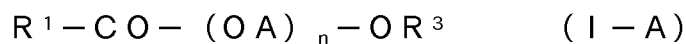
産業上の利用可能性

[0070] 本発明の金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油は、低動粘度、高引火点、および低表面張力を有することから、金属の切削・研削加工において好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（Ⅰ－Ａ）で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含有する金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油であって、前記脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの水酸基価が2.0mg KOH/g以下である金属加工用不水溶性切削油基油または研削油基油。

[化1]



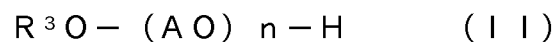
（式（Ⅰ－Ａ）中、 R^1 は炭素数15～21の直鎖もしくは分岐鎖の飽和または不飽和の一価の炭化水素基であり、 R^3 は炭素数1～8の直鎖、分岐または環状の一価の炭化水素基である。また、 A は炭素数2～4のアルキレン基であり、 OA はアルキレンオキシドを表し、 n はアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、1～6である。）

[請求項2] 前記式（Ⅰ－Ａ）で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが、式（Ⅰ）で表される化合物（Ａ）と式（ⅠⅠ）で表される化合物（Ｂ）とを反応させて得られる請求項1に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[化2]



[化3]



（ただし、式（Ⅰ）中、 R^2 は炭素数1～18の一価の炭化水素基であり、他の記号は前記に同じ。）

[請求項3] R^1 が炭素数17の一価の炭化水素基である、請求項1または2に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[請求項4] 式（Ⅰ－Ａ）または式（Ⅰ）における化合物の脂肪酸部（ R^1CO 部）に対応する脂肪酸が、オレイン酸、パーム由来C18混合脂肪酸、大豆由来C18混合脂肪酸、ナタネ由来C18混合脂肪酸、米糠由

来C 1 8 混合脂肪酸および牛脂由来C 1 8 混合脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種以上である請求項1または2記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[請求項5] 式(1)における R^2 がメチル基である請求項2に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[請求項6] 式(1-A)又は(1-1)における R^3 がメチル基、イソブチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基および2-エチルヘキシル基からなる群より選択される少なくとも1種以上である請求項1～5のいずれか一項に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[請求項7] 40℃における動粘度が、7～14 mm²/sである請求項1～6のいずれか一項に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油。

[請求項8] 表面張力が、34 mN/m以下である請求項1～7のいずれか一項に記載の金属加工用切削油基油または研削油基油

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の式(1-A)で表される脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含有する組成物を用いて、金属を切削または研削する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M105/34(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n, C10N20/02(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N30/06(2006.01)n, C10N40/22(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M105/34, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/00, C10N30/06, C10N40/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-117683 A (Lion Corp.), 14 May 1993 (14.05.1993), claims; paragraph [0008]; example 1 (Family: none)	1-9
A	JP 10-72589 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 17 March 1998 (17.03.1998), claims (Family: none)	1-9
A	WO 1999/064386 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 December 1999 (16.12.1999), claims & CN 1272836 A & EP 1020422 A1 & JP 4285786 B2 & US 6278007 B1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 October, 2011 (06.10.11)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2011 (25.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065873

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-79697 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 April 1991 (04.04.1991), claims (Family: none)	1-9
A	JP 8-302381 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 19 November 1996 (19.11.1996), claims (Family: none)	1-9
P,A	JP 2011-132470 A (Lion Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims; example 7 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10M105/34 (2006.01)i, C10N20/00 (2006.01)n, C10N20/02 (2006.01)n, C10N30/00 (2006.01)n,
C10N30/06 (2006.01)n, C10N40/22 (2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10M105/34, C10N20/00, C10N20/02, C10N30/00, C10N30/06, C10N40/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-117683 A (ライオン株式会社) 1993.05.14, 特許請求の範囲、段落[0008]、実施例 1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-72589 A (三菱アルミニウム株式会社) 1998.03.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

江間 正起

4 V

4 0 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 1999/064386 A1 (株式会社日本触媒) 1999. 12. 16, 請求の範囲 & CN 1272836 A & EP 1020422 A1 & JP 4285786 B2 & US 6278007 B1	1-9
A	JP 3-79697 A (旭硝子株式会社) 1991. 04. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-302381 A (日本石油株式会社) 1996. 11. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2011-132470 A (ライオン株式会社) 2011. 07. 07, 特許請求の範囲、実施例 7 (ファミリーなし)	1-9