

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-502121

(P2012-502121A)

(43) 公表日 平成24年1月26日(2012.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 129/16 (2006.01)	C 1 O M 129/16	4 H 1 0 4
C 1 O M 173/00 (2006.01)	C 1 O M 173/00	
C 1 O N 20/00 (2006.01)	C 1 O N 20:00 Z	
C 1 O N 30/00 (2006.01)	C 1 O N 30:00 A	
C 1 O N 30/06 (2006.01)	C 1 O N 30:06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-525451 (P2011-525451)	(71) 出願人	505066718 コグニス・アイピー・マネージメント・ゲ ゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル ・ハフツング Cognis IP Managemen t GmbH ドイツ連邦共和国, 40589デュッセル ドルフ, ヘンケルストラーセ, 67
(86) (22) 出願日	平成21年8月27日 (2009.8.27)	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(85) 翻訳文提出日	平成23年5月9日 (2011.5.9)	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/006228	(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(87) 国際公開番号	W02010/025874		
(87) 国際公開日	平成22年3月11日 (2010.3.11)		
(31) 優先権主張番号	EP08015630		
(32) 優先日	平成20年9月5日 (2008.9.5)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属加工液用の乳化剤

(57) 【要約】

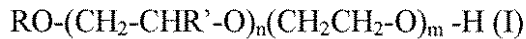
一般式 (I) : $RO - (CH_2 - CHR' - O)_n (CH_2 CH_2 - O)_m - H(I)$
 [式中、R は 12 ~ 22 個の C 原子を含有する飽和および / または不飽和のアルキル部分
 を表し、R' はメチル - 、エチル - またはプロピル - 基であり、m は 1 ~ 12、好ましく
 は 4 ~ 10 の数を表し、n は 1 ~ 10、好ましくは 2 ~ 8 の数表す] で表されることを特
 徴とし、R 部分を形成する脂肪アルコールが 15 ~ 75 g I₂ / 100 g のヨウ素価を有
 することを特徴とするアルコキシ化脂肪アルコールの、少なくとも水および水と混ざり合
 わない 1 つの油性成分、ならびに任意にさらなる成分を含有する金属加工液中の乳化剤と
 しての使用に関する適用。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) :

【化 1】



【式中、R は 12 ~ 22 個の C 原子を含有する飽和および / または不飽和のアルキル部分
を表し、R' はメチル -、エチル - またはプロピル - 基であり、m は 1 ~ 12、好ましく
は 4 ~ 10 の数を表し、n は 1 ~ 10、好ましくは 2 ~ 8 の数を表す】 10

で表されることを特徴とし、R 部分を形成する脂肪アルコールが 15 ~ 75 g I₂ / 100 g のヨウ素価を有することを特徴とする、アルコキシ化脂肪アルコールの、少なくとも水および水と混ざり合わない 1 つの油性成分ならびに任意にさらなる成分を含有する金属加工液中での、乳化剤としての使用。

【請求項 2】

R はオレイル部分を表し、R' はメチル基を表す、式 (I) で表される成分を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】 20

一方の化合物は基 R として不飽和部分を含有し、もう一方の化合物は R として飽和部分を含有する、式 (I) で表される少なくとも 2 つの異なる化合物の混合物を使用することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の使用。

【請求項 4】

一方の化合物は基 R としてオレイル部分を含有し、もう一方の化合物は基 R としてセチル部分を含有する、式 (I) の少なくとも 2 つの異なる化合物の混合物を使用することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の使用。

【請求項 5】

式 (I) で表される乳化剤が、0.1 ~ 25 重量%、好ましくは 1 ~ 20 重量%、最も好ましくは 1.5 ~ 10 重量% の量で、金属加工液中に存在することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の使用。 30

【請求項 6】

ヨウ素価が 20 ~ 55 g I₂ / 100 g の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の使用。

【請求項 7】

金属加工液がエマルション、好ましくは水中油型のエマルションであることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の使用。

【請求項 8】

式 (I) において、エチレンオキシド部分とプロピレンオキシド部分がランダムに分布していることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の使用。 40

【請求項 9】

式 (I) において、アルコキシドをブロック状に添加し、脂肪アルコール基に隣接するプロピレンオキシド、次いでエチレンオキシドブロックが続くことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の使用。

【請求項 10】

式 (I) において、添え字 n は 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3 の値を表すことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の使用。

【請求項 11】

ジカルボン酸のジエステルの共使用を除くことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の使用。 50

【請求項 1 2】

式 (I) の乳化剤の量が少なくとも 2 重量 % であり、最大 3 0 重量 % であり、好ましくは 3 ~ 2 5 重量 % であることを特徴とする、少なくとも 1 つの式 (I) の乳化剤、少なくとも 1 つの追加の乳化剤、さび止め剤系、油性成分および任意に他の成分を含有するエマルジョン濃縮物。

【請求項 1 3】

請求項 1 で示される式 (I) で表される少なくとも 1 つの化合物を乳化剤として 0 . 1 ~ 2 0 . 0 重量 % の量で含有することを特徴とする、少なくとも水相、水と混和できない油相、少なくとも 1 つの乳化剤、ならびにさび止め剤、金不活性化剤、消泡剤、および / または殺生物剤の群から選択される追加の成分を含む金属加工液。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、金属加工液において有用な乳化剤、ならびにこれらの乳化剤を含有する金属加工液に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

石油化学または天然油のいずれかに基づく金属加工液は技術的に既知であり、圧延、スタンピング、延伸、ピクリング、切断および押し出しを含む様々な方法のために、業界で使用されている。様々な油の水性製剤が、潤滑性を与え、ローラーを冷却するために、鋼鉄の冷間圧延における圧延油として広く用いられている。さらに、加工対象物 / 動作要素の効果的な潤滑と効果的な冷却を与えるために、金属加工液が合致せねばならない他の基準が存在する。例えば、圧延油は金属の表面に連続的なコーティングを与えることができない。さらに、このコーティングまたはフィルムは、最小限の厚みを有さねばならないし、ロールのかみ込みで生じる高圧で維持されるように、金属に実質的に十分でなければならない。これらの潤滑性検討事項に加えて、圧延油が圧延ストリップにある程度のさび止めを与え、焼鈍作業中にきれいに燃え尽きるならば、特に有利である。残留の圧延油はきれいに揮発せねばならず、少しの炭素質析出または表面変色も残してはならない。加工される金属の種類と異なる操作条件および用いられる適用方法を考慮して、特性の最適バランスを得べく多数の金属加工液が開発されてきた。これらの種類の大部分には、異なる脂肪および油の使用または脂肪または油の一部を石油製品、例えば鉱物油または合成潤滑油、例えば、合成炭化水素またはエステルで置き換えることが含まれている。

20

30

【0 0 0 3】

乳化剤系も、幅広く様々であり、添加剤がこれらの油剤の特性を高めるために用いられている。あいにく、エマルジョンはかなり不安定な流体である。例えば、エマルジョンはしばしば合一の傾向を示し、平均粒径の増大、粒度分布の変化および最終的に油および / または水分離をもたらす。様々で厳しい処理条件下で操作した場合、この不安定性はさらにより強くなる。この点において、エマルジョン中の構成水質 / 組成物、温度、pH、不定の油および金属微粒子のような不定要素が重要かつ決定的であると考えられる。上記を考慮すると、これらの不定要素の値は、当業者に既知の幅広い範囲にわたり変化できることが挙げられる。例えば、構成水に対し 0 ° d H (脱塩水) ~ 4 0 ° d H の水の硬度値が認められる。エマルジョンの調製後、操作中に、乳化安定性、膜形成特性および分散能といった関連特性の低下または損失の原因となる、水の蒸発または金属微粒子およびイオンの流入によってイオン強度および / または水の硬度を著しく変化 / 増加させてよいことも知られている。このようなエマルジョンの不安定性は、極めて望ましくない。金属加工エマルジョンの使用は、時間が経っても変化しない特性 / 性能を有する安定なエマルジョンを強く望む。したがって、研究開発分野において、これらエマルジョンの生産者は乳化安定性、特に実際の様々な操作条件下での安定性の最大化を得ようと努力する。

40

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】英国特許第1462357号明細書

【特許文献2】国際公開第2008/089857号パンフレット

【特許文献3】国際公開第2008/071582号パンフレット

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】「Table 1」、第15頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

しかしながら、水中油型エマルションまたはさらに多重エマルションである金属加工液の安定性課題が、1つ以上のアルコキシ化脂肪アルコールを乳化剤として用いることにより解決できることがわかった。驚くべきことに、この種類のエマルションは、様々で厳しい処理条件下で高い乳化安定性を示すだけでなく、良好な泡立ち性および良好な潤滑性を示す。また、前記種類の乳化剤は、濃度変化に対し高い応答性を示す。作成者は、乳化剤含量を変えることにより要望通りにエマルションの油滴の径に直接影響を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

20

【図1】市販の5EO製品と比較した、乳化剤AおよびBについての泡立ち挙動を示す図である。

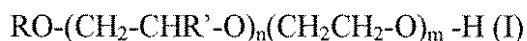
【図2】製剤Cと比較した、製剤AおよびBについての泡立ち挙動を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の第一の態様は、一般式(I)：

【化1】



30

[式中、Rは12～22個のC原子を含有する飽和および/または不飽和のアルキル部分を表し、R'はメチル-、エチル-またはプロピル-基であり、mは1～12、好ましくは4～10の数を表し、nは1～10、好ましくは2～8の数を表す]

で表されることを特徴とするアルコキシ化脂肪アルコールの、少なくとも水および水と混ざり合わない1つの油性成分ならびに任意にさらなる成分を含有する金属加工液中での乳化剤としての使用に関する。式(I)のR部分は、15～75g I₂/100gのヨウ素価を示す。

【0009】

40

式(I)で表される化合物は既知である。脂肪アルコール部分に不飽和のアルキル部分を有するのが好ましく、そのためモノ-、ジ-、トリ-またはオリゴ不飽和アルキル基が全て適している。アルキル部分「R」は、分枝または直鎖であってもよい。式(I)で表される化合物の調製に使用する好適な脂肪アルコールは、12～22、好ましくは14～20個のC原子を有するモノ不飽和脂肪アルコールから選択される。直鎖アルコールが分枝アルコールよりも好適である。

【0010】

これに関して、好適な不飽和脂肪アルコールは、10-ウンデセン-1-オール、(Z)-9-オクタデセン-1-オール(一般名：オレイルアルコール)、(E)-9-オクタデセン-1-オール(一般名：エライジルアルコール)、(Z,Z)-9,12-オク

50

タデカジエン - 1 - オール (一般名: リノレイルアルコール)、(Z, Z, Z) - 9, 12, 15 - オクタデカトリエン - 1 - オール (一般名: リノレニルアルコール)、(Z) - 13 - ドコセン - 1 - オール (一般名: エルシルアルコール)、および (E) - 13 - ドコセン - 1 - オール (一般名: ブラシジルアルコール) である。最も好ましくは、オレイルアルコールである。

【0011】

これに関して、好適な飽和脂肪アルコールは、ヘキサノール - 1、ヘプタノール - 1、オクタノール - 1、ノナノール - 1、デカノール - 1、ウンデカノール - 1、ドデカノール - 1、トリデカノール - 1、テトラデカノール - 1、ペンタデカノール - 1、ヘキサペンタノール - 1、ヘプタデカノール - 1、オクタデカノール - 1、ノナデカノール - 1、エイコサノール - 1、ヘンエイコサノール - 1 および ベヘニルアルコール - 1 である。この飽和、分枝アルコールの他に、ゲルベ型アルコールなどもまた適している。最も好ましくは、セチルアルコール (= ヘキサデカン - 1 - オール) である。

10

【0012】

式 (I) のアルコール部分「R」について言えば、ヨウ素価もまた関連する。ヨウ素価 (例えば DGF 法、C - V 17 a に従って測定) の好ましい範囲は、15 ~ 75、好ましくは 20 ~ 75、より好ましくは 20 ~ 55、最も好ましくは、25 ~ 50 g I₂ / 100 g である。この値は、常に、式 (I) で表されるアルコキシレートの調製に使用する脂肪アルコールの全体構造に関連する。

【0013】

式 (I) で表される成分は混合アルコキシレートすなわちプロピレンオキシド、ブチレンオキシドまたはペンチレンオキシドと共に、少なくともエチレンオキシド部分を含有し、最も好ましいアルコキシドは、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドである。添え字 m および n は、数字であり、統計的に分布する製造の種類によるアルコキシド量としての整数または割合数であってよい。しかしながら、本発明の教示は、アルコキシドの狭い範囲を有するアルコキシドも含む。

20

【0014】

式 (I) で表されるアルコキシ化成分は、当業者に既知の一般的方法で調製される。脂肪アルコールをアルカリ系触媒の存在下、約 120 ~ 220 の温度、約 100 ~ 500 kPa の圧力で、アルコキシドと反応させて、アルコキシ化された最終生成物を生成させる。

30

【0015】

エチレンオキシドの量が他のアルコキシドの量と等しいか、またはより多い、式 (I) で表される成分を用いるのが特に好ましいため、すなわち、添え字については、m n の関係が正しい。m の好ましい値は、4 ~ 10、特に 4 ~ 8 の範囲であり、n の好ましい値は、1 ~ 8、特に 1 ~ 5、最も好ましくは 1 ~ 3 の範囲である。しかしながら、n が 4 ~ 6 を表す化合物も好ましい。また、m が 4 ~ 10 であり、n が 1 ~ 8 または 1 ~ 5 または 1 ~ 3 である、式 (I) で表される化合物も好ましい選択である。

【0016】

式 (I) で表される化合物において、エチレンオキシドと他のアルコキシドの順序は重要ではなく、ランダム (異なるアルコキシドの混合順序) であるか、ブロック状であり得る。

40

【0017】

しかしながら、式 (I) で表される化合物が 2 つのブロックを含有し、好ましくはアルキル部分に隣接する最初の 1 つがアルコキシド、好ましくはプロピレンオキシド、を含有し、そして最後のブロックがエチレンオキシドを含有する態様が好ましい。このような化合物は、一般式 $RO - (CH_2CR' - O)_m (CH_2 - CH_2 - O)_n - H$ 、または、より簡単に $RO - (PO)_m - (EO)_n H$ として記述できる。

【0018】

しかしながら、上記の一般式 (I) は、少しもアルコキシド部分の特定の順序を限定す

50

るものとして理解されない。したがって、この式は、 $RO - (EO)_n - (PO)_n H$ のようにブロック状にアルコキシ化された生成物も、ランダムに分布した同属体も含む。

【0019】

通常、式(I)で表されるこれらの化合物は、R'がメチル基を示すものが好ましく、すなわちこれらの化合物は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの両方を共に含有する。

【0020】

本発明のさらなる好ましい態様は、式(I)で表される成分の混合の使用に関し、Rは一方の化合物において飽和部分を表し、他方の化合物において不飽和部分を表す。式(I)で表される飽和および不飽和の化合物の混合は、広い重量比範囲で変化してよく、例えば、飽和化合物は1~99重量%の量で存在し、不飽和化合物は99~1重量%の量で存在する。しかし、飽和および不飽和の化合物のこれらの組み合わせを用いる場合、式(I)で表される飽和化合物の量は、式(I)で表される不飽和化合物の量よりも多くあり得る。例えば、本発明の好ましい態様において、不飽和化合物の量は51~99重量%の範囲であり、飽和化合物の量は1~49重量%である。

10

【0021】

しかしながら、最も好ましい本発明の混合は、オレイル-(C18')およびセチル-(C14)に基づく式(I)で表される化合物を共に含有する。これらの化合物は両方、99:1~1:99の重量比、特に4:1~1:4の比、特に9:1~3:1の重量比で共に存在してよい。さらに、オレイル-に基づく化合物を過剰に有するのが特に有利である。

20

【0022】

アルコキシ化脂肪アルコールの金属加工液用の乳化剤としての使用は、本来それ自体は新しくない。英国特許第1462357号は、乳化する目的で、脂肪アルコールアルコキシレートとジカルボン酸のジエステルと共に組み合わせることを開示する。しかしながら、英国特許第1462357号は飽和アルキル部分を有するエトキシ化脂肪アルコールのみを実施例に開示する。一方、本発明は、少なくとも2つの異なる種類のアルコキシレートを分子内に有するアルコキシ化脂肪アルコールを選択する。本発明の請求項に記載された方法の使用において、このようなジカルボン酸エステルのジエステルの使用を避けることはさらに好ましい。国際公開第2008/089857号から、アルミニウム合金マグネシウムの湿式加工用冷却潤滑油が知られる。特に脂肪アルコールを含有し、プロポキシ化およびエトキシ化され、この目的のために選択されたさび止め剤と組み合わせた水混和性のエマルションの使用が開示されている。「Table 1」の第15頁に、C12-C14アルコールの混合に基づき、エトキシ化、プロポキシ化された(3EO+6PO)の特定の脂肪アルコールが開示されている。これらの化合物は、本教示の意味においては好ましくなく、したがって、保護から除外し得る。エトキシ化オレイルアルコールの特定の混合と国際公開第2008/089857号の「Table 1」の第15頁に示されるプロポキシ化オレイル/セチルアルコールに関しても同じである。国際公開第2008/071582号から、ヨウ素価1gI₂/100g以下のプロポキシ化およびエトキシ化獣脂脂肪アルコールが乳化剤として使用できることは既知である。

30

40

【0023】

本発明のエマルションの油成分に関しては、該成分は鉱物油、合成潤滑油、天然トリグリセリドおよび全ての記載した基剤流体の混合からなる群から選択され得ると示す。鉱物油は、石油の掘削、次いで分画、そして精製によって得られる。本発明の金属加工液に有利な他の既知の油成分は、エステル、ポリ-アルファ-オレフィン、ポリグリコール等であり、全て疎水性の性質を有しており、そのため本発明の金属加工液の調製に適当である。さらに、特にエステルは、(a)植物性および動物性脂肪のような天然エステルおよびグリセロールと脂肪酸のトリグリセリドである油、および(b)多価アルコール(ポリオール)と天然および合成由来の脂肪酸の合成エステルからなる群から選択してよい。合成エステルの例は、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコ

50

ールなどのような脂肪酸およびポリオールである。

【0024】

本発明の金属加工液としては、好ましくは水中油型エマルションであり、その最終使用において、濃縮含量は通常高くても20重量%、好ましくは15重量%未満および最も好ましくは10重量%未満である。しかしながら、濃縮されたエマルションに対し、油含量は60重量%、例えば50重量%であってさえよい。

【0025】

通常、これら式(I)で表される化合物は、式中のR'がメチル基を表し、すなわちこれらの化合物は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの両方を共に含むのが好ましい。

【0026】

本発明の乳化剤は、最終の金属加工液中に、好ましくは0.1~25重量%の量、より好ましくは1~15重量%の量、最も好ましくは1.5~10重量%の量で存在する。

【0027】

本発明の金属加工液は、好ましくは水中油型(o/w)エマルションであり、より詳細には0.1μmより大きい平均粒径を有する(o/w)マクロエマルションである。好ましい範囲は、0.1~100μmであり、最も好ましくは0.1~45μmである。

【0028】

さらに、金属加工液は、硫黄添加剤、例えば硫化油または脂肪、耐磨耗剤および/またはさび止め剤、消泡剤、殺生物剤および金不活性化剤と同様に極圧添加剤、および/または可溶化剤のようなあらゆる種類の汎用添加剤を含んでよい。したがって、本発明の好ましい態様は、少なくとも水および水と混ざり合わない1つの油性成分、ならびに硫黄添加剤、耐磨耗剤および/または極圧添加剤、さび止め剤、消泡剤、殺生物剤、金不活性化剤および/または可溶化剤の群から選択される任意にさらなる成分を含有する金属加工液中の乳化剤としての、一般式(I)により特徴付けられるアルコキシ化脂肪アルコールの使用に関する。

【0029】

さび止め剤は、本発明の金属加工液において非常に好ましい添加剤である。さび止め剤は、通常、限定するわけではないが、脂肪酸、脂肪酸アミンおよびアルキルアミン、ならびにアルカノールアミドの混合を含有する系から選択される。

【0030】

通常、金不活性化剤は、アゾール群から選択され得る。実例としてのアゾール型さび止め剤は、ベンゾトリアゾール、トルトリアゾール、メルカプト-ベンゾトリアゾールのナトリウム塩、ナフトトリアゾール、メチレンビス-ベンゾトリアゾール、ドデシルトリアゾールおよびブチルベンゾトリアゾール、好ましくはトルトリアゾールである。

【0031】

本発明の乳化剤に加えて、異なる構造のさらなる乳化剤が金属加工液において好ましい成分である。他の乳化剤がより親水性である場合、通常、1つの乳化剤は本質的に疎水性である。共乳化剤は、例えば、エトキシ化脂肪アルコール、アルコキシ化脂肪酸またはフェノール型乳化剤から選択される。5つまでの異なる乳化剤が金属加工液中に存在できる。

【0032】

本発明の乳化剤は、好ましくはさび止め剤および共乳化剤のような他の添加剤、油および水と共に好ましくは併用または混合され、それ自体が次いで既製の金属加工液を作るために用いられる濃縮物を形成する。

【0033】

したがって、本発明のさらなる態様は、少なくとも1つの式(I)の乳化剤、1つの共乳化剤、さび止め剤、油性成分および任意に他の成分を含有し、式(I)の乳化剤の量が少なくとも2重量%、より好ましくは少なくとも5重量%、最大で30重量%、好ましくは最大で25重量%であることを特徴とするエマルション濃縮物に関する。

10

20

30

40

50

【0034】

エマルション濃縮物は、商品化された水混和性金属加工液について一般的な形である。これらの濃縮物は、通常、少なくとも2つの異なる乳化剤、さび止め剤系および基剤油（鉱物油、エステル油、ポリグリコールなど）、ならびに消泡剤、殺生物剤、可溶化剤および極圧添加剤および/または耐磨耗添加剤（いわゆるEP/AW添加剤）のような任意に追加の成分を含んでなる乳化剤系を含有する。このような濃縮物中で、全ての成分の合計が100重量%となる条件で、乳化剤量は5～30重量%の範囲であり、基剤油は好ましくは50～75重量%の量で存在し、さび止め剤は5～15重量%の量で存在し、殺生物剤は0.01～1重量%の量で使用され、可溶化剤は好ましくは1～5重量%の量で存在し、EP/AW添加剤は2～10重量%の量で使用される。水も、5～25重量%といったより少量で存在しうるが、任意の成分にすぎない。

10

【0035】

本発明のエマルションは、2つの異なる方法：直接的に、（それらの最終使用における）エマルションを、本発明のアルコキシ化脂肪アルコールを含有する乳化性油の水中での乳化作用によって調整する方法。間接的に、まず第1に濃縮エマルションを作り（または前記濃縮物を用い）、第2にこの濃縮エマルションを水で簡単に希釈することによって2段階でエマルションを調製する方法で得ることができる。濃縮エマルションは、約60重量%の油を水にアルコキシ化脂肪アルコール乳化剤で安定化した、水中油型エマルションである。最終エマルションは、濃縮エマルションを水で簡単に希釈することにより調製できる。

20

【0036】

本発明のさらなる側面は、金属加工工程における金属加工液の使用に向けられる。通常の金属加工工程は、金属除去を伴うあるいは伴わない金属の弾性変形、塑性変形または冷間加工を含む。これらの操作のいくつかにおいては、金属片は鋼鉄およびアルミニウムの圧延および延伸のように変形されるのみであり、一方その他においては、切断、研磨、ブローチ削り、金属の機械加工および穴開けのように、金属は変形されるよりもむしろ除去され変形される。製造される金属加工装置および金属加工品が作り出される金属材料は、鋼鉄、成形鉄、および鉄合金、ならびにアルミニウム合金であり、他の鉄を含まない合金はチタン、マグネシウム、銅、錫および真ちゅうのような成分を含む。

30

【0037】

本出願の最後の態様は、少なくとも水相、水と混和できない油相、乳化剤、ならびに乳化剤、共乳化剤、さび止め剤、金不活性化剤、消泡剤、殺生物剤、EP-および/またはAW-添加剤、可溶化剤の群から選択される追加の成分を含有し、流体が、請求項1で示される式(I)で表される少なくとも1つの化合物を乳化剤として0.1～20.0重量%の量で含有することを特徴とする金属加工液に関する。

【実施例】

【0038】

2つの新規な乳化剤を一般的なアルコキシ化法を用いて合成し、5部のエチレンオキシドを有する市販の非イオン性乳化剤と比較して、異なる適用試験を行った。

【0039】

〔1. 乳化剤Aの合成〕

333gのオレイル/セチルアルコールを、1.4gのKOH溶液と混合し、真空下で乾燥させた。次いで、まず初めに、221gのプロピレンオキシド(PO)を、170～180および最大5バールの圧力で添加した。プロポキシ化反応を行った後、146gのエチレンオキシド(EO)を同一条件下で添加した。オキシドの良好な取り込みの後、反応をさらに60分間続けた。次いで、反応混合物を冷却し、中和し、Tonsil（登録商標）とCelatom（登録商標）を通してろ過し、淡黄色液体生成物を得た。この物質の性質を明らかにすべく、次の物理的データを測定した。

40

【0040】

【表 1】

15℃での密度	0.9520 / cm ³
40℃での粘度	24.8 mm ² / s
100℃での粘度	6.0 mm ² / s
VI	172
曇り点	4℃
流動点	3℃
ブチルジグリコール 中の濁り点	62℃
HLB値	10.5

10

全ての測定をDIN法に従って行った。

【0041】

〔2. 乳化剤Bの合成〕

244gのオレイルノセチルアルコールを、1.4gのKOH溶液と混合し、真空下で乾燥させた。次いで、まず初めに214gのプロピレンオキシドを、170～180 および最大5バールの圧力で添加した。プロポキシ化反応を行った後、243gのエチレンオキシドを同一条件下で添加した。オキシドの良好な取り込みの後、反応をさらに60分間続けた。次いで、反応混合物を冷却し、中和し、Tonsil（登録商標）とCelatom（登録商標）を通してろ過し、淡黄色液体生成物を得た。この物質の性質を明らかにすべく、乳化剤Aと同じデータを測定した。

20

【0042】

【表 2】

15℃での密度	0.978 g / cm ³
40℃での粘度	40.6 mm ² / s
100℃での粘度	8.4 mm ² / s
VI	188
曇り点	8℃
流動点	0℃
ブチルジグリコール 中の濁り点	68℃
HLB値	14.0

30

【0043】

〔3. 泡立ち性の比較〕

乳化剤A、乳化剤Bおよび5EOを有する市販の非イオン性乳化剤を、泡立ちの観点から比較した。3成分を評価するため、Sita Foam Tester（登録商標）R-2000を用いて以下に記載する試験をおこなった。

40

- ・ 1%水溶液の調製
- ・ 溶液300mlをビーカーに入れる
- ・ 次の設定値を用いて攪拌条件下で試験を行った

試料量：	300ml	
温度：	20	許容誤差：+ / - 0.5
攪拌速度：	1100分 ⁻¹	
攪拌時間：	10秒	サイクル： 3
測定区間：	10秒	
泡分解時間：	20分 / 0ml泡の高さ	

50

洗浄： 短縮

- ・それぞれの区間および、20分経過した減衰について泡の高さを記録した。
- ・平均値を図（時間に対する泡の高さ）に示した。

【0044】

市販の5EO製品と比較した、乳化剤AおよびBについての泡の増大および減少を図1に示す。新規乳化剤AおよびBのより高いHLB値にも関わらず、新規な乳化剤の両方がより高い泡立ち傾向を有する市販の5EO乳化剤よりもずっと少ない泡を生じたことが明らかにわかる。

【0045】

〔4.潤滑性〕

10

既に試験した3つの乳化剤全てを、基剤流体、さび止めパッケージおよび乳化剤パッケージを含有する基本骨格製剤中に用いた。以下の製剤を、乳化剤AおよびBの評価に用いた。

【0046】

【表3】

含有量 (w/w)	製剤A	製剤B	製剤C
50.00%	エステル	エステル	エステル
5.80%	モノエタノール アミン	モノエタノール アミン	モノエタノール アミン
2.20%	トリエタノール アミン	トリエタノール アミン	トリエタノール アミン
14.00%	トールオイル脂 肪酸	トールオイル脂 肪酸	トールオイル脂 肪酸
3.80%	脂肪酸C8	脂肪酸C8	脂肪酸C8
6.00%	アルカノールア ミド	アルカノールア ミド	アルカノールア ミド
10.60%	疎水性乳化剤	疎水性乳化剤	疎水性乳化剤
2.70%	ブチルジグリコ ール	ブチルジグリコ ール	ブチルジグリコ ール
4.90%	乳化剤A	乳化剤B	市販5EO製品

20

30

【0047】

3つの骨格製剤を、Reichert Rigを用いて潤滑性を評価した。測定した摩擦傷(Wear scars)を以下に記載する。

40

【0048】

【表4】

	製剤A	製剤B	製剤C
摩擦傷 (Wear Scar)	14.7	15.0	15.5

【0049】

新規な乳化剤は共に、他の市販の乳化剤に匹敵する性能を示した。

【0050】

50

〔 5 . 製剤の泡立ち性の比較 〕

潤滑性試験用に準備した 3 つの製剤全てを、純粋な乳化剤として同じ泡立ち性試験を行った。

【 0 0 5 1 〕

製剤 C と比較した、製剤 A および B についての泡の増大および減少を図 2 に示す。純粋な乳化剤の結果と結論は、使用した骨格製剤に明確に映し出され得る。

【 0 0 5 2 〕

〔 6 . 異なる基剤流体中のエマルション挙動 〕

異なる基剤流体についての多用途性を示すために、3 つの乳化剤全てを 4 流体：異なる化学構造の 2 つのエステル（トリメチロールプロパン - トリオレエート = T M P - トリオレエート；2 - エチルヘキシルオレエート = 2 - E H - オレエート）および 2 つの石油流体（ナフテン油；パラフィン系油）に特定の割合で混合した。

10

【 0 0 5 3 〕

次いで、これらの濃縮物を粒径測定のために水で 5 % に希釈した。油滴分布の平均値、メジアン値および最大値を測定した。3 つの値全ては、理想的に極めて等しくあるべきである。しかし、より大きい液滴が存在する場合、x 軸の対数目盛りのためにより高い逸脱が許容され得る。平均値は粒径に等しく、対数目盛りを認める場合、算術中間粒径を示す。全ての油滴の 5 0 % が測定されるまで、メジアン値は粒径を示す。最大値は、エマルション中に高い割合で存在する粒径を示す。

【 0 0 5 4 〕

4 つの基剤流体中の新規乳化剤のいずれもについての結果を以下の表 1 および 2 に示す。

20

【 0 0 5 5 〕

【表 5】

基剤油	乳化剤	乳化剤濃度	濃縮物外観	エマルション 外観	平均値 [μm]	メジアン値 [μm]	最大値 [μm]
TMP-トリ オレエート	A	10%	透明	○	13.69	6.21	4.87
		20%	透明	○	6.281	5.831	8.537
		25%	透明	○	15.29	10.16	23.82
2-EH-オ レエート	A	10%	わずかな濁り	分離	16.82	11.72	34.59
		20%	わずかな濁り	○	12.7	7.806	7.084
		25%	わずかな濁り	○	10.02	6.756	6.45
ナフテン油	A	10%	混濁	○	12.28	10.91	18
		20%	混濁	○	18.87	18.29	21.7
		25%	混濁	○	14.14	7.69	4.05
パラフィン系 油	A	10%	わずかな濁り	○	11.69	7.973	13.61
		20%	わずかな濁り	○	3.035	2.706	3.06
		25%	わずかな濁り	○	0.46	0.486	0.688

【表 1】

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

【表 6】

基剤油	乳化剤	乳化剤濃度	濃縮物外観	エマルション 外観	平均値 [μm]	メジアン値 [μm]	最大値 [μm]
TMP-トリ オレエート	B	20%	わずかな濁り	クリーミング	24.99	13.95	34.59
		10%	わずかな濁り	分離	20.11	14.73	41.68
		20%	わずかな濁り	○	13.76	9.806	34.59
2-EH-オ レエート	B	25%	わずかな濁り	○	4.235	1.384	0.117
		10%	わずかな濁り	○	12.33	7.733	12.4
		20%	透明	○	8.968	6.991	9.026
ナフテン油	B	25%	透明	○	0.131	0.088	0.088
		10%	わずかな濁り	○	12.33	7.733	12.4
		20%	透明	○	8.968	6.991	9.026
パラフィン系 油	B	10%	濁り	クリーミング	17.02	11.59	26.15
		20%	わずかな濁り	○	6.452	2.329	2.313
		25%	透明	○	0.123	0.122	0.117

【表 2】

【0057】

乳化剤 A は全ての種類の基剤流体に非常に適当であり、一方、乳化剤 B は、高濃度のモノ-エステルおよび概して石油化学の基剤油に関して、より効果的であることがわかる。

【0058】

10

20

30

40

50

比較例として、乳化剤 A および B について行った同じ測定を実験例 C について行った。表 3 に見られるように、液滴粒度は乳化剤 C の濃度にのみ弱い影響を受け、エマルション特性は、本発明によって調製したエマルションよりもより低い有利性であった。特に、乳化剤 C の濃度は、本発明の乳化剤 A および B と同じような様態を液滴粒度にもたらさなかった。

【 0 0 5 9 】

【表 7】

基剤油	乳化剤	乳化剤濃度	濃縮物外観	エマルション 外観	平均値 [μm]	メジアン値 [μm]	最大値 [μm]
TMP-トリ オレエート	C	5%	透明	○	4.91	3.005	2.539
		10%	わずかな濁り	クリーミング	3.379	2.263	2.107
		30%	混濁	分離	4.806	2.842	2.539

【表 3】

10

20

30

40

【 図 1 】

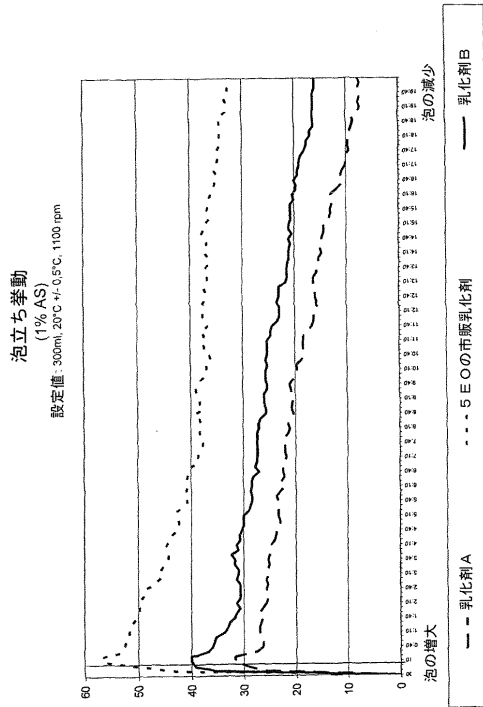


Figure 1

ASは「作用物質」=純化合物の含量を意味する。

【 図 2 】

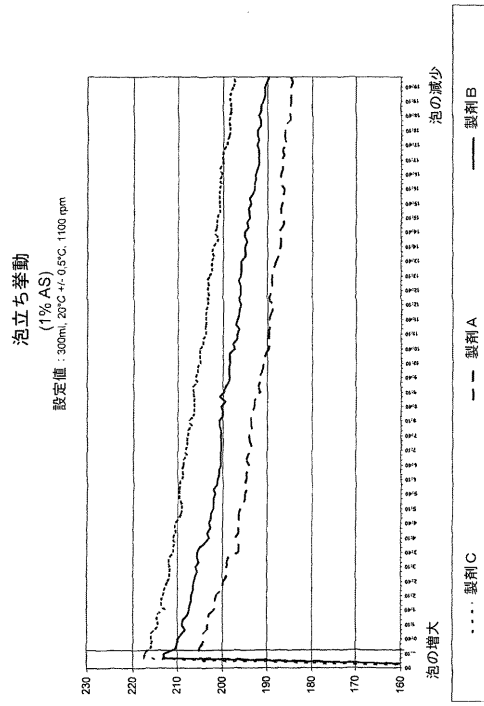


Figure 2

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/006228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C10M173/00 C10M173/02 B01F17/42 ADD. C10N40/20		
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) C10M B01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/089857 A (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; MOLZ THOMAS [DE]; BAUER FLORIAN [DE]; WUNDER) 31 July 2008 (2008-07-31) cited in the application claims 1,2,14,16-18 page 15; table 1 ----- -/-	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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 4 December 2009	Date of mailing of the international search report 14/01/2010	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Greß, Tobias	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/006228

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>COGNIS GMBH: "Introduction to Cognis Additives, Inerts, Solvents & Adjuvants for Agrochemicals - Products from A - Z"[Online] July 2007 (2007-07), XP002558818 Düsseldorf Retrieved from the Internet: URL: http://www.cognis.com/NR/rdonlyres/C313D620-45B5-4AEE-834A-8294C94623C9/0/AS_ProductCatalogue_A4_070801_reduced.pdf [retrieved on 2009-12-04] pages 10,11 pages 13,14</p>	1-13
A	<p>WO 2008/071582 A (BASF SE [DE]; STEINBRENNER ULRICH [DE]; SCHMIDT ASTRID [DE]; LITZEL TI) 19 June 2008 (2008-06-19) cited in the application claims 1-4,8-10,12,15 page 5; example 2</p>	1-13
A	<p>US 4 608 189 A (KOCH KARLHEINZ [DE] ET AL) 26 August 1986 (1986-08-26) abstract claim 1</p>	1-13
A	<p>EP 0 652 281 A (DOW CHEMICAL CO [US]) 10 May 1995 (1995-05-10) abstract claims 1,8,9,11</p>	1-13
A	<p>EP 1 956 065 A (KAO CORP [JP]) 13 August 2008 (2008-08-13) abstract page 1, paragraph 1 page 1; table 1</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/006228

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008089857	A	31-07-2008	DE 102007004325 A1	24-07-2008
WO 2008071582	A	19-06-2008	CA 2671752 A1	19-06-2008
			CN 101558033 A	14-10-2009
			EP 2125682 A1	02-12-2009
			KR 20090087493 A	17-08-2009
US 4608189	A	26-08-1986	DE 3232616 A1	08-03-1984
			EP 0104434 A2	04-04-1984
			JP 59059799 A	05-04-1984
EP 0652281	A	10-05-1995	BR 9404552 A	04-07-1995
			CA 2135148 A1	06-05-1995
			DE 69420357 D1	07-10-1999
			DE 69420357 T2	20-01-2000
EP 1956065	A	13-08-2008	AU 2006309718 A1	10-05-2007
			WO 2007052657 A1	10-05-2007
			KR 20080067332 A	18-07-2008
			US 2009124523 A1	14-05-2009

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 0 N 30/18	(2006.01)	C 1 0 N 30:18	
C 1 0 N 40/20	(2006.01)	C 1 0 N 40:20	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74) 代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(74) 代理人 100172605

弁理士 上田 郁子

(72) 発明者 マティアス・ホーフ

ドイツ 4 7 2 4 9 デュースブルク、プレグレンツァー・シュトラッセ 3 2 番

(72) 発明者 タンヤ・リュートケ

ドイツ 4 1 5 6 9 ロンメルスキルヒェン、フィカル - シューマッハーシュトラッセ 1 5 番

Fターム(参考) 4H104 AA01Z BB04C BB17C BB27C BB34A BB46C BE04C BE11C DA02A EA22C

LA03 LA09 LA11 PA21 QA03