

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/171065 A1

(51) 国際特許分類:

<i>C21D 1/60</i> (2006.01)	<i>C10M 129/40</i> (2006.01)
<i>C08K 5/06</i> (2006.01)	<i>C10M 133/08</i> (2006.01)
<i>C08K 5/09</i> (2006.01)	<i>C10M 145/36</i> (2006.01)
<i>C08K 5/17</i> (2006.01)	<i>C10M 173/02</i> (2006.01)
<i>C08L 71/02</i> (2006.01)	<i>C10N 20/00</i> (2006.01)
<i>C10M 107/34</i> (2006.01)	<i>C10N 20/04</i> (2006.01)
<i>C10M 129/16</i> (2006.01)	<i>C10N 30/00</i> (2006.01)
<i>C10M 129/32</i> (2006.01)	<i>C10N 40/20</i> (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013771

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 31 日(31.03.2017)

(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 2016-073504 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 市谷 克実(ICHITANI, Katsumi); 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸 2 4 番地 4 Chiba (JP). 本間 立樹(HOMMA, Rikki); 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸 2 4 番地 4 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号

虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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: WATER-SOLUBLE QUENCHING OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水溶性焼入れ油組成物

(57) Abstract: This water-soluble quenching oil composition is formed by blending, with water, at least one type selected from polyoxyalkylene glycol and a derivative thereof (A), and at least one type selected from alkylene glycol ether (B) and monocarboxylic acid (C), wherein the mass average molecular weight of the polyoxyalkylene glycol and derivative thereof (A) is 10,000-100,000, the alkylene glycol ether (B) has a boiling point of 200°C or greater and has a molecular weight per 1 mol of less than or equal to 1,000 g/mol.

(57) 要約: 水と共に、ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体 (A) から選ばれる少なくとも 1 種と、アルキレングリコールエーテル (B) 及びモノカルボン酸 (C) から選ばれる少なくとも 1 種とを配合してなり、ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体 (A) の質量平均分子量が 10,000 以上 100,000 以下であり、アルキレングリコールエーテル (B) は、沸点が 200°C 以上であり、かつ 1 モル当たりの分子量が 1,000 g/mol 以下である、水溶性焼入れ油組成物。



WO 2017/171065 A1

明 細 書

発明の名称：水溶性焼入れ油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、水溶性焼入れ油組成物に関する。

背景技術

[0002] 金属の焼入れにおいては、蒸気膜段階（高温域）ではできるだけ早く冷却し（短い特性秒数）、蒸気膜が崩壊した後の、J I S K 2 2 4 2 : 2 0 1 2 に規定される温度域において十分な冷却速度で冷やすことにより、焼割れや焼入れ変形等を防ぐことができる。かかる金属の焼入れ時に用いられる焼入れ油組成物として、水系及び油系のものが挙げられる。

冷却能が大きく、公害や火災の危険性が少ないという点では、水系焼入れ油を用いることが好ましい。しかしながら、水の沸点は100℃であるため、蒸気膜崩壊後に、100℃付近まで処理物が急激に冷却される。そのため、J I S K 2 2 4 2 : 2 0 1 2 : 付属書A（B法）として規定される350℃から150℃までの温度域の冷却速度が早くなり、処理体の割れ（焼割れ）が発生しやすいという欠点を有する。

水系焼入れ油の上記欠点を改善する取り組みがなされている。特許文献1では、無機塩を配合した水系冷却剤を用いることにより、特性秒数を短くすることを開示している。

また、特許文献2及び3には、水溶性焼入れ油に水溶性ポリマーを配合することが試みられている。特許文献2には、水溶性ポリマーとして、ポリオキシアルキレン誘導体とマレイン酸類との共重合体が開示される。特許文献3は、特定分子量のポリアルキレングリコールまたはその誘導体と、グリコールモノエーテルとの組み合わせを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-125680号公報

特許文献2：特開平4－180515号公報

特許文献3：特開平9－227932号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1の水系冷却剤は、特性秒数を短くすることができる一方で、上記J I S K 2242：2012：付属書A（B法）に規定される温度域での冷却速度が十分でなく、処理体の焼割れへの対応が未だ十分でない。特許文献2の水溶性焼入れ油の添加剤を含む組成物は、冷却速度は適度となるが、特性秒数が長いため、冷却むらを発生しやすく、処理体の焼入れ歪が大きくなる。特許文献3の水溶性焼入れ油は、特性秒数が短く、耐冷却むら特性に優れる一方で、高温の処理物との接触を繰り返すうちに、水溶性焼入れ油組成物の組成変化を生じやすい。そのため、初期の良好な焼割れ防止効果を長期間にわたって維持することが難しい。

[0005] 本発明の課題は、J I S K 2242：2012：付属書A（B法）に準拠して求められる冷却曲線から得られる特性秒数が十分に短く、かつ十分な冷却速度を有し、さらに劣化後の上記特性秒数及び冷却速度の変化が小さい水溶性焼入れ油組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は鋭意検討を行った結果、添加剤として、ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体と共に、特定のアルキレングリコールエーテル及びモノカルボン酸から選ばれる少なくとも1種を配合した組成物が上記課題を解決することを見出し、以下の発明を完成させた。

すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔3〕を提供する。

〔1〕水と共に、

ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）から選ばれる少なくとも1種と、

アルキレングリコールエーテル（B）及びモノカルボン酸（C）から選ばれる少なくとも1種

とを配合してなり、

ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（Ａ）の質量平均分子量が１０，０００以上１００，０００以下であり、

アルキレングリコールエーテル（Ｂ）は、沸点が２００℃以上であり、かつ１モル当たりの分子量が１，０００ｇ／ｍｏｌ以下である、水溶性焼入れ油組成物。

〔２〕上記〔１〕に記載の水溶性焼入れ油組成物の濃縮液。

〔３〕金属からなる部材を焼入れ後、上記〔１〕に記載の水溶性焼入れ油組成物を用いて冷却する焼入れ方法。

発明の効果

〔０００７〕 本発明によれば、特性秒数が十分に短く、かつ十分な冷却速度を有し、さらに劣化後の上記特性秒数及び冷却速度の変化が小さい、水溶性焼入れ油組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔０００８〕 以下に、本発明の実施形態について詳細に説明する。

〔水溶性焼入れ油組成物〕

本実施形態に係る水溶性焼入れ油組成物は、以下の成分（Ａ）から選ばれる少なくとも１種と、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）から選ばれる少なくとも１種とを配合してなる。

上記「成分（Ａ）から選ばれる少なくとも１種と、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）から選ばれる少なくとも１種とを配合してなる水溶性焼入れ油組成物」には、「新油時に、成分（Ａ）から選ばれる少なくとも１種と、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）から選ばれる少なくとも１種とを含有する組成物」も含まれるものとする。また、本発明の効果を損なわない範囲において、その他添加剤を含む水溶性焼入れ油組成物としてもよい。

本実施形態において「特性秒数」とは、ＪＩＳ Ｋ ２２４２：２０１２：付属書Ａ（Ｂ法）に準拠して測定される「特性秒数」を指すものとする。

本実施形態において「冷却速度」とは、ＪＩＳ Ｋ ２２４２：２０１２：

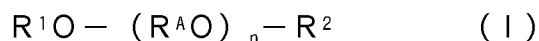
付属書 A（B 法）に準拠して測定される、350℃から150℃までの温度域における冷却時間から算出される冷却速度を指すものとする。

[0009] ＜ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）＞

本実施形態の水溶性焼入れ油組成物には、ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）から選ばれる少なくとも1種が配合され、ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）の質量平均分子量は10,000以上100,000以下であることを要する。

質量平均分子量が10,000未満であると、十分な冷却速度を有する水溶性焼入れ油組成物が得られにくいため好ましくない。質量平均分子量が100,000を超えると、組成物自体の粘度が上昇することによるハンドリング性の悪化、材料の汚染、及び部材による油の持去り等のため好ましくない。十分な冷却速度を確保するために、ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）の質量平均分子量は好ましくは12,000以上80,000以下、より好ましくは14,000以上50,000以下である。なお、この質量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値である。

[0010] ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）は、繰り返し単位としてオキシアルキレン単位を有し、質量平均分子量が10,000以上100,000以下の範囲にあればよく、特に限定されない。このようなポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）としては、例えば下記一般式（I）で表される化合物を好ましくは挙げることができる。



式中、 R^A は炭素数2～6のアルキレン基を示す。 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～11のアシル基、置換基を有していてもよい炭素数5～18の飽和若しくは不飽和の脂環式炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基を示す。 n は該化合物の重量平均分子量が10,000以上100,000以下の範囲となる数である。（ $R^A O$ ）単位が複数ある場合、すなわち $n \geq 2$ の場合には、各（ $R^A O$ ）単位は同一であっ

てもよく、異なってもよい。オキシアルキレン単位 ($R^A O$) が異なる場合は共重合体となるが、この場合ランダム及びブロック共重合体のいずれであってもよい。

ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体 (A) は、好ましくは水溶性である。

[0011] ポリオキシアルキレングリコールやその誘導体 (A) の好ましいものの例としては、上記式 (1) の ($R^A O$) 単位が、エチレンオキシド；プロピレンオキシド；ブチレンオキシド等の1種のアルキレンオキシドで構成されているポリオキシアルキレングリコール；上記式 (1) の ($R^A O$) 単位が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシド等の中から選ばれた二種以上のアルキレンオキシドの共重合体から構成されるポリオキシアルキレングリコール；上記式 (1) の末端 R^1 及び R^2 の少なくとも一方が、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～11 のアシル基、置換基を有していてもよい炭素数 5～18 の飽和若しくは不飽和の脂環式炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基のいずれかを示すポリオキシアルキレングリコールの誘導体を挙げることができる。

[0012] R^1 及び R^2 が示す炭素数 1～10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基及びデシル基等を挙げることができる。炭素数 1～11 のアシル基としては、上記メチル基やエチル基等、炭素数 1～10 のアルキル基として具体的に上述した基とカルボニル基とを有するものを挙げることができる。

R^1 及び R^2 が示す炭素数 5～18 の飽和脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等を挙げることができる。炭素数 5～18 の不飽和脂環式炭化水素基としては、シクロペンテニル基やシクロヘキセニル等、上記した飽和脂環式炭化水素基が少なくとも1つの不飽和結合を有する

ものを挙げることができる。炭素数5～18の芳香族炭化水素基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。

置換基としては例えば、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ のアリール基等が挙げられる。

ポリオキシアルキレングリコールの具体例としては、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールを挙げることができる。

[0013] ポリオキシアルキレングリコールやその誘導体（A）から選ばれる少なくとも1種が配合されるが、2種以上が配合されていてもよい。本実施形態の水溶性焼入れ油組成物における、ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）から選ばれる少なくとも1種の配合量は、組成物の全量基準で、好ましくは0.1質量%以上30質量%以下である。上記配合量は、ポリオキシアルキレングリコールやその誘導体（A）そのものの量を指し、複数のポリオキシアルキレングリコールやその誘導体（A）が含まれる場合には合計量を示す。ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）から選ばれる少なくとも1種の配合量が上記範囲であれば、十分な冷却速度を確保することができるため好ましい。ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）から選ばれる少なくとも1種の配合量は、組成物の全量基準で、より好ましくは1質量%以上25質量%以下、さらに好ましくは2質量%以上20質量%以下である。

[0014] 本実施形態の水溶性焼入れ油組成物には、アルキレングリコールエーテル（B）及びモノカルボン酸（C）から選ばれる少なくとも1種が配合される。これら成分（B）及び（C）から選ばれる少なくとも1種を配合することにより、新油時（初期）の冷却曲線から得られる特性秒数を短くすることができ、また十分な冷却速度を提供する。さらに、劣化後の上記特性秒数及び冷却速度の変化を小さくする、すなわち耐久性を持たせることができる。以下、詳述する。

[0015] <アルキレングリコールエーテル（B）>

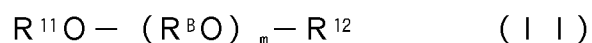
本実施形態において、アルキレングリコールエーテル（Ｂ）はその沸点が 200℃以上であり、その 1 モル当たりの分子量が 1,000 g/mol 以下であることを要する。なお、上記沸点は常圧におけるものである。アルキレングリコールエーテル（Ｂ）の沸点が 200℃未満であると、新油時と劣化後の特性秒数の変化が大きく、耐久性に劣る。すなわち、初期特性には優れるものの、高温の処理物を処理する間に蒸気膜段階が伸びる傾向にあり、特性秒数が長くなり、焼入れ油としての耐久性に劣る。

アルキレングリコールエーテル（Ｂ）の沸点は、好ましくは 205℃以上、より好ましくは 220℃以上である。また、アルキレングリコールエーテル（Ｂ）の沸点は、好ましくは 350℃以下、より好ましくは 300℃以下である。

[0016] アルキレングリコールエーテル（Ｂ）の 1 モル当たりの分子量は、1,000 g/mol 以下であることを要する。1 モル当たりの分子量が 1,000 g/mol を超えると、新油時の特性秒数を短くできない場合がある。

アルキレングリコールエーテル（Ｂ）の 1 モル当たりの分子量は、好ましくは 75 g/mol 以上、より好ましくは 100 g/mol 以上、さらに好ましくは 140 g/mol 以上、特に好ましくは 160 g/mol 以上である。また、アルキレングリコールエーテル（Ｂ）の 1 モル当たりの分子量は、好ましくは 500 g/mol 以下、より好ましくは 250 g/mol 以下である。

[0017] アルキレングリコールエーテル（Ｂ）はその沸点が 200℃以上であり、1 モル当たりの分子量が 1,000 g/mol 以下であれば特に限定されない。このようなアルキレングリコールエーテル（Ｂ）としては、例えば下記一般式（Ⅰ）で表される化合物を好ましくは挙げることができる。



式中、 R^B は炭素数 2～6 のアルキレン基を示す。 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～11 のアシル基、置換基を有していてもよい炭素数 5～18 の飽和若しくは不飽和の脂環式

炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基を示し、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも一方は炭素数1～10のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数5～18の飽和若しくは不飽和の脂環式炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基を示す。 m は該化合物の1モル当たりの分子量が1,000g/mol以下の範囲となる数である。 (R^BO) 単位が複数ある場合、すなわち $m \geq 2$ の場合には、各 (R^BO) 単位は同一であってもよく、異なってもよい。オキシアルキレン単位 (R^BO) が異なる場合は共重合体となるが、この場合ランダム及びブロック共重合体のいずれであってもよい。

[0018] アルキレングリコールエーテルの好ましい例としては、上記式(1)の (R^BO) 単位が、エチレンオキシド；プロピレンオキシド；ブチレンオキシド等の1種のアルキレンオキシド、又はエチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシド等の中から選ばれた二種以上のアルキレンオキシドから構成され、上記式(1)の末端 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも一方が、炭素数1～10のアルキル基を示すアルキレングリコールエーテルを挙げることができる。中でも、 R^{11} 及び R^{12} のどちらかが水素原子であるアルキレングリコールモノエーテルを挙げることができる。

[0019] R^{11} 及び R^{12} が示す炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基及びデシル基等を挙げることができる。炭素数1～11のアシル基としては、上記メチル基やエチル基等、炭素数1～10のアルキル基として具体的に上述した基とカルボニル基とを有するものを挙げることができる。

R^{11} 及び R^{12} が示す炭素数5～18の飽和脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等を挙げることができる。炭素数5～18の不飽和脂環式炭化水素基としては、シクロペンテニル基やシクロヘキセニル等、上記した飽和脂環式炭化水素基が少なくとも1つの不飽和結合を有す

るものを挙げることができる。炭素数5～18の芳香族炭化水素基としては、具体的には、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。

置換基としては例えば、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ のアリール基等が挙げられる。

[0020] アルキレングリコールエーテルとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール及びジプロピレングリコール由来の単位を有する、アルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。例えば、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノオクチルエーテル、エチレングリコールモノデシルエーテル、エチレングリコールモノラウリルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル；このエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ基の代わりにプロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基を有するポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル、例えば、プロピレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテルを挙げることができる。このようなアルキレングリコールエーテルは1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0021] 本実施形態において、水溶性焼入れ油組成物に配合されるアルキレングリコールエーテル（B）の配合量は、組成物全量基準で、好ましくは0.1質量%以上10質量%以下である。配合量が0.1質量%以上であれば、冷却曲線から得られる特性秒数が十分に短くでき、かつ十分な冷却速度を提供することができる。また、劣化後の特性秒数や冷却速度の変化が小さく、耐久性に優れる。10質量%以下であれば、上記特性に加えて、水への溶解性を確保することができる。なお、アルキレングリコールエーテル（B）を2種以上併用する場合の「アルキレングリコールエーテル（B）の配合量」とは、その合計量を指すものとする。

アルキレングリコールエーテル（B）の配合量は、組成物全量基準で、よ

り好ましくは0.2質量%以上5質量%以下、さらに好ましくは0.4質量%以上3質量%以下である。

[0022] <モノカルボン酸(C)>

本実施形態におけるモノカルボン酸(C)は特に限定されないが、主鎖の炭素数が4以上11以下であるモノカルボン酸が好ましい。本実施形態においては、モノカルボン酸の主鎖の炭素数には、カルボキシル基形成炭素も含まれるものとする。なお、本実施形態において、主鎖の決定は、IUPAC命名法に従う。

上記モノカルボン酸(C)としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、ノナン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸から選択される少なくとも1種であることが好ましく、3,5,5-トリメチルヘキサン酸がより好ましい。モノカルボン酸(C)の主鎖の炭素数は、より好ましくは5以上10以下、さらに好ましくは6以上9以下である。

[0023] 本実施形態において、水溶性焼入れ油組成物に配合されるモノカルボン酸(C)の配合量は、組成物全量基準で、好ましくは0.05質量%以上10質量%以下である。モノカルボン酸(C)を配合する場合に、その配合量が組成物全量基準で0.05質量%以上10質量%以下であれば、冷却曲線から得られる特性秒数が十分に短くでき、かつ十分な冷却速度を提供することができる。また、劣化後の特性秒数や冷却速度の変化が小さく、耐久性に優れる。中でも、モノカルボン酸(C)は、耐久性の面でより優れる。

モノカルボン酸(C)の配合量は、組成物全量基準で、より好ましくは0.1質量%以上8質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以上5質量%以下である。

[0024] 本発明者等によれば、沸点が200℃以上であり、1モル当たりの分子量が1,000g/mol以下であるアルキレングリコールエーテル(B)を配合することにより、劣化後の特性秒数や冷却速度の変化を抑えながら、十分な冷却速度が得られると共に、特性秒数を非常に短くすることができることを見出した。また、モノカルボン酸(C)を配合すると、十分な冷却速度

と短い特性秒数が得られると共に、劣化後の特性秒数と冷却速度の変化の抑制に非常に優れることも見出した。

本実施形態において、アルキレングリコールエーテル（B）又はモノカルボン酸（C）のいずれか一方が配合されても本実施形態の効果を得ることができる。また、アルキレングリコールエーテル（B）とモノカルボン酸（C）とを併用した場合も優れた効果を得ることができる。

[0025] ＜アルカノールアミン＞

本実施形態の水溶性焼入れ油組成物には、水、及び上記成分（A）～（C）に加えて、アルカノールアミンを配合することも好ましい。

アルカノールアミンとしては、本実施形態の効果を阻害しない限り特に限定されない。例えば、好ましくは炭素数1以上12以下、より好ましくは2以上9以下のアルカノールアミンを配合することができる。上記アルカノールアミンの具体例としては、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、モノメタノールジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、モノシクロヘキシルエタノールアミン、ジシクロヘキシルエタノールアミン、モノ（2-メチルシクロペンチル）エタノールアミン及びシクロヘキシルジエタノールアミン等が挙げられる。

上記アルカノールアミンの配合量は特に限定されないが、組成物の全量基準で、通常、0.1質量%以上10質量%以下、好ましくは0.2質量%以上5質量%以下、より好ましくは0.4質量%以上4質量%以下である。

[0026] ＜その他成分＞

本実施形態の水溶性焼入れ油組成物には、本実施形態の目的が損なわれない範囲で、所望により、水溶性焼入れ油に慣用されているその他の添加剤を配合することができる。かかるその他添加剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾールなどの腐食防止剤、防錆剤、銅不活性化剤、酸化防止剤、シリコーン系消泡剤、着色剤などを適宜配合することができる。また、モノカルボン酸（C）以外の脂肪族カルボン酸として、脂肪族ジカ

ルボン酸を配合することができる。脂肪族ジカルボン酸としては、オクタン二酸（スベリン酸）、ノナン二酸（アゼライン酸）、デカン二酸（セバシン酸）、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、イコサン二酸、ドコサン二酸、テトラコサン二酸、ヘキサコサン二酸、オクタコサン二酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸（これらジカルボン酸は直鎖状でも分岐状でもよい）を挙げることができる。

これらの添加剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲内で、適宜調整することができる。添加剤の含有量は、潤滑油組成物の全量（１００質量％）基準で、通常０．００１質量％以上１０質量％以下、好ましくは０．００５質量％以上８質量％以下、より好ましくは０．０１質量％以上５質量％以下、さらに好ましくは０．０５質量％以上１質量％以下である。なお、添加剤として複数成分を含有する場合には、各成分は独立して上記範囲で含有されるものとする。

なお、本実施形態の水溶性焼入れ油組成物に配合される水、成分（Ａ）～（Ｃ）、アルカノールアミン及びその他成分の合計配合量は、１００質量％を超えないものとする。

[0027] <水>

本実施形態の水溶性焼入れ油組成物に含まれる水は特に限定されず、蒸留水、イオン交換水、水道水、工業用水などいずれを用いてもよい。

本実施形態の水溶性焼入れ油組成物における水の含有量については特に制限はなく、成分（Ａ）～（Ｃ）、アルカノールアミン及びその他成分の合計の残部（各成分と水とを合計して１００質量％となる）広い範囲で選択することができる。水の含有量は、通常５０～９９質量％の範囲で広く選択され、好ましくは６０～９８質量％、より好ましくは７０～９７質量％である。

本発明の一態様において、水、成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計含有量は、水溶性焼入れ油組成物の全量（１００質量％）基準で、好ましくは８０～１００質量％、より好ましくは９５～１００質量％である。

本発明の一態様において、水、成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、アルカノールアミン及びその他添加剤の合計含有量は、水溶性焼入れ油組成物の全量（１００質量％）基準で、好ましくは９０～１００質量％、より好ましくは９５～１００質量％である。

[0028] 本実施形態の水溶性焼入れ油組成物は、ＪＩＳ Ｋ ２２４２：２０１２：付属書Ａ（Ｂ法）に規定される冷却性試験から得られる冷却曲線における特性秒数が４秒以内であることが好ましく、より好ましくは４秒未満、さらに好ましくは３秒以内である。本実施形態の水溶性焼入れ油組成物は、蒸気膜崩壊後に、３００秒付近の十分な冷却速度を有することができる。

また、本実施形態における水溶性焼入れ油組成物は耐久性にも優れる。例えば、新油時の上記特性秒数及び冷却速度と、劣化後の特性秒数及び冷却速度の変化を小さくすることができる。

[0029] 本実施形態によれば、上記水溶性焼入れ油組成物を濃縮した濃縮液も提供される。このような濃縮液は、保存や運搬などの便宜を図る上で好ましい。

本実施形態における濃縮液は、上記水溶性焼入れ油組成物を、好ましくは２倍以上３０倍以下、より好ましくは２．５倍以上２５倍以下、さらに好ましくは３倍以上２０倍以下に濃縮したものである。

[0030] 次に、本実施形態の焼入れ方法について説明する。

<焼入れ方法及び使用>

本実施形態は、金属からなる部材を焼入れ後、上記した水溶性焼入れ油組成物を用いて冷却する焼入れ方法も提供する。上記した水溶性焼入れ油組成物は、特性秒数が十分に短く、また、十分な冷却速度を有し、さらに劣化後の上記特性秒数及び冷却速度の変化が小さいため、本実施形態の焼入れ方法は、処理する金属部材の焼割れや、焼入れ歪を有意に抑えることができるため好ましい。

また、本実施形態は、金属からなる部材を焼入れ後に冷却する際の、上記水溶性焼入れ油組成物の使用も提供する。

本実施形態の焼入れ方法としては、浸漬焼入れ及び高周波焼入れ等などを

用いることができる。

実施例

[0031] 以下、本実施形態を実施例によりさらに具体的に説明するが、本実施形態はこれらに何ら限定されない。

[0032] 実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 4

表 1 に示す配合材料及び割合で、水溶性焼入れ油組成物を調製した。

上記水溶性焼入れ油組成物について、以下の評価方法により各水溶性焼入れ油組成物について冷却性能及びその耐久性を評価した。結果を表 1 に併せて示す。

[0033] [評価方法]

(1) 冷却性評価

J I S K 2 2 4 2 : 2 0 1 2 : 付属書 A (B 法) に規定される冷却性試験に準拠し、液温 4 0 °C で得られる各水溶性焼入れ油組成物についての冷却曲線を得た。

(1. 1) 特性秒数

上記冷却曲線から、特性温度 (蒸気膜段階が終了する温度) に到達するまでの時間 (特性秒数) を得た。

(1. 2) 冷却速度

上記冷却曲線において、3 5 0 °C から 1 5 0 °C までの冷却速度を算出した。

(2) 耐久性試験 (誘導加熱劣化試験)

先に、上記 (1) の冷却性評価を行い、これを誘導加熱劣化試験前の結果とした。次に、以下に示す条件で誘導加熱劣化試験を行った。劣化試験後、再度、上記 (1) の冷却性評価を行い、これを誘導加熱劣化試験後の結果とした。

試験条件

テストピース : S U S 3 0 4 (ϕ 2 5 $\times$ 5 0 m m)

焼入温度 : 8 5 0 °C (2 5 k H z 誘導加熱)

油量 : 400 ml
油温 : 40℃
攪拌 : 200 rpm
窒素吹込み : 200 ml / 分
焼入時間 : 5 分
焼入回数 : 100 回

[表1]

表1

		実施例					比較例			
		単位	1	2	3	4	1	2	3	4
(A)ポリオキシエチレンポリオキシグリコール	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール	wt%	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
	沸点									
	ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	wt%	1		1					
	エチレングリコールモノヘキシルエーテル	wt%		0.5	0.5					
アルキレングリコールエーテル	プロピレングリコールモノブチルエーテル	wt%							0.5	1
	3, 5, 5-トリメチルヘキサノール	wt%		1	1	1				
アルカノールアミン	モノイソプロパノールアミン	wt%	0.4						0.4	
	シクロヘキシルジエタノールアミン	wt%		2.4	2.4	2.4		2.4		
	デカン二酸	wt%								0.2
	ドデカン二酸	wt%	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	
その他	ベンゾトリアゾール	wt%	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	
	水酸化カリウム	wt%								0.1
	N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン	wt%								0.4
	イオン交換水	wt%	95.3	92.8	91.8	93.3	96.9	94.3	95.8	95.2
合計		wt%	100	100	100	100	100	100	100	100
冷却性能	特性秒数	sec	2.8	2.8	2.9	3.7	7.4	8.5	3.9	2.8
	劣化前	sec	3.3	4.8	3.8	4.4	-	-	6.8	10.6
	350°Cから150°Cまでの冷却速度	°C/sec	266	199	256	220	342	275	263	168
	劣化後	°C/sec	298	236	278	233	-	-	275	289
	特性秒数	sec	0.5	2.0	0.9	0.7	-	-	2.9	7.8
	冷却速度	°C/sec	32	37	22	13	-	-	12	121
	特性秒数		18	71	31	19	-	-	74	279
	変化率(%)*1		12	19	9	6	-	-	5	72

*1: 変化率 = $\frac{[(\text{劣化後の値}) - (\text{劣化前の値})]}{(\text{劣化前の値})} \times 100$

[0034] 表1及び2の配合材料は以下の通りである。

(A) ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体

・ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（質量平均分子量：15,000，多分散度（ M_w/M_n ）=1.5，エチレンオキシド：プロピレンオキシド=72：28）

(B) アルキレングリコールエーテル

・ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点：231℃，1モル当たりの分子量：190.3g/mol）

・エチレングリコールモノヘキシルエーテル（沸点：208℃，1モル当たりの分子量：146.3g/mol）

（その他アルキレングリコールエーテル）

・プロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点：170℃，1モル当たりの分子量：132.2g/mol）

(C) モノカルボン酸

・3,5,5-トリメチルヘキサン酸（カルボキシル基を形成する炭素を除く最も長い直鎖部分の炭素数：5）

<アルカノールアミン>

・モノイソプロパノールアミン

・シクロヘキシルジエタノールアミン

<水>

・イオン交換水

<その他成分>

・デカン二酸、ドデカン二酸、ベンゾトリアゾール、水酸化カリウム、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン

[0035] 実施例の水溶性焼入れ油組成物は、特性秒数が十分に短く、十分な冷却速度を有し、冷却性能に優れることがわかる。また、劣化後の上記特性秒数及び冷却速度の変化が小さいため、耐久性にも優れる。実施例1からは、成分(B)を含むことにより、十分な冷却速度を維持しながら、短い特性秒数が

得られることがわかる。実施例4からは、成分(C)を含むことにより、劣化前後の変化率が小さく、耐久性に優れることがわかる。沸点が200℃未満のアルキレングリコールエーテルを含む比較例3や比較例4は、初期の特性秒数は許容できる範囲であるものの、劣化後の特性秒数の変化率が大きい。

産業上の利用可能性

[0036] 本実施形態によれば、特性秒数が十分に短く、十分な冷却速度を有し、さらに劣化後の上記特性秒数及び冷却速度の変化が小さい、水溶性焼入れ油組成物、及び冷却する際に、当該水溶性焼入れ油組成物を用いる焼入れ方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 水と共に、
ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）から選ばれる少なくとも1種と、
アルキレングリコールエーテル（B）及びモノカルボン酸（C）から選ばれる少なくとも1種
とを配合してなり、
ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）の質量平均分子量が10,000以上100,000以下であり、
アルキレングリコールエーテル（B）は、沸点が200℃以上であり、かつ1モル当たりの分子量が1,000g/mol以下である、
水溶性焼入れ油組成物。
- [請求項2] アルキレングリコールエーテル（B）として、沸点が220℃以上のアルキレングリコールエーテルを配合する、請求項1に記載の水溶性焼入れ油組成物。
- [請求項3] モノカルボン酸（C）の主鎖の炭素数が4以上11以下である、請求項1又は2に記載の水溶性焼入れ油組成物。
- [請求項4] アルキレングリコールエーテル（B）の配合量が、組成物の全量基準で、0.1質量%以上10質量%以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の水溶性焼入れ油組成物。
- [請求項5] モノカルボン酸（C）の配合量が、組成物の全量基準で、0.05質量%以上10質量%以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の水溶性焼入れ油組成物。
- [請求項6] ポリオキシアルキレングリコール及びその誘導体（A）から選ばれる少なくとも1種の配合量が、組成物の全量基準で、0.1質量%以上30質量%以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の水溶性焼入れ油組成物。
- [請求項7] さらに、アルカノールアミンを、組成物の全量基準で、0.1質量

%以上 10 質量%以下配合する、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の水溶性焼入れ油組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の水溶性焼入れ油組成物の濃縮液。

[請求項9] 金属からなる部材を焼入れ後、前記請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の水溶性焼入れ油組成物を用いて冷却する焼入れ方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

C21D1/60, C08K5/06, C08K5/09, C08K5/17, C08L71/02, C10M107/34, C10M129/16, C10M129/32, C10M129/40, C10M133/08, C10M145/36, C10M173/02, C10N20/00, C10N20/04, C10N30/00, C10N40/20

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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.
X Y	JP 2011-190330 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), table 1; paragraphs [0030], [0022] (Family: none)	1-7, 9 8
Y	JP 2002-265973 A (Daido Chemical Industry Co., Ltd.), 18 September 2002 (18.09.2002), paragraph [0029] (Family: none)	8
X Y	JP 6-336607 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 December 1994 (06.12.1994), tables 1, 2; paragraphs [0012], [0018], [0016] (Family: none)	1, 2, 4-7, 9 8

☒ 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
25 May 2017 (25.05.17)

Date of mailing of the international search report
06 June 2017 (06.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013771

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 8-231977 A (Yushiro Chemical Industry Co., Ltd.), 10 September 1996 (10.09.1996), (Family: none)	1-9
A	WO 2010/21299 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), & JP 2010-70736 A & US 2011/0147645 A1 & CN 102124090 A	1-9
A	JP 9-227932 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 September 1997 (02.09.1997), & US 5766505 A & TW 414810 B	1-9
A	JP 2011-168860 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), & US 2013/0001461 A1 & WO 2011/102523 A1 & CN 102753709 A	1-9
A	JP 10-324887 A (Kyodo Yushi Co., Ltd.), 08 December 1998 (08.12.1998), (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013771

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C21D1/60(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i,
C08K5/17(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i,
C10M129/16(2006.01)i, C10M129/32(2006.01)i, C10M129/40(2006.01)i,
C10M133/08(2006.01)i, C10M145/36(2006.01)i, C10M173/02(2006.01)i,
C10N20/00(2006.01)n, C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n,
C10N40/20(2006.01)n*

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 特別ページ参照

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 (IPC))

Int.Cl. C21D1/60, C08K5/06, C08K5/09, C08K5/17, C08L71/02, C10M107/34, C10M129/16, C10M129/32, C10M129/40, C10M133/08, C10M145/36, C10M173/02, C10N20/00, C10N20/04, C10N30/00, C10N40/20

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X Y	JP 2011-190330 A (出光興産株式会社) 2011.09.29, 表1, 【0030】, 【0022】 (ファミリーなし)	1-7, 9 8
Y	JP 2002-265973 A (大同化学工業株式会社) 2002.09.18, 【0029】 (ファミリーなし)	8
X Y	JP 6-336607 A (出光興産株式会社) 1994.12.06, 表1, 表2, 【0012】, 【0018】, 【0016】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7, 9 8

☒ 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

25.05.2017

国際調査報告の発送日

06.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

坂巻 佳世

4 K

4 4 2 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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	JP 8-231977 A (ユシロ化学工業株式会社) 1996. 09. 10, (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2010/21299 A1 (出光興産株式会社) 2010. 02. 25, & JP 2010-70736 A & US 2011/0147645 A1 & CN 102124090 A	1-9
A	JP 9-227932 A (出光興産株式会社) 1997. 09. 02, & US 5766505 A & TW 414810 B	1-9
A	JP 2011-168860 A (出光興産株式会社) 2011. 09. 01, & US 2013/0001461 A1 & WO 2011/102523 A1 & CN 102753709 A	1-9
A	JP 10-324887 A (協同油脂株式会社) 1998. 12. 08, (ファミリーなし)	1-9

発明の属する分野の分類

C21D1/60(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i,
C08L71/02(2006.01)i, C10M107/34(2006.01)i, C10M129/16(2006.01)i,
C10M129/32(2006.01)i, C10M129/40(2006.01)i, C10M133/08(2006.01)i,
C10M145/36(2006.01)i, C10M173/02(2006.01)i, C10N20/00(2006.01)n,
C10N20/04(2006.01)n, C10N30/00(2006.01)n, C10N40/20(2006.01)n