

(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2005-520037

(P2005-520037A)

(43) 公表日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/04	C 1 O M 169/04	4 H 1 0 4
C 1 O M 101/02	C 1 O M 101/02	
C 1 O M 105/34	C 1 O M 105/34	
C 1 O M 129/08	C 1 O M 129/08	
C 1 O M 129/10	C 1 O M 129/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-578502 (P2003-578502)	(71) 出願人	504056255 ユナイテッド ソイビーン ボード アメリカ合衆国 ミズーリ 63141, セント ルイス, マリーヴィル セン ター ドライブ 540, スミス パッ クリン アンド アソシエイツ, エルエ ルシー 気付
(86) (22) 出願日	平成14年8月13日 (2002. 8. 13)	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月13日 (2004. 2. 13)	(74) 代理人	100062409 弁理士 安村 高明
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/025512	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(87) 国際公開番号	W02003/080771		
(87) 国際公開日	平成15年10月2日 (2003. 10. 2)		
(31) 優先権主張番号	60/311, 848		
(32) 優先日	平成13年8月14日 (2001. 8. 14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大豆ベースのメチルエステル高性能金属作動流体

(57) 【要約】

本発明の組成物は、脂肪酸またはトリグリセリドのメチルエステル、および極性非塩素系極圧添加剤の適合性の組み合わせを含み、この組成物は、(a) 作動強度ストレートオイル、(b) 作動強度可溶性オイルに希釈され得る可溶性オイル濃縮物、または(c) 希釈剤を用いて作動強度に希釈される可溶性オイルのいずれかであり、この組成物は、作動強度において、高い性能の金属作動の間、金属部分を有効に潤滑し、そして環境および安全の利点を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪酸メチルエステルおよび極性非塩素系極圧添加剤を含む組成物であって、該組成物が、以下

(a) 作動強度のストレートオイル、

(b) 作動強度の可溶性オイルに希釈可能な可溶性オイル濃縮物、または

(c) 希釈剤を用いて作動強度に希釈される可溶性オイル、

のいずれかであり、そして該成分が、適合性であり、そして、作動強度にある場合、該組成物が、効果的に金属部分を潤滑し、そして少なくとも約 40 の四球負荷摩耗指数、少なくとも 400 kg の四球焼付き点、および / または少なくとも約 4000 lb の Failure 10
x 失敗負荷を与えるように選択される、組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物であって、該組成物が、鉱油も添加水も含まない、組成物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の組成物であって、該組成物が、作動強度において、少なくとも約 100 の四球負荷摩耗指数、および少なくとも約 500 kg の四球焼付き点を有する、組成物 。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の組成物であって、該組成物が、作動強度において、少なくとも約 130 の四球負荷摩耗指数、および少なくとも約 620 kg の四球焼付き点を提供する、組成物 20

【請求項 5】

請求項 1 に記載の組成物であって、該組成物が、作動強度において、少なくとも約 800 kg の四球 EP 焼付き点を与える、組成物。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の組成物であって、該組成物が、少なくとも約 4500 lb の Failure x EP (ASTM D3233) 失敗負荷を有する、組成物。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記脂肪酸メチルエステルが、植物油または動物脂肪のトリグリセリド由来の C₅ ~ C₂₂ 脂肪酸メチルエステルである、組成物。 30

【請求項 8】

請求項 7 に記載の組成物であって、前記脂肪酸メチルエステルが、大豆油、豚脂、獣脂、ココナッツ油、菜種油（カノーラ油）、ピーナッツ油、ハマナ油、ヒマワリ油および組み合わせのメチルエステルからなる群より選択されるオイルのメチルエステルである、組成物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記脂肪酸メチルエステルが、大豆油のメチルエステルである、組成物。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記脂肪酸メチルエステルが、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸のメチルエステルである、組成物。 40

【請求項 11】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記トリグリセリドのメチルエステルが、Soy Gold 6000 または Soy Gold 1000 である、組成物。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記極性非塩素系極圧添加剤が、硫黄ベースの誘導体またはリンベースの誘導体である、組成物。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記極性非塩素系極圧添加剤が、リン酸アミン、リン酸のアルキルアミン塩またはアルカノールアミン塩、リン酸ブチルアミン、リン酸長鎖 50

アルキルアミン、オルガノホスフィト、リン酸プロパノールアミン、リン酸炭化水素アミン、リン酸トリエタノールアミン、リン酸モノエタノールアミン、リン酸ジブチルアミン、リン酸ジメチルアミン、またはリン酸モノイソプロパノールアミン、チオエステル、リン含有酸のアミド、硫化脂肪エステル、硫化炭化水素、硫化トリグリセリド、アルキルポリスルフィドおよび組み合わせからなる群より選択される、組成物。

【請求項14】

請求項1に記載の組成物であって、前記極性非塩素系極圧添加剤が、Desilube 77、RheinChemie RC 8000およびRheinChemie RC 2540、RheinChemie 2515、RheinChemie 2526、Lubrizol 5340L、Nonyl Polysulfide、Vanlube 672、Rhodia Lubrhosphos LL-550、またはEICO 670からなる群より選択される、組成物。

10

【請求項15】

請求項1に記載の組成物であって、該組成物が、シクナーをさらに含む、組成物。

【請求項16】

請求項15に記載の組成物であって、40における粘度が、少なくとも約30cStである、組成物。

【請求項17】

請求項15に記載の組成物であって、前記シクナーが、吹込み種子油、吹込み脂肪、トリグリセリド由来のテレマー、高分子量複合エステル、ポリマーエステル、吹込みひまし油、ポリアルキルメタクリレート、ポリメタクリレートコポリマースチレンブタジエンゴム、エステル-スチレンコポリマー、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンコポリマーおよび組み合わせからなる群より選択される、組成物。

20

【請求項18】

請求項1に記載の組成物であって、前記シクナーが、G. Pfau Blown Castor Oil Z8、Inolex GC5000、Roh-Max Viscoplex 8-702、Lubrizol 7785またはLubrizol 3702である、組成物。

【請求項19】

請求項15に記載の組成物であって、前記シクナーによって、該組成物が、40における少なくとも約100cStの動粘度によって表される滞留時間、少なくとも約120kgの四球初期焼き付き負荷によって測定されるフィルム強度、少なくとも約130の四球負荷摩耗指数によって測定される負荷保持能力、およびトリグリセリドのメチルエステルと極性非塩素系極圧添加剤との間の適合性を有し得る、組成物。

30

【請求項20】

請求項1に記載の組成物であって、該組成物が、さらに、安定化カップリング剤および/または界面活性剤を含む、組成物。

【請求項21】

請求項18に記載の組成物であって、前記カップリング剤および/または界面活性剤が、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールエステル、オレイン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、オレイン酸ソルピタン、脂肪アルカノールアミドおよび組み合わせからなる群より選択される、組成物。

40

【請求項22】

請求項1に記載の組成物であって、該組成物が、さらに、酸化防止剤および/または分散剤を含む、組成物。

【請求項23】

請求項22に記載の組成物であって、前記酸化防止剤および/または分散剤が、ヒンダードフェノール、芳香族アミン、スクシンイミドおよび組み合わせからなる群より選択される、組成物。

【請求項24】

50

請求項 2 2 に記載の組成物であって、前記酸化防止剤および / または分散剤が、Lubrizol Corporation による Lubrizol 7652、Ciba Corporation による Irganox L109 または Irganox L57、あるいは Ethyl Corporation による Hitec 646 からなる群より選択される、組成物。

【請求項 2 5】

請求項 1 に記載の組成物であって、約 20% ~ 約 95% の大豆メチル、約 3% ~ 約 25% の極性非塩素系極圧添加剤、約 50% までのシクナー、約 10% までのカップリング剤および / または界面活性剤、ならびに約 25% の酸化防止剤および / または分散剤を含む、組成物。

10

【請求項 2 6】

請求項 1 に記載の組成物であって、約 45% ~ 約 90% のメチルエステル、約 5% ~ 約 15% の極性非塩素系極圧添加剤、および約 5% ~ 約 7.5% のモノオレイン酸グリセリルを含む、組成物。

【請求項 2 7】

請求項 1 に記載の組成物であって、前記脂肪酸メチルエステル 対 前記極性非塩素系極圧添加剤の比が、約 50 : 1 ~ 約 1 : 2 である、組成物。

【請求項 2 8】

潤滑させるために、請求項 1 に記載の組成物を使用する方法であって、該方法が、金属作動の間、該組成物を金属に適用する工程を包含する、方法。

20

【請求項 2 9】

請求項 1 に記載の組成物であって、該組成物が、可溶性オイル濃縮物である、組成物。

【請求項 3 0】

請求項 2 9 に記載の組成物であって、約 5% ~ 約 90% の脂肪酸メチルエステル、約 1% ~ 約 50% の極性非塩素系極圧添加剤、および約 10% までの水を含む、組成物。

【請求項 3 1】

請求項 2 9 に記載の組成物であって、約 10% ~ 約 90% の脂肪酸メチルエステル、約 5% ~ 約 50% の極性非塩素系極圧添加剤、約 10% ~ 約 50% の乳化剤、約 10% までの酸化防止剤、約 1% ~ 約 10% の殺生物剤、約 5% ~ 約 40% の腐食防止剤、約 10% までのカップリング剤、約 10% までの消泡剤、約 10% までの水および約 90% までの鉱油を含む、組成物。

30

【請求項 3 2】

請求項 2 9 に記載の組成物であって、前記メチルエステルが、大豆メチルである、組成物。

【請求項 3 3】

請求項 2 9 に記載の組成物であって、前記メチルエステル 対 前記極性非塩素系極圧添加剤の比が、約 1 : 2 ~ 約 50 : 1 である、組成物。

【請求項 3 4】

請求項 2 9 に記載の組成物であって、前記脂肪酸メチルエステル 対 前記極性非塩素系極圧添加剤の比が、約 2 : 1 ~ 約 30 : 1 である、組成物。

40

【請求項 3 5】

請求項 2 9 に記載の組成物であって、約 90% までの鉱油をさらに含む、組成物。

【請求項 3 6】

請求項 3 5 に記載の組成物であって、約 5% ~ 約 90% のメチルエステル、約 20% ~ 約 35% の極性非塩素系極圧添加剤、および約 5% ~ 約 90% の鉱油を含む、組成物。

【請求項 3 7】

請求項 3 5 に記載の組成物であって、約 5% ~ 約 90% のトリグリセリドまたはトリグリセリドのメチルエステル、約 1% ~ 約 20% の極性非塩素系極圧添加剤、約 10% ~ 約 50% の乳化剤、約 10% までの酸化防止剤、約 1% ~ 約 10% の殺生物剤、約 5% ~ 約 40% の腐食防止剤、約 10% までのカップリング剤、約 10% までの消泡剤、約 10%

50

までの水および約 90%までの鉱油を含む、組成物。

【請求項 38】

請求項 35 に記載の組成物であって、約 1 : 2 : 6 の比の、脂肪酸メチルエステル、極性非塩素系極圧添加剤および鉱油の混合物を含む、組成物。

【請求項 39】

請求項 35 に記載の組成物であって、約 9 : 1 : 0 の比の、メチルエステル、極性非塩素系極圧添加剤および鉱油の混合物を含む、組成物。

【請求項 40】

請求項 29 に記載の組成物であって、細菌形成および真菌形成を妨げるのに有効な抗細菌化合物および / または抗真菌化合物をさらに含む、組成物。

10

【請求項 41】

請求項 1 に記載の組成物であって、約 5% ~ 約 90% のメチルエステル、約 3% ~ 約 20% の極性非塩素系極圧添加剤、約 10% の水、約 10% のカップリング剤、約 5% ~ 約 40% の腐食防止剤、約 10% までの殺生物剤、約 10% ~ 約 50% の乳化剤、約 6% までの酸化防止剤、および約 5% までの消泡剤を含む、組成物。

【請求項 42】

請求項 1 に記載の作動強度可溶性オイル組成物を作製する方法であって、脂肪酸メチルエステルと非塩素極圧添加剤を組み合わせる可溶性オイル濃縮物を形成し、水を用いて該濃縮物を作動強度に希釈する工程を包含する、方法。

【請求項 43】

請求項 42 に記載の方法であって、安定性を増加するカップリング剤を添加する工程をさらに包含する、方法。

20

【請求項 44】

請求項 42 に記載の方法であって、腐食防止剤を添加する工程をさらに包含する、方法。

【請求項 45】

請求項 42 に記載の方法であって、乳化剤をさらに含む、方法。

【請求項 46】

請求項 42 に記載の方法であって、細菌形成および真菌形成を低減するのに有効な抗細菌化合物および / または抗真菌化合物をさらに含む、方法。

30

【請求項 47】

請求項 1 に記載の作動強度可溶性オイルであって、少なくとも約 50% の希釈剤を含む、可溶性オイル。

【請求項 48】

請求項 1 に記載の可溶性オイルであって、少なくとも約 75% の希釈剤を含む、可溶性オイル。

【請求項 49】

請求項 1 に記載の可溶性オイルであって、少なくとも約 95% の希釈剤を含む、可溶性オイル。

【請求項 50】

請求項 47 に記載の可溶性オイル組成物であって、前記希釈剤が水である、組成物。

40

【請求項 51】

請求項 47 に記載の組成物であって、約 5% ~ 約 50% のメチルエステル、および約 3% ~ 約 20% の極性非塩素系極圧添加剤を含み、メチルエステル 対 極性非塩素系極圧添加剤の比が、約 1 : 1 ~ 約 50 : 1 の範囲である、組成物。

【請求項 52】

請求項 47 に記載の組成物であって、安定性を増加するためのカップリング剤、腐食防止剤、乳化剤、抗細菌化合物、抗真菌化合物、および組み合わせからなる群より選択される可溶性オイルコンディショナーをさらに含む、組成物。

【請求項 53】

50

請求項 47 に記載の組成物であって、該組成物が、約 5% ~ 約 50% のメチルエステル、約 3% ~ 約 20% の極性非塩素系極圧添加剤、約 10% ~ 約 50% の乳化剤、約 10% までの酸化防止剤、約 1% ~ 約 10% までの殺生物剤、約 5% ~ 約 40% の腐食防止剤、約 10% までのカップリング剤、約 10% までの消泡剤、約 10% までの水、および約 90% までの鉱油を含む、組成物。

【請求項 54】

上記請求項のいずれかに記載の組成物であって、前記脂肪酸メチルエステルが大豆メチルである、組成物。

【請求項 55】

請求項 1 に記載の組成物であって、作動強度ストレートオイル組成物であり、そして界面活性剤を含む、組成物。 10

【請求項 56】

金属表面を潤滑させるための金属作動流体であって、以下：

極性末端基および非極性炭化水素鎖 ($C_5 \sim C_{22}$)、ならびに約 200 ~ 約 300 の範囲の沸点を有する、ベース流体化合物、ならびに

極性非塩素系極圧添加剤、

を含み、

金属作動の間、ベース流体化合物は、沸点以下の温度で金属表面を潤滑し、そして沸点において金属表面から熱を除去し、極圧添加剤は、濃度を増加し、そして温度が該ベース流体の沸点を超えるとときに該金属表面と化学的に反応し、該金属作動流体は、該ベース流体の沸点以下、沸点、および沸点以上の温度における故障を妨げるために、金属作動の間、金属表面を効果的に潤滑させる、金属作動流体。 20

【請求項 57】

請求項 56 に記載の金属作動流体であって、該流体が、少なくとも約 40 の四球負荷摩耗指数、少なくとも約 400 kg の四球焼付き点、および / または少なくとも約 4000 lb の Fall x 失敗負荷を与える、金属作動流体。

【請求項 58】

請求項 56 に記載の金属作動流体であって、該流体が、少なくとも約 100 の負荷摩耗指数および少なくとも約 500 kg の焼付き点を与える、金属作動流体。

【請求項 59】

請求項 56 に記載の金属作動流体であって、該流体が、四球試験における少なくとも約 130 の負荷摩耗指数、および四球試験における少なくとも約 620 kg の焼付き点を与える、金属作動流体。 30

【請求項 60】

脂肪酸メチルエステルおよび非塩素極圧添加剤を含む金属作動流体であって、該組成物が、鉱油ベースの塩素化パラフィン金属作動流体に少なくとも等価な金属作動性能を有する、金属作動流体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、仮特許出願 US N 60 / 311, 848 (2001年8月14日出願) (本明細書中に、参考として援用される) の利益を主張する。 40

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

本発明は、潤滑特性および極度の圧力 / 抗磨耗特性を有し、かつ環境上安全で、生分解性で、無害である高性能金属作動流体に関する。この高性能金属作動流体は、極性非塩素系極圧添加剤と組み合わせて、脂肪酸またはトリグリセリドのメチルエステルを含む。

【0003】

大豆油トリグリセリドおよび植物油トリグリセリドは、不均一な生成物であり、そして 50

例えば、Demmeringら、US 5,773,636およびStidhamら、US 6,127,560の多様なプロセスによってエステルに転換され得る。大豆油の塩素化メチルエステルは、Kusch、US 6,028,038から公知である。メチルソイエート(methyl soyate)洗浄剤は、Opreら、US 6,096,699に記載されている。油潤滑添加剤はまた、公知である(例えば、O'Brien, J. A., Lubricating Oil Additives, Handbook of Lubrication, 301-315頁、第II巻、E. Richard Booser編, CRC Press, Inc., 1984; Gergel, W. C., Lubricant Additive Chemistry, The International Symposium Technical Organic Additives and Environment, Interlaken, Switzerland、5月24-25, 1984, The Lubrizol Corporation)。生分解性トリグリセリドベースの潤滑剤は、例えば、Stewartら、US 4,948,521およびNaegely, US 5,641,734に記載されている。大豆に基づく可溶性油金属作動流体は、Lightcap, US 6,204,225に記載されている。塩素を含まない極圧添加剤を含む金属作動組成物もまた、公知である(例えば、US 5,908,816)。

【0004】

最も伝統的な金属作動流体は、潜在的な環境的危険を示す鉱油に基づく。これらの処方物は、約30年間広く使用されてきた。最も困難な金属作動適用(例えば、厚ゲージカーボンスチールのファインブランキング(fine-blanking)、ステンレス鋼管およびワイアのブローチ作動および引き抜き作動)は、塩素化パラフィンを含む高性能金属作動流体を必要とする。しかし、近年、塩素化パラフィンの使用は、作動員および環境に対して危険であるので問題となっている。塩素化パラフィンの分解産物(主に、塩化水素)の腐食性が懸念される。より重大な問題は、灰化温度が十分に高くない場合に、毒性が強く癌を引き起こす廃棄物を生じる焼却施設に存在する。

【0005】

非塩素化置換基を使用するという以前の試みは、高性能潤滑特性および極圧/抗磨耗特性を必要とする金属作動において失敗した。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

高性能、経済的、環境上安全な金属作動流体の必要性が存在する。有効な生分解性大豆ベースのストレートオイル(straight oil)および可溶性油の金属作動流体に対する必要性が増大している。例えば、the 2002 Farm Bill mandates federal procurement of biobased productsのセクション9002。しかし、塩素含有鉱油ベースの金属作動流体を効率的に置換し得た調製物は存在しない。

【課題を解決するための手段】

【0007】

(発明の要旨)

本発明の組成物は、脂肪酸またはトリグリセリドのメチルエステルと、極性非塩素系極圧添加剤との新規の混合物を提供し、この組成物は、(a)作動強度(working strength)のストレートオイル、(b)作動強度の可溶性油に希釈可能な可溶性油濃縮物、あるいは(c)希釈剤を用いて作動強度に希釈した可溶性油のいずれかであり得、組成物が作動強度である場合、金属作動の間、金属部分を効率的に潤滑する。

【0008】

本発明の組成物は、環境的な責任があり、生分解性であり、危険でなく、そして潤滑特性および抗磨耗/極圧特性を有する高性能金属作動流体を提供する。本発明は、脂肪酸またはトリグリセリドのメチルエステル(例えば、メチルソイエート)と、高極性非塩素系

系極圧添加剤との、驚くほど効率的な組み合わせを提供し、これは、鉱油 / 塩素化パラフィンベースの金属作動流体と比較して潤滑性能を提供する。

【0009】

この組成物は、高い粘性のために増粘剤（吹込み種油（blown seed oil）、吹込み油（blown fat）、トリグリセリド由来のテレマー（telemer）、高分子量の複合体エステル、ポリアルキルメタクリレート（polyalkylmetacrylate）、ポリメタクリレートコポリマー、スチレンブタジエンゴム、マラン-スチレン（malan-styren）コポリマー、ポリイソブチレン、およびエチレン-プロピレンコポリマー）を必要とし得る。安定性のために、この組成物はまた、カップリング剤または界面活性剤（例えば、ポリエチレングリコールエステル、グリセリルオレート、ソルビタンオレート、および脂肪族アルカノールアミド）を必要とし得る。ワニスを減少させるために、ゴムおよびスラッジ処方物、酸化防止剤および分散剤の添加（例えば、緩衝フェノール、芳香族アミンおよびスクシンイミド）が必要とされ得る。可溶性油処方物（水、鉱油または可溶化剤をさらに含み得る）のために、この組成物はまた、生物耐性を増大させるために、抗細菌化合物および抗真菌化合物を必要とし得る。本発明の組成物は、良好な残留時間、フィルム強度、負荷保持能力、および化合物の良好な安定度を有する（メチルソイエート / 極性非塩素系系極圧添加系および任意の増粘剤など）。

10

【0010】

本発明は、脂肪酸のメチルエステルと、極性非塩素系系極圧添加剤を含む組成物に関し、この組成物は、（a）作動強度のストレートオイル、（b）作動強度の可溶性油に希釈可能な可溶性油濃縮物、あるいは（c）希釈剤を用いて作動強度に希釈した可溶性油のいずれかであり得、組成物が作動強度である場合、金属作動の間、金属部分を効率的に潤滑し、そして環境および安全性の利点を提供する。本発明の1つの実施形態において、鉱油も添加水も存在しない。

20

【0011】

この組成物は、作動強度にて、高温、高荷重、高トルク、高摩擦および / または高速の条件下で、金属部分を効率的に潤滑する。これは、少なくとも約130の四球EP LWI試験（four-ball EP LWI test）において、潤滑特性、および少なくとも約620kgの四球EP焼付き点の極度な抗磨耗 / 極圧特性を有する高性能流体であり得る。この組成物はまた、少なくとも約800kgの四球EP焼付き点を伝え得る。さらに、これは、少なくとも約4500lbのFalex EP（ASTM D3233）で潤滑であり得る。

30

【0012】

脂肪酸のメチルエステルは、植物油または動物脂肪のトリグリセリドに由来するC₅ ~ C₂₂メチルエステルである。本発明の1実施形態において、脂肪酸のメチルエステルは、大豆油、ラード、タロウ、ココナッツ油、アブラナ（キャノーラ）油、ピーナッツ油、ハマナ油、ヒマワリ油のメチルエステルおよび組み合わせからなる群より選択されるオイルのメチルエステルであり得る。別の実施形態において、この脂肪酸のメチルエステルはまた、大豆油のメチルエステルであり得る。さらに、この脂肪酸のメチルエステルは、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸のメチルエステルであり得る。トリグリセリドのメチルエステルは、Soy Gold 6000またはSoy Gold 1000であり得る。

40

【0013】

本発明の1つの局面において、極性非塩素系系極圧添加剤は、硫黄ベースの誘導体またはリンベースの誘導体である。極性非塩素系系極圧添加剤は、アミンホスフェート、プロパノアミンホスフェート、ブチルアミンホスフェート、ホスフェートエステル、有機ホスファイト（organophosphate）、硫化脂肪エステル、硫化炭化水素、硫化トリグリセリド、アルキルポリスルフィド、長鎖アルキルアミンホスフェート、リン酸のアルキルアミンまたはアルカノールアミンの塩および組み合わせからなる群より選

50

択される。別の局面において、極性非塩素系極圧添加剤は、Desilube 77、RheinChemie RC 8000およびRheinChemie RC2540、RheinChemie 2515、RheinChemie 2526、Lubrizol 5340L、Nonyl Polysulfide、Vanlube 672、Rhodia Lubrhosphos LL-550、またはEICO 670からなる群より選択される。

【0014】

本発明の別の局面において、この組成物はさらに、増粘剤を含み得る。好ましい粘性は、40にて少なくとも約30cStであり得る。この増粘剤は、吹込み種油、吹込み油、トリグリセリド由来のテレマー、高分子量の複合体エステル、ポリマーエステル、吹き込みヒマシ油(brown castor oil)、ポリアルキルメタクリレート、ポリメタクリレートコポリマー、スチレンブタジエンゴム、エステル-スチレンコポリマー、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンコポリマーおよび組み合わせからなる群より選択され得る。この増粘剤は、G. Pfau Blown Castor Oil Z8、Inolex GC5000、Roh-Max Viscoplex 8-702、Lubrizol 7785またはLubrizol 3702であり得る。この増粘剤は、この組成物が、40で少なくとも約100cStの運動学的粘性によって表されるような残留時間、少なくとも約120kgの四球初期移着負荷(four-ball initial seizure load)として測定されるようなフィルム強度、少なくとも約130の四球磨耗指標(four-ball load wear index)によって測定されるような負荷保持能力、およびトリグリセリドのメチルエステルと極性非塩素系極圧添加剤との間の適合性を有することを可能にする。

10

20

【0015】

本発明のなお別の実施形態において、この組成物はさらに、安定化カップリング剤および/または界面活性剤を含む。カップリング剤および/または界面活性剤は、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールエステル、グリセリルオレエート、グリセリルモノオレエート、ソルビタンオレエート、脂肪アルカノールアミドおよび組み合わせからなる群より選択される。本発明の1つの局面において、作動強度ストレートオイル組成物はさらに、洗浄剤(detergent)(界面活性剤(surfactant))を含み得る。なおさらなる局面において、この組成物はさらに、酸化防止剤および/または分散剤を含み得る。この酸化防止剤および/または分散剤は、緩衝フェノール、芳香族アミン、スクシンイミドおよび組み合わせからなる群より選択される。この酸化防止剤および/または分散剤はまた、Lubrizol 7652(Lubrizol Corporation製)、Irganox L109またはIrganox L57(Ciba Corporation製)からなる群より選択され得る。分散剤はまた、HiTec 646(Ethyl Corporation製)であり得る。

30

【0016】

本発明の1つの局面において、この組成物は、約20%~約95%のメチルソイエート、約5%~約25%の極性非塩素系極圧添加剤、約50%までの増粘剤、約10%までのカップリング剤および/または界面活性剤、ならびに約25%までの酸化防止剤および/または分散剤を含む。別の局面において、この組成物は、約45%~約90%のメチルエステル、約5%~約15%の極性非塩素系極圧添加剤、および約5%~約7.5%のグリセリルモノオレエートを含む。脂肪酸のメチルエステル 対 極性非塩素系極圧添加剤の比は、約50:1~約1:2であり得る。

40

【0017】

本発明はさらに、潤滑目的のために本発明の組成物を使用する方法に関し、この方法は、金属作動の間に、組成物を金属部分に塗布する工程を包含する。

【0018】

本発明のなおさらなる実施形態はまた、濃縮可溶性油である組成物に関する。この組成物は、約5%~約90%の脂肪酸のメチルエステル、約3%~約20%の極性非塩素系極

50

圧添加剤、および約10%までの水を含み得る。

【0019】

この組成物は、約5%～約90%の脂肪酸のメチルエステル、約1%～約20%の極性非塩素系極圧添加剤、約10%～約50%の乳化剤、約10%までの酸化防止剤、約1%～約10%の殺生物剤、約5%～約40%の腐食防止剤、約10%までのカップリング剤、約10%までの消泡剤、約10%までの水、および約90%までの鉱油を含み得る。この実施形態の1つの局面において、メチルエステルはメチルソイートである。

【0020】

メチルエステル 対 極性非塩素系極圧添加剤の比は、約1:2～約50:1であり得る。脂肪酸のメチルエステル 対 極性非塩素系極圧添加剤の比は、約30:1～約2:1であり得る。 10

【0021】

この実施形態はさらに、約90%までの鉱油を含み得る。本発明のこの局面において、この組成物は、約5%～約90%のメチルエステル、約20%～約35%の極性非塩素系極圧添加剤、および約5%～約90%の鉱油を含み得る。この組成物はさらに、約5%～約90%のトリグリセリドまたはトリグリセリドのメチルエステル、約1%～約20%の極性非塩素系極圧添加剤、約10%～約50%の乳化剤、約10%までの酸化防止剤、約1%～約10%の殺生物剤、約5%～約40%の腐食防止剤、約10%までのカップリング剤、約10%までの消泡剤、約10%までの水および約90%までの鉱油であり得る。

【0022】

なおさらなる局面において、この組成物は、脂肪酸のメチルエステル、極性非塩素系極圧添加剤および鉱油の混合物(約1:2:6の比)である。これはまた、メチルエステル、極性非塩素系極圧添加剤および鉱油の混合物(約9:1:0の比)を含み得る。 20

【0023】

なおさらなる局面において、組成物は、細菌および真菌の形成を予防するのに有効な、抗細菌および/または抗真菌の化合物を含み得る。この組成物は、約5%～約90%のメチルエステル、約3%～約20%の極性非塩素系極圧添加剤、約10%までの水、約10%までのカップリング剤、5%～40%の腐食防止剤、約10%までの殺生物剤、約10%～50%の乳化剤、約6%までの酸化防止剤および約5%までの消泡剤であり得る。

【0024】

なお別の実施形態において、本発明は、可溶性油組成物作製の方法に関し、この方法は、以下を包含する:(a)可溶性油濃縮物を形成するために、極圧非塩素化添加剤と脂肪酸のメチルエステルとを合わせる工程、および(b)作動強度まで濃縮物を水で希釈する工程。これはさらに、安定性を高めるためのカップリング剤、腐食防止剤、細菌および真菌の形成を減少させるのに有効な乳化剤、抗細菌および/または抗真菌の化合物を添加する工程をさらに包含し得る。 30

【0025】

本発明の可溶性油は、少なくとも約50%、75%もしくは95%の希釈剤を含み得る。この希釈剤は水であり得る。可溶性油は、約5%～約50%のメチルエステル、および約5%～約20%の極性非塩素系極圧添加剤を含み得、メチルエステル 対 極性非塩素系極圧添加剤の比は、約1:1～約50:1、好ましくは約20:1までまたは約10:1までの範囲である。 40

【0026】

この油はさらに、安定性を増大させるためのカップリング剤、腐食防止剤、乳化剤、抗細菌、抗真菌の化合物、および組み合わせからなる群より選択される可溶性油調整剤(conditioner)を含み得る。この組成物は、約5%～約90%のメチルエステル、約3%～約20%の極性非塩素系極圧添加剤、約10%～約50%の乳化剤、約10%までの酸化防止剤、約1%～約10%の殺生物剤、約5%～約40%の腐食防止剤、約10%までのカップリング剤、約10%までの消泡剤、約10%までの水および約90%までの鉱油を含み得る。 50

【0027】

本発明は、金属表面を潤滑するための金属作動流体を提供し、これは、極性末端基および非極性炭化水素鎖 ($C_5 \sim C_{22}$) を有し、約200 ~ 約300 の範囲の沸点のベース流体化合物、ならびに極性非塩素系極圧添加剤、を含み、金属作動の間、ベース流体化合物は、沸点以下の温度で金属表面を潤滑し、そして沸点において金属表面から熱を除去し、極圧添加剤は、濃度を増加し、そして温度が該ベース流体の沸点を超えるとときに該金属表面と化学的に反応し、該金属作動流体は、該ベース流体の沸点以下、沸点、および沸点以上の温度における故障を妨げるために、金属作動の間、金属表面を効果的に潤滑させる。

【0028】

本発明の組成物は、鉱油ベースの塩素化パラフィン金属作動流体に少なくとも等価な金属作動性能を有する。

【0029】

全てのこのような組成物において、脂肪酸メチルエステルは、好ましくは、大豆メチル (methyl soyate) である。

【0030】

さらなる目的および利点は、説明、図面および実施例を考慮すると明らかになる。

【0031】

(好ましい実施形態の詳細な説明)

本発明の好ましい実施形態を記載することにおいて、特定の用語法が、明瞭さのために使用される。しかし、本発明は、そのように選択された特定の用語法に限定されることを意図しない。それぞれの特定の要素が、全ての技術的に等価なもの (類似の目的を達成するために、類似の様式で操作する) を含むことが理解されるべきである。本明細書中に引用されるそれぞれの参考文献は、それぞれが個々に参考として援用されるかのように、参考として援用される。

【0032】

本発明は、重負荷用の金属作動適用のために、天然油 (例えば、大豆油) に基づく流体を提供する。極性非塩素系極圧 (EP) 添加剤と組み合わせた脂肪酸メチルエステルに基づく好ましい組成物は、独特の特徴を有する。この組合せは、既存の鉱油ベースの対応物よりもかなり優れた、顕著な極圧特性 / 抗摩耗特性を示す。脂肪酸またはトリグリセリドのメチルエステルおよび極性非塩素系極圧添加剤の組合せを含む本発明の組成物は、精密打抜き (ファインブランキング) 操作の実際の実地試験において、約15%、35%および55%もの塩素まで含む塩素化パラフィン鉱油ベースの流体を置き換えた。大豆メチルおよび極性非塩素系極圧添加剤によって作製される相乗効果は、塩素含有EP添加剤が一般的に必要とされる潤滑レジメンにおけるギャップを埋めることができる。

【0033】

一般的に、本発明は、植物種子または動物脂肪由来の脂肪酸またはトリグリセリドのメチルエステル ($C_5 \sim C_{22}$) を利用する。本明細書に開示される大豆メチル (大豆油のメチルエステル) は、市販される。例として、A. G. Environmental Products による Soy Gold (好ましくは、Soy Gold 6000 および Soy Gold 1000) が挙げられる。脂肪酸またはトリグリセリドのメチルエステルの他の例としては、Oleocal ME-70、Oleocal ME-112、Oleocal ME-30、Erucial ME-106、Lambent Technologies の製品; および FAME、脂肪酸メチルエステル、Cargill の製品。脂肪酸またはトリグリセリドのメチルエステルは、合成的に誘導され得るか、または天然産物 (例えば、豚脂、獣脂、大豆油、ココナッツ油、菜種油 (カノーラ油)、ピーナッツ油、ヒマワリ油、またはハマナ油) 由来であり得る。これらの天然油は、代表的に、 C_{16} パルミチン酸、および C_{18} ステアリン、オレイン、リノール、およびリノレンを含む。組成物は、約20% ~ 約95% の大豆メチルから構成され得る。好ましくは、大豆メチルは、組成物の30%、40%、50%、55%、60%、65%、75%、80%、

10

20

30

40

50

85%または90%まで、または約30%、40%、50%、55%、60%、65%、75%、80%、85%または90%の量である。より好ましくは、大豆メチルは、組成物の90%まで、または約90%の量である。脂肪酸メチルエステルは、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、パルミチン酸、またはステアリン酸のメチルエステルであり得、天然由来または合成的製造され得、あるいはこれらの組合せであり得る。異種天然油から直接由来する脂肪酸メチルエステルを製造することは、純粋な個々の脂肪酸メチルエステルを製造するよりも単純かつ経済的であり、その結果が適切であることが明らかである。従って、用語「脂肪酸メチルエステル」は、天然油由来の異種調製物および純粋な組成物の両方を包含することが意図される。

【0034】

脂肪酸またはトリグリセリドのメチルエステルに加えて、丈夫な塩化パラフィン置換金属作動流体を産生するために、1以上の極圧添加剤が必要とされる。特に、本発明は、脂肪酸またはトリグリセリドのメチルエステルと、極性非塩素系極圧（EP）添加剤（好ましくは環境的に応答性であるもの（例えば、硫黄ベースまたはリンベースのリン酸アミン（例えば、リン酸エステル、有機亜リン酸塩、硫化炭化水素、硫化トリグリセリド、アルキルポリスルフィド、およびリン酸のアルキルアミン塩もしくはアルカノールアミン塩））との組合せに関する。これらの2つの成分の組み合わせは、優れた極圧性能を提供し、この性能は、従来の塩基流体EPブレンドにおいてはめったに観察されない。この新規処方物は、これらが、表1における以下の本発明の生成物について実証されたような、少なくとも400、好ましくは620kg、多くは800kgほど大きい、そしてさらに800+kgの、四球EP焼付き点（ASTM D 2783）を付与し得るという点で、既存の生分解性処方物よりも優れた、驚くべき、かつ予想外の性能特徴を提供する。

【0035】

高性能金属作動潤滑剤は、産業において多くの用途を有する。最終使用者の特定の必要性を満たすために、潤滑剤が種々の性能特徴を有することがしばしば必要である。潤滑剤の性能特徴はしばしば、四球EP LWI（極圧負荷磨耗指数；Extreme Pressure Load Wear Index）、四球焼付き点（Weld Point）、四球ISL（初期移着負荷；Initial Seizure Load）およびFalex失敗負荷（Falex Fail Load）に関して測定される。これらの特徴の各々は、関連した所望のレベルを有するが、特定の潤滑剤使用者の特定の必要性は、わずかに1つのパラメーターが所望の範囲内にあることを必要とし得る。

【0036】

本明細書中で使用される場合、語句「四球LWI」（負荷保有性能の尺度としても公知）とは、潤滑剤が適用された負荷での磨耗を防ぐ能力の指数をいう。本試験の条件下では、約0.1対数単位の間隔を有するキログラム重での特定の負荷は、焼付き前に10回にわたって1つの回転球によって、別の3つの静止球へと適用される（ASTM D 2783）。本発明の組成物は、少なくとも約40のLWI値を提供する。本発明による高性能金属作動潤滑剤は、130以上のLWI値を有する潤滑剤である。

【0037】

本明細書中で使用される場合、語句「四球焼付き点」とは、回転球が停止して3つの静止球へと焼付けられる、キログラム重での最低の適用負荷をいう。これは、この潤滑剤の極圧レベルを超えたことを示す（ASTM D 2783）。この試験は、400、500、620、800、および800+の最高値にて、段階的にレベルを示す。本明細書に定義される場合、高性能金属作動潤滑剤は、少なくとも620kg、好ましくは800kgまたは800kgを超える（800+）の焼付き点を有する潤滑剤である。

【0038】

本明細書中で使用される場合、語句「四球ISL」（初期移着負荷）とは、回転球と3つの静止球との間で金属同士の接触が生じる、キログラム重での最低の適用負荷をいう。本明細書で定義される場合、高性能金属作動潤滑剤は、120kg以上のISL値を有するべきである。この値はまた、潤滑剤の油膜強度の尺度である。

10

20

30

40

50

【0039】

Fallex PinおよびVee Block試験法は、回転鋼ジャーナルを、潤滑剤サンプル中に浸漬された2つの静止Vブロックに対して 290 ± 10 rpmで回転させることからなる。負荷（ポンド重）は、ラチェット機構によってVブロックへと適用される。増加する負荷が、破損するまで連続して適用される。得られた失敗負荷値は、低レベル、中レベルおよび高レベルの極圧特性を有する流体を識別するために供される。本明細書で定義される場合、高性能金属作動潤滑剤は、4,000 lbの、好ましくは4500 lbの、または4500 lbを超える、最小失敗負荷値を有する潤滑油である。この方法（ASTM D 3233）は、希釈された可溶性油サンプルについて特に有用である。

【0040】

10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370
380
390
400
410
420
430
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
640
650
660
670
680
690
700
710
720
730
740
750
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
1060
1070
1080
1090
1100
1110
1120
1130
1140
1150
1160
1170
1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550
1560
1570
1580
1590
1600
1610
1620
1630
1640
1650
1660
1670
1680
1690
1700
1710
1720
1730
1740
1750
1760
1770
1780
1790
1800
1810
1820
1830
1840
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
2030
2040
2050
2060
2070
2080
2090
2100
2110
2120
2130
2140
2150
2160
2170
2180
2190
2200
2210
2220
2230
2240
2250
2260
2270
2280
2290
2300
2310
2320
2330
2340
2350
2360
2370
2380
2390
2400
2410
2420
2430
2440
2450
2460
2470
2480
2490
2500
2510
2520
2530
2540
2550
2560
2570
2580
2590
2600
2610
2620
2630
2640
2650
2660
2670
2680
2690
2700
2710
2720
2730
2740
2750
2760
2770
2780
2790
2800
2810
2820
2830
2840
2850
2860
2870
2880
2890
2900
2910
2920
2930
2940
2950
2960
2970
2980
2990
3000
3010
3020
3030
3040
3050
3060
3070
3080
3090
3100
3110
3120
3130
3140
3150
3160
3170
3180
3190
3200
3210
3220
3230
3240
3250
3260
3270
3280
3290
3300
3310
3320
3330
3340
3350
3360
3370
3380
3390
3400
3410
3420
3430
3440
3450
3460
3470
3480
3490
3500
3510
3520
3530
3540
3550
3560
3570
3580
3590
3600
3610
3620
3630
3640
3650
3660
3670
3680
3690
3700
3710
3720
3730
3740
3750
3760
3770
3780
3790
3800
3810
3820
3830
3840
3850
3860
3870
3880
3890
3900
3910
3920
3930
3940
3950
3960
3970
3980
3990
4000
4010
4020
4030
4040
4050
4060
4070
4080
4090
4100
4110
4120
4130
4140
4150
4160
4170
4180
4190
4200
4210
4220
4230
4240
4250
4260
4270
4280
4290
4300
4310
4320
4330
4340
4350
4360
4370
4380
4390
4400
4410
4420
4430
4440
4450
4460
4470
4480
4490
4500
4510
4520
4530
4540
4550
4560
4570
4580
4590
4600
4610
4620
4630
4640
4650
4660
4670
4680
4690
4700
4710
4720
4730
4740
4750
4760
4770
4780
4790
4800
4810
4820
4830
4840
4850
4860
4870
4880
4890
4900
4910
4920
4930
4940
4950
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
5030
5040
5050
5060
5070
5080
5090
5100
5110
5120
5130
5140
5150
5160
5170
5180
5190
5200
5210
5220
5230
5240
5250
5260
5270
5280
5290
5300
5310
5320
5330
5340
5350
5360
5370
5380
5390
5400
5410
5420
5430
5440
5450
5460
5470
5480
5490
5500
5510
5520
5530
5540
5550
5560
5570
5580
5590
5600
5610
5620
5630
5640
5650
5660
5670
5680
5690
5700
5710
5720
5730
5740
5750
5760
5770
5780
5790
5800
5810
5820
5830
5840
5850
5860
5870
5880
5890
5900
5910
5920
5930
5940
5950
5960
5970
5980
5990
6000
6010
6020
6030
6040
6050
6060
6070
6080
6090
6100
6110
6120
6130
6140
6150
6160
6170
6180
6190
6200
6210
6220
6230
6240
6250
6260
6270
6280
6290
6300
6310
6320
6330
6340
6350
6360
6370
6380
6390
6400
6410
6420
6430
6440
6450
6460
6470
6480
6490
6500
6510
6520
6530
6540
6550
6560
6570
6580
6590
6600
6610
6620
6630
6640
6650
6660
6670
6680
6690
6700
6710
6720
6730
6740
6750
6760
6770
6780
6790
6800
6810
6820
6830
6840
6850
6860
6870
6880
6890
6900
6910
6920
6930
6940
6950
6960
6970
6980
6990
7000
7010
7020
7030
7040
7050
7060
7070
7080
7090
7100
7110
7120
7130
7140
7150
7160
7170
7180
7190
7200
7210
7220
7230
7240
7250
7260
7270
7280
7290
7300
7310
7320
7330
7340
7350
7360
7370
7380
7390
7400
7410
7420
7430
7440
7450
7460
7470
7480
7490
7500
7510
7520
7530
7540
7550
7560
7570
7580
7590
7600
7610
7620
7630
7640
7650
7660
7670
7680
7690
7700
7710
7720
7730
7740
7750
7760
7770
7780
7790
7800
7810
7820
7830
7840
7850
7860
7870
7880
7890
7900
7910
7920
7930
7940
7950
7960
7970
7980
7990
8000
8010
8020
8030
8040
8050
8060
8070
8080
8090
8100
8110
8120
8130
8140
8150
8160
8170
8180
8190
8200
8210
8220
8230
8240
8250
8260
8270
8280
8290
8300
8310
8320
8330
8340
8350
8360
8370
8380
8390
8400
8410
8420
8430
8440
8450
8460
8470
8480
8490
8500
8510
8520
8530
8540
8550
8560
8570
8580
8590
8600
8610
8620
8630
8640
8650
8660
8670
8680
8690
8700
8710
8720
8730
8740
8750
8760
8770
8780
8790
8800
8810
8820
8830
8840
8850
8860
8870
8880
8890
8900
8910
8920
8930
8940
8950
8960
8970
8980
8990
9000
9010
9020
9030
9040
9050
9060
9070
9080
9090
9100
9110
9120
9130
9140
9150
9160
9170
9180
9190
9200
9210
9220
9230
9240
9250
9260
9270
9280
9290
9300
9310
9320
9330
9340
9350
9360
9370
9380
9390
9400
9410
9420
9430
9440
9450
9460
9470
9480
9490
9500
9510
9520
9530
9540
9550
9560
9570
9580
9590
9600
9610
9620
9630
9640
9650
9660
9670
9680
9690
9700
9710
9720
9730
9740
9750
9760
9770
9780
9790
9800
9810
9820
9830
9840
9850
9860
9870
9880
9890
9900
9910
9920
9930
9940
9950
9960
9970
9980
9990
10000

【0041】

現実世界の現場試験は、既存の市販の金属作動流体を、実際の生産において実験用金属作動流体で置き換える使用者によって用いられる手順である。各試験の条件およびパラメーターは、使用者の特定の装置および性能状況に対して高度に個別化される。

【0042】

30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370
380
390
400
410
420
430
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
640
650
660
670
680
690
700
710
720
730
740
750
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
1060
1070
1080
1090
1100
1110
1120
1130
1140
1150
1160
1170
1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550
1560
1570
1580
1590
1600
1610
1620
1630
1640
1650
1660
1670
1680
1690
1700
1710
1720
1730
1740
1750
1760
1770
1780
1790
1800
1810
1820
1830
1840
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
2030
2040
2050
2060
2070
2080
2090
2100
2110
2120
2130
2140
2150
2160
2170
2180
2190
2200
2210
2220
2230
2240
2250
2260
2270
2280
2290
2300
2310
2320
2330
2340
2350
2360
2370
2380
2390
2400
2410
2420
2430
2440
2450
2460
2470
2480
2490
2500
2510
2520
2530
2540
2550
2560
2570
2580
2590
2600
2610
2620
2630
2640
2650
2660
2670
2680
2690
2700
2710
2720
2730
2740
2750
2760
2770
2780
2790
2800
2810
2820
2830
2840
2850
2860
2870
2880
2890
2900
2910
2920
2930
2940
2950
2960
2970
2980
2990
3000
3010
3020
3030
3040
3050
3060
3070
3080
3090
3100
3110
3120
3130
3140
3150
3160
3170
3180
3190
3200
3210
3220
3230
3240
3250
3260
3270
3280
3290
3300
3310
3320
3330
3340
3350
3360
3370
3380
3390
3400
3410
3420
3430
3440
3450
3460
3470
3480
3490
3500
3510
3520
3530
3540
3550
3560
3570
3580
3590
3600
3610
3620
3630
3640
3650
3660
3670
3680
3690
3700
3710
3720
3730
3740
3750
3760
3770
3780
3790
3800
3810
3820
3830
3840
3850
3860
3870
3880
3890
3900
3910
3920
3930
3940
3950
3960
3970
3980
3990
4000
4010
4020
4030
4040
4050
4060
4070
4080
4090
4100
4110
4120
4130
4140
4150
4160
4170
4180
4190
4200
4210
4220
4230
4240
4250
4260
4270
4280
4290
4300
4310
4320
4330
4340
4350
4360
4370
4380
4390
4400
4410
4420
4430
4440
4450
4460
4470
4480
4490
4500
4510
4520
4530
4540
4550
4560
4570
4580
4590
4600
4610
4620
4630
4640
4650
4660
4670
4680
4690
4700
4710
4720
4730
4740
4750
4760
4770
4780
4790
4800
4810
4820
4830
4840
4850
4860
4870
4880
4890
4900
4910
4920
4930
4940
4950
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
5030
5040
5050
5060
5070
5080
5090
5100
5110
5120
5130
5140
5150
5160
5170
5180
5190
5200
5210
5220
5230
5240
5250
5260
5270
5280
5290
5300
5310
5320
5330
5340
5350
5360
5370
5380
5390
5400
5410
5420
5430
5440
5450
5460
5470
5480
5490
5500
5510
5520
5530
5540
5550
5560
5570
5580
5590
5600
5610
5620
5630
5640
5650
5660
5670
5680
5690
5700
5710
5720
5730
5740
5750
5760
5770
5780
5790
5800
5810
5820
5830
5840
5850
5860
5870
5880
5890
5900
5910
5920
5930
5940
5950
5960
5970
5980
5990
6000
6010
6020
6030
6040
6050
6060
6070
6080
6090
6100
6110
6120
6130
6140
6150
6160
6170
6180
6190
6200
6210
6220
6230
6240
6250
6260
6270
6280
6290
6300
6310
6320
6330
6340
6350
6360
6370
6380
6390
6400
6410
6420
6430
6440
6450
6460
6470
6480
6490
6500
6510
6520
6530
6540
6550
6560
6570
6580
6590
6600
6610
6620
6630
6640
6650
6660
6670
6680
6690
6700
6710
6720
6730
6740
6750
6760
6770
6780
6790
6800
6810
6820
6830
6840
6850
6860
6870
6880
6890
6900
6910
6920
6930
6940
6950
6960
6970
6980
6990
7000
7010
7020
7030
7040
7050
7060
7070
7080
7090
7100
7110
7120
7130
7140
7150
7160
7170
7180
7190
7200
7210
7220
7230
7240
7250
7260
7270
7280
7290
7300
7310
7320
7330
7340
7350
7360
7370
7380
7390
7400
7410
7420
7430
7440
7450
7460
7470
7480
7490
7500
7510
7520
7530
7540
7550
7560
7570
7580
7590
7600
7610
7620
7630
7640
7650
7660
7670
7680
7690
7700
7710
7720
7730
7740
7750
7760
7770
7780
7790
7800
7810
7820
7830
7840
7850
7860
7870
7880
7890
7900
7910
7920
7930
7940
7950
7960
7970
7980
7990
8000
8010
8020
8030
8040
8050
8060
8070
8080
8090
8100
8110
8120
8130
8140
8150
8160
8170
8180
8190
8200
8210
8220
8230
8240
8250
8260
8270
8280
8290
8300
8310
8320
8330
8340
8350
8360
8370
8380
8390
8400
8410
8420
8430
8440
8450
8460
8470
8480
8490
8500
8510
8520
8530
8540
8550
8560
8570
8580
8590
8600
8610
8620
8630
8640
8650
8660
8670
8680
8690
8700
8710
8720
8730
8740
8750
8760
8770
8780
8790
8800
8810
8820
8830
8840
8850
8860
8870
8880
8890
8900
8910
8920
8930
8940
8950
8960
8970
8980
8990
9000
9010
9020
9030
9040
9050
9060
9070
9080
9090
9100
9110
9120
9130
9140
9150
9160
9170
9180
9190
9200
9210
9220
9230
9240
9250
9260
9270
9280
9290
9300
9310
9320
9330
9340
9350
9360
9370
9380
9390
9400
9410
9420
9430
9440
9450
9460
9470
9480
9490
9500
9510
9520
9530
9540
9550
9560
9570
9580
9590
9600
9610
9620
9630
9640
9650
9660
9670
9680
9690
9700
9710
9720
9730
9740
9750
9760
9770
9780
9790
9800
9810
9820
9830
9840
9850
9860
9870
9880
9890
9900
9910
9920
9930
9940
9950
9960
9970
9980
9990
1000

【0046】

本明細書中で使用される場合、良好な安定性を有する潤滑剤組成物とは、持続した期間（代表的には少なくとも1ヶ月、好ましくは少なくとも3ヶ月または少なくとも6ヶ月）にわたって分離、変色または清澄性の変化の何の徴候も示さない、均質または透明な組成物をいう。「良好な安定性」は、多くの適用に望ましいとはいえ、いくつかの適用（例えば、「一旦終わった（once through）」適用）については必要ではなく、そして本発明を限定する要因であるとはみなされるべきではないことに留意すべきである。いくつかの状況では、比較的不安定な処方物が使用直前に調製されて、あらゆる経時的安定性の問題を実質的に低減し得る。

【0047】

本発明の例示的な実施形態では、極性非塩素系極圧添加剤は、硫黄ベースもしくはリンベースの誘導体または極性でかつメチルエステルと一緒にワークピースの金属表面と相互作用するに立体的に充分小さい組み合わせであり、好ましくは環境的に応答性である極性非塩素系極圧添加剤である。

【0048】

用語リンベースの極性非塩素系極圧添加剤とは、リンベースのアミンリン酸塩（リン酸のアルキルアミン塩もしくはアルカノールアミン塩、ブチルアミンリン酸塩、長鎖アルキルアミンリン酸塩、有機亜リン酸塩、プロパノールアミンリン酸塩、または他の炭化水素アミンリン酸塩（トリエタノールアミンリン酸塩、モノエタノールアミンリン酸塩、ジブチルアミンリン酸塩、ジメチルアミンリン酸塩、およびモノイソプロパノールアミンリン酸塩が挙げられる）が挙げられる）のような、リンベースの誘導体を意味する。リンベースの誘導体は、チオエステルを含むエステルまたはリン含有酸のアミドであり得る。リン化合物が由来する有機部分は、アルキル、アルコール、フェノール、チオール、チオフェノール、またはアミンであり得る。リン酸塩化合物の3つの有機残基は、これらのうちの1つ以上、または組み合わせであり得る。1~4個の炭素化合物を含むアルキル基が、適切である。2~12個の炭素原子の総炭素含有量が、適切である。リンベースの化合物は、酸化リン、リン化物、亜リン酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、およびチオリン酸塩であり得る。

【0049】

極性非塩素系極圧添加剤は、硫黄ベースの誘導体（例えば、硫化脂肪酸エステル、硫化炭化水素、硫化トリグリセリド、多硫化アルキル、および組み合わせ）であり得る。

【0050】

極性非塩素系極圧添加剤は、Desilube 77、RheinChemie RC 8000およびRheinChemie RC2540、RheinChemie 2515、RheinChemie 2526、Lubrizol 5340L、多硫化ノニル、Vanlube 672、Rhodia Lubrhosphos LL-550、もしくはEICO 670または組み合わせからなる群より選択され得る。

【0051】

試験されたいくつかの硫黄ベースまたはリンベースの極圧添加剤のうちで、多くの適用のための大豆メチルにおけるこれらの添加剤の相対的有効性は、一般に、以下のように等級付けされ得る：リン酸のアルキルアミン塩またはアルカノールアミン塩 > 硫化トリグリセリド > 硫化炭化水素 = 多硫化アルキル > 有機亜リン酸塩 > リン酸エステル。好ましくは、極性非塩素系極圧添加剤は、アミンリン酸塩ブレンド（例えば、市販の製品Desilube 77（リン酸と脂肪酸との有機アミン塩の混合物）（Desilube Technology, Inc.によるDesilubeTM 77 Lubricant Additiveに関する製品の記事を参照のこと））である。この組成物は、約2%~30%の極性非塩素系極圧添加剤からなり得る。好ましくは、この極性非塩素系極圧添加剤は、組成物の約0.5%、約1%、約2%、約3%、約5%、約10%、約15%、または約20%以下の量である。極性非塩素系極圧添加剤に対する脂肪酸のメチルエステルまたはトリグリセリドの比は、約1:1.5~約48:1の範囲である。

10

20

30

40

50

【0052】

種子油または動物性脂肪由来の脂肪酸のメチルエステルまたはトリグリセリドの大部分は、低い粘度（40 で5～10 cSt）を示す。特定の金属作動操作に依存して、必要とされる粘度は、適用ごとにより変動し得る。本発明は、タッピング/浸透流体（40 で5～20 cSt）から深絞り（40 で100～2,000 cSt）の広範な金属作動の適用、またはいくつかの実施形態においてはより広い適用に及び得る。本発明は、高い粘度を有する流体を必要とする特定の金属作動操作のために、濃厚なバージョンの組成物を必要とし得る。従って、本発明の1つの局面において、この組成物は、高粘度流体シクナー（例えば、吹込み種子油、吹込み脂肪、トリグリセリド由来のテロマー（telomer）、高分子量の複合エステル、ポリアルキルメタクリレート、ポリメタクリレートコポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、マラン（malan）-スチレンコポリマー、ポリイソブチレン、およびエチレン-プロピレンコポリマー）をさらに含有し得る。好ましくは、吹込みヒマシ油（例えば、Peacock Blown Castor Oil Z-8）および複合エステル（例えば、Lexolube CG-5000）が使用される。大豆メチルおよび極性非塩素系極圧添加剤を、シクナーと組み合わせることにより、良好な滞留時間、フィルム強度、負荷容量、および全ての成分との良好な適合性を有する組成物が提供される。滞留時間とは、ワークピースに適用される流体が、金属作動操作の前に適所に留まり得る持続時間をいう。精密打抜きのために許容される滞留時間を有する流体は、40 で100 cStの最小粘度を有する流体である。全ての成分との良好な適合性を有する金属作動流体は、分離または透明な溶液から濁った外観への変化の兆候を示さない流体である。この組成物は、約50%までのシクナーからなり得る。好ましくは、このシクナーは、組成物の約10%、約15%、約20%、約25%、約30%、または約35%までの量である。

10

20

【0053】

本発明のなお別の局面において、使用される極圧添加剤の型に依存して、脂肪酸のメチルエステルまたはトリグリセリドおよび極性非塩素系極圧添加剤の組成物は、全ての成分の安定性および適合性を改善するために、カップリング剤および/または界面活性剤をさらに含有し得る。ポリエチレングリコールエステル、グリセリルオレート、ソルピタンオレート、および脂肪アルカノールアミドのようなカップリング剤が、一般に有効であることがわかる。この組成物は、約10%までのカップリング剤および/または界面活性剤からなり得る。好ましくは、カップリング剤および/または界面活性剤は、組成物の約1%、約2%、約3%、約5%、約7%、または約7.5%までの量である。

30

【0054】

作動強度のストレートオイル組成物は、界面活性剤（洗浄剤）を含有し得る。本発明のための洗浄剤（界面活性剤）は、硫酸の金属塩、アルキルフェノール、硫化アルキルフェノール、サリチル酸アルキルエステル、ナフタレンおよび他の油溶性モノカルボン酸およびジカルボン酸（例えば、テトラプロピルコハク酸無水物）をさらに含有し得る。中性または高度に塩基性の金属塩（例えば、高度に塩基性のアルカリ土類金属スルホン酸塩（特に、カルシウム塩およびマグネシウム塩））が、このような洗浄剤として頻繁に使用される。ノニルフェノールスルフィドもまた有用である。類似の材料が、アルキルフェノールを市販の二塩化硫黄と反応させることによって作製される。適切なアルキルフェノールスルフィドはまた、アルキルフェノールを硫黄元素と反応させることによって、調製され得る。フェノールの中性塩または塩基性塩（フェネートとして一般的に公知）もまた、洗浄剤として適切であり、ここで、フェノールは、一般に、アルキル置換されたフェノール基であり、ここで、この置換基は、約4～400個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基である。

40

【0055】

本発明の別の局面において、この組成物は、ワニス、ゴムおよびスラッジの形成を減少させるかまたは効果的に回避するために、酸化防止剤および/または分散剤をさらに含有し得る。大豆メチルは、植物性の種子油および動物性脂肪のエステルの大部分と同様に、

50

酸化安定性および熱安定性が鉱油より劣り、そして高応力の条件に供される場合に、容易に分解され得、激しいワニス、ゴムおよびスラッジの形成を導き得る。多数の酸化防止剤および分散剤（例えば、自動車のエンジン油において使用されるもの）が、これらの目的で非常に適切である。ヒンダードフェノールと芳香族アミンとの両方が、効果的である。スクシンイミドは、大豆メチルベースの潤滑剤のために良好な分散剤であることが見出されている。この組成物は、約25%までの酸化防止剤および/または分散剤からなり得る。好ましくは、酸化防止剤および/または分散剤は、組成物の約1%、約3%、約5%、約7%、約10%、または約15%までの量である。

【0056】

本発明の別の実施形態において、可溶性油処方物が、濃厚流体または希釈された流体として提供される。この可溶性油は、ストレートオイルの潤滑性の利点を、水の経済的利点および冷却利点と組み合わせる。脂肪酸のメチルエステルまたはトリグリセリド、極性非塩素系極圧添加剤、および水（または可溶性薬剤）を含有する可溶性油は、鉱油をさらに含有し得る。ここで、脂肪酸のメチルエステルまたはトリグリセリドと、極性非塩素系極圧添加剤組成物との基本的な組み合わせは、種々の可溶性油コンディショナー（例えば、アルカノールアミン、アニオン性および非イオン性の乳化剤、酸化防止剤、殺生物剤、腐食防止剤、カップリング剤、消泡剤、鉱油または水）をさらに含有する。脂肪酸のメチルエステルまたはトリグリセリドは、一般に、濃厚物としての組成物の約5%～約90%の量である。極性非塩素系極圧添加剤は、一般に、組成物の約3%～約50%の量である。乳化剤は、一般に、組成物の約10%～約50%の量である。酸化防止剤は、組成物の約10%までの量である。腐食防止剤は、組成物の約5%～約40%の量である。好ましい実施形態において、腐食防止剤は、ホウ酸誘導体を含有する。カップリング剤は、組成物の約10%までの量である。消泡剤は、組成物の約5%までの量である。水は、濃縮組成物の約10%までの量である。鉱油は、組成物の約90%までの量である。

【0057】

本発明のなおさらなる局面において、抗細菌化合物および/または抗真菌化合物は、菌または細菌の形成を防止するために使用される。さらに、水ベースの金属作動流体は、金属腐食および微生物増殖のような問題を最小限に抑えるために、pHがアルカリ性である必要がある。所望のpHは、約8.5～約10である。可溶性油は、約2%と約50%との間の希釈物（約50:1～1:1の希釈範囲）を使用するよう、水で希釈され得る。使用レベル5%（20:1）に希釈される場合、2つの液体のpHが、所望の範囲である。

【実施例】

【0058】

（実施例）

潤滑性能のスクリーニングのために、四球EPおよびFalex-Pinの両方ならびにVブロックテストを使用した。2つの市販の塩素処理パラフィン/鉱油ベースの流体（35%および55%の塩素を含有する）を入手し、そして参照のために評価した。実世界での実地試験のために、本発明者らは、自動車製品を提供するのに使用される種々のスチール部品を生成する、ファインブランキング適用により、緊密に実験した。3つの塩素処理パラフィンベースの金属作動流体（15%、35%、および55%の塩素を含有する）を、実地試験のために、1つ以上の非塩素流体で置換した。可溶性油流体については、鉱油のみ、鉱油およびトリグリセリド、ならびに鉱油およびトリグリセリドのメチルエステルで調製した塩素処理パラフィンベースの重負荷流体を、参照として使用した。

【0059】

（種々の極圧添加物のスクリーニング）

多くの極圧添加物を、大豆メチル（ダイズ油のメチルエステル）中で混合した。いくつかの場合、カップリング剤または界面活性剤を用いて、ベース流体と極性非塩素系極圧添加物との間の適合性を改善した。

【0060】

約55%までの塩素を含有する市販の重負荷金属作動流体を置換することが、目的であ

った。従って、大豆メチル中でスクリーニングされる極圧添加物の濃度は、比較的高い。低濃度の極性非塩素系極圧添加物は、低濃度の塩素含有極圧添加物が使用されている適用に十分である。確立されている基準は、極性非塩素系極圧添加物の濃度が、A I S I 5 2 1 0 0 スチールの球に対して、6 2 0 k g の四球焼付き点の最小値を提供するのに十分大きいはずであるということである。別の基準は、少なくとも1 3 0 の四球 E P L W I である。実施例および実験データを、表 1 に記録する(実施例 1 ~ 9)。実施例の処方物 1 ~ 6 および 9 は、高性能金属作動流体として適している。

【 0 0 6 1 】

表 1 の結果は、種々の極圧添加物の相対的な性能を示す。これらの処方物のほとんど(実施例 1 ~ 6) は、8 0 0 k g を超える焼付き点を示す。これは、四球試験機器に適用され得る最大負荷である。表 1 に見られるように、四球 L W I の相対性能値を用いて、これらの比較は、以下の通りに等級付けされ得る：リン酸のアルカノール塩およびアルキルアミン塩 > 硫化脂肪エステル > 硫化炭化水素 > アルキルポリスルフィド > 有機亜リン酸塩 > リン酸エステル。最も好ましい処方物は、実施例 1 である。

10

【 0 0 6 2 】

【表 1】

表 1. 大豆メチルにおける種々の極圧添加物のスクリーニング									
	1 ^a	2 ^b	3	4	5	6	7 ^a	8	9
大豆メチル (SoyGold 1000)	77.5	75.0	85.0	85.0	85.0	85.0	77.5	85.0	85.0
アミンリン酸塩 (Desilube 77)	15.0								
プロパノールアミン リン酸塩		10.0							
ブチルアミンリン酸 塩			15.0						
硫化脂肪エステル (Additin RC 2515)				10.0					
硫化脂肪エステル (Additin RC 2526)				5.0					
硫化炭化水素 (Lubrizol TM 5340L)					15.0				
アルキルポリスルフィド (ノニルポリスルフィド)						15.0			
長鎖アルキル アミンリン酸塩 (Vanlube® 672)							15.0		
リン酸エステル (Lubrhophos/LL- 550)								15.0	
有機亜リン酸塩 (ELCO 670)									15.0
四球EP焼付き点	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	500	<500	620
四球EP LWI	239	214	190	164	154	150	89		130
a. カップリング剤として7.5%グリセリルモノオレエート含有									
b. 5%グリセリルモノオレエートおよび10%エトキシ化+トロアミン含有									

表 1 に列挙される成分は、市販されている。Rhein Chemie Corp. による Additin RC 2515 は、硫化植物性脂肪エステルおよび炭化水素である。Rhein Chemie Corp. による Additin RC 2526 は、硫化植物性脂肪酸エステル、脂肪酸、および炭化水素である。Lubrizol Corporation による LubrizolTM 5340L は、硫化オレフィンである。R. T. Vanderbilt による Vanlube (登録商標) 672 は、長鎖アルキルアミンリン酸塩である。Rhone-Poulenc による ANTARA LL-550 (Lubrhophos) は、遊離酸形態の複合有機リン酸エステルである。ELCO Corporation による ELCO-670 は、アルキルホスファイトアルカノールアミンエステルポリマーである。

【0063】

(大豆メチル、ダイズ油、および鉱油の競合EP性能)

種々のベース流体/極性非塩素系極圧添加物混合物の中で、大豆メチル/極圧添加物系の性能は、鉱油処方物およびダイズ油処方物の性能との比較において際立っている(以下

10

20

30

40

50

の表2の結果を参照のこと)。大豆メチルおよび極性非塩素系極圧添加物混合物の潤滑特性は、他の流体と比較され、ここで、5つの極圧添加物が、3つのベース流体(大豆メチル、ダイズ油、および鉱油)中で比較される。15%の総EP濃度において、大豆メチルベースの液体は、一貫して、ダイズ油ベースの流体および鉱油ベースの液体より優れている。1つの例外は、極性非塩素系極圧添加物 - 有機亜リン酸塩である。この例外は、有機亜リン酸塩の低極性に起因する。しかし、この組み合わせにおいてさえも、大豆メチル混合物は、パラフィン油処方物より優れている。この実験結果を表2に記録する(実施例10~20)。四球焼付き点およびLWI結果に基づき、大豆メチルと極性非塩素系極圧添加物との組み合わせ(実施例10、13、および19)は、一貫して、鉱油およびダイズ油の対応物(実施例11、12、14、15、および20)よりも優れている。好ましい処方物は、実施例10、13、および19である。最も好ましい処方物は、実施例10である。

10

【0064】

【表2】

組成 (%)	10 ^a	11 ^{a,c}	12 ^b	13	14	15 ^b	16	17	18	19	20
大豆メチル (SoyGold 1000)	77.5			85.0			85.0			85.0	
パラフィン鉱油 (200 SUS)		72.5			85.0			85.0			85.0
ダイズ油 (IV:120)			80.0			80.0			85.0		
アミンリン酸塩ブレ ンド (Desilube 77)	15.0	15.0	15.0								
有機亜リン酸塩 (ELCO 670)							15.0	15.0	15.0		
硫化炭化水素 (Lubrizol 5340L)				15.0	15.0	15.0					
硫化脂肪 エステル (Additin RC 2515)										10.0	10.0
硫黄化脂肪 エステル (Additin RC 2526)										5.0	5.0
四球EP 焼付き点	800 ⁺	800	800	800 ⁺	800	800	620	620	800	800 ⁺	800
四球EP LWI	239	184	221	154	117	119	143	130	203	164	153
7.5%グリセリルモノオレエート含有 5%グリセリルモノオレエート含有 5%ラード油含有											

20

30

Lubrizol CorporationによるLubrizol 5340Lは、硫化炭化水素である。Sun Oil Companyによるパラフィン鉱油(200 SUS)は、大部分がアルキル炭化水素からなる鉱油である。これは、一般的に、「鉱油」と称される。ダイズ油(IV 120)は、Cargillによって提供される、ヨウ素番号120の市販品である。その一般的な名称は、「ダイズ油」である。

40

【0065】

(大豆メチル/鉱油ブレンドにおけるアミンリン酸塩のEP性能の効果)

大豆メチルおよび極性非塩素系極圧添加物の組み合わせのEP性能を、以下の表3に示すような一連の6つの鉱油/大豆メチルブレンドにおいて実証する。一定のかなり低濃度の極性非塩素系極圧添加物(5%のアミンリン酸塩ブレンド)を含むことで、四球EP焼付き点は、大豆メチル濃度の増加と共に段階的に増加した。四球焼付き点における劇的な増加を、鉱油対大豆メチルの重量比が、10/90に達した場合に観察した。四球焼付き点におけるこの劇的な増加は、種々のベース液/極性非塩素系極圧添加物混合物を使用する潤滑実施者の通常の実験からは予測できないものである。このことは、大豆メチルベース流体と、極性非塩素系極圧添加物との間の相乗作用を示唆する。

50

【0066】

一連の6つの実験を実施し、大豆メチルおよび鉱油の混合物中での極性アミンリン酸塩のブレンド (Desilube 77 - アミンリン酸塩の特許ブレンド) のEP性能を決定した。極性非塩素系極圧添加物およびカップリング剤の濃度を一定に維持した。唯一の変数は、鉱油対大豆メチルの比である。四球焼付き点および負荷摩擦指数を決定した。これらの実験データを、表3に記録する (実施例21~26)。鉱油を含まない大豆メチルEP添加物処方物 (実施例26) は、10/90処方物 (実施例25) よりも優れている。

【0067】

【表3】

組成	21	22	23	24	25	26	26A
パラフィン鉱物油 (200 SUS), Wt. %	90.0	63.0	45.0	27.0	9.0	0	0
ダイズ酸メチル, Wt. %	0	27.0	45.0	63.0	81.0	90.0	90.0 ¹
鉱油/ダイズ酸メチル, Wt %	100/0	70/30	50/50	30/70	10/90	0/100	0/100
グリセリルモノオレエート, Wt. %	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アミンリン酸塩ブレンド (Desilube 77), Wt %	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
四球EP, 焼付き点, kg	400	400	400	500	800	800	800
四球EP, LWI	115	57	64	90	153	167	170

1. Priolube 1400,メチルオレエート, Uniquema

表3に列挙する結果はさらに、本発明に関連するいくつかの重要な局面を明確にする。第1に、大豆メチルと極性非塩素系極圧添加物との間の相乗作用が、ここでも確認される。鉱物ベース処方物と大豆メチルベース処方物との間の四球データを比較すると (実施例21対実施例26)、実施例26の潤滑特性は、ずっと優れている。第2に、大豆メチルと鉱油とのブレンドが経済的理由で使用される場合、大豆メチル対鉱油の正確な比の選択は、EP性能を最大にするために重要である (実施例25対22~24)。第3に、実施例26Aは、オレイン酸の純粋なメチルエステルに基づいており、そしてそのEP性能は、実施例26に相当する。この純粋なメチルオレエートは、メチルオレエート中のわずかな数の炭素間二重結合に起因するその優れた熱安定性および酸化安定性から、異質な大豆メチルよりも好ましくあり得る。好ましい処方物は、実施例26および実施例26Aである。

【0068】

(濃化大豆メチル処方物)

金属作動流体の粘度は、その全体的な性能において重要な役割を果たし得る。金属作動流体の高い粘度は、シクナーの性質に依存して、常在時間、フィルム強度および耐負荷能 (load carrying capacity) を改善し得る。動粘性率、 cSt (mm^2/s) は、再現性のある駆動ヘッドの下、厳密に制御された温度で、一定量の液体が、校正した粘度計のキャピラリーを通して重力下で流れる時間 (秒) を測定することによって得られる。この動粘性率は、測定されたフロー時間とこの粘度計 (ASTM D 445) の校正定数との積である。

【0069】

大豆メチルの粘度は、金属作動流体において使用される鉱油のほとんどと比較して、非常に低い。大豆メチルに基づく金属作動流体のほとんどは、濃化を必要とする。いくつかのシクナーを、選択し、配合しそして評価した。その実験結果を、表4 (実施例27~34) に記録する。2つの市販の金属作動流体 (35%の塩素および55%の塩素を含む) の潤滑性能結果もまた、表4 (比較例35~36) に記録する。シクナーを大豆メチ

10

20

30

40

50

ルベースの金属作動流体と共に使用することが、いくつかの用途において必要であり得る。主な目的は、常在時間、四球ISL（初期移着負荷（initial seizure load））により測定されるフィルム強度、および四球LWIにより測定される耐負荷能を改善することである。常在時間、フィルム強度および耐負荷能は、上で定義される通りであった。

【0070】

表4に列挙されるデータは、大豆メチル流体の粘度が、適切なシックナーを用いることによって容易に上昇し得ることを示す。濃化流体および非濃化流体との間の性能の差異は、実施例27および28に示されるように、有意であり得る。実施例28は、実施例27の濃化バージョンである。実際の現場試験において、実施例28は、35%の塩素流体を首尾良く置換し、一方、実施例27は、しなかった（表5を参照のこと）。好ましい処方物は、実施例27、28、29、30、31、32、33および34である。最も好ましい処方物は、実施例28である。

10

【0071】

実施例35および36は、それぞれ、35%の塩素および55%の塩素を含む市販の金属作動流体である。四球EP性能特性を、参照のために、2種の流体について得た。

【0072】

【表4】

	27	28	29	30	31	32a	33	34	35 ^b	36 ^c
現場試験/サンプル/市販の製品	DL1 5	DL1 5A	DL1 5B	DL1 5C					35% CL	55% CL
大豆メチル (SoyGold 1000)	77.5	62.0	49.0	55.0	60.0	39.0	66.3	65.0		
アミンホスフェートブレンド (Desilube 77)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	19.5	15.3	15.0		
グリセリルモノオレート	7.5	7.5	7.0	5.0	5.0	4.7	3.1	5.0		
ポリマーエステル (Inolex CG 5000)		15.5	29.0							
吹込みヒマシ油 (Z8)				25.0		34.4				
ポリアルキルメタクリレート (Viscoplex 8-702)					20.0					
ポリメタクリレート コポリマー (LZ7785)							15.3			
Malan スチレン コポリマー (LZ3702)								15.0		
40°Cにおける粘度 cSt (SUS)	10 (60)	34.3 (162)	118 (542)	88 (404)	85 (395)	109 (500)	34 (162)	32 (150)	104 (342)	359 (1656)
四球 EP 焼付き点 (kg)	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	315	800 ⁺
四球 EP LWI	239	161	195	203	174	180	150	160	56	191
ISL	126- 160	160- 200	250	250- 315	160- 200	250	160- 200	160- 200		160

a. 2.4%のポリオキシ化トリアミン (Rhodamin PN 430) を含む
b. 市販の塩素化パラフィン/鉱油金属動作流体(35%の塩素を含有)
c. 市販の塩素化パラフィン/鉱油金属動作流体(55%の塩素を含有)

20

30

40

Inolex Chemical Company製のLexolube CG-5000は、ポリエステルである。Geo. Pfau's Sons Company, Inc.製のPeacock Blown Castor Oil Z-8は、酸化された重合化脂肪油である。RohMax USA Inc.製のViscoplex（登録商標）8-702は、高度に精製された鉱油中のメタクリル酸ポリアルキル（PAMA）の溶液である。Lubrizol Corporationにより提供されるLubrizo

50

1 7785は、ポリメタクリレートコポリマーである。Lubrizol Corporationにより提供されるLubrizol 3702は、エステル-スチレンコポリマー(Malan-スチレンコポリマーとしても公知)である。

【0073】

(現場試験のために選択した処方物)

実験的試験および現場試験の結果を、表5に列挙する。

【0074】

【表5】

曲線 No.	製品の説明	溶接点 Kg	LW I	溶接前のス カー直径 mm(kg)	40°Cにお ける粘度 cSt (SUS)	現場試験の結果
1	FB 349 35% 塩素 市販の製品 【実施例35】	315	56	1.93 (250)	104 (482)	現在のWFB製品: 8mmの1018鋼のファインブラン キング: 表面仕上げ 86-124
2	FB 384 55% 塩素 市販の製品 【実施例36】	800 ⁺	191	1.78 (800)	358 (1656)	現在のWFB製品: 16mmの鋼および合金のファイン ブランキング
3	表4からの実 施例27 Desilube BIODRAW 15	800 ⁺	239	1.2 (800)	10 (60)	第1のサンプルを8mmの鋼のファ インブランキングについて試験: 表面仕上げ: 48-133(500細片) 頻繁な処理。全ての結果: 許容不 可
4	表4からの実 施例28 Desilube BIODRAW 15A	800 ⁺	248	1.53 (800)	34 (162)	第2のサンプルを8mmの鋼のファ インブランキングについて試験: 表面 仕上げ: 90-129(500細片)。 全ての結果: 良好
5	Desilube MW 100 鉱油 78% DL77-15% Arlacel 83- 7%	800	239	1.28 (620)	130 (650)	第3のサンプルを1018鋼のファ インブランキングについて試験: 表面仕 上げ: 134-181(100細片)。 全ての結果: 許容不可
6	表4からの実 施例29 Desilube BIODRAW 15B	800 ⁺	237	1.53 (800)	118 (542)	8mmの鋼ストックについて良好。 16mmの鋼のファインブランキングに 対して多すぎるビルドアップ。
7	表4からの実 施例30 Desilube BIODRAW 15C	800 ⁺	272	1.58 (800)	88 (404)	8mmの鋼ストックについて良好。 ツールダイ上の重度のビルドアップ

FB 349は、Benz Oilにより提供される、塩素化パラフィン金属作動流体(35%塩素)である。Arlacel 83およびソルピタンセスキオレート(se squinoleate)は、Uniquomaから提供された。

【0075】

5種の処方物を、ファインブランキングプロセスについて試験した(4種の大豆ベースの流体および1種の鉱油ベースの流体)。試験した第1の流体であるDesilube BioDraw 15は、現場試験をわずかにパスした。Desilube BioDraw 15A(BioDraw 15の濃化バージョン)は、現場試験において非常に良好に機能した。BioDraw 15Aは、35%の塩素を含有する市販の製品に匹敵する性能を示す。

10

20

30

40

50

【0076】

鉱油ベースの流体 (Desilube MW100) は、実施例28のDesilube 15Aと同じEP成分を含む。15Aより高い粘度を有するものの、Desilube MW100は、35%の塩素を置換する現場試験にパスせず、このことは、大豆メチルがこの鉱油よりも優れていることを示す。

【0077】

Desilube BioDraw 15B (実施例29) およびDesilube BioDraw 15C (実施例30) もまた、BioDraw 15 (実施例27) の濃化バージョンであり、そしてBioDraw 15Aよりも高い粘度を示す。ファインブランキングにおいて、これら2つの流体は、良好な常在時間を示し、そして35%の塩素を含有する流体を首尾良く置換する。これらの流体はまた、55%の塩素を必要とする16mmの鋼のファインブランキングに良好な潤滑特性を提供する。55%の塩素置換レベルにおける長期の使用について、ツールダイ上の重度のビルドアップが初めに観察され、これはワークピースの表面あらかの迅速な増加を生じる。

10

【0078】

大豆メチル中の種々の硫黄含有極圧添加物およびリン含有極圧添加物をスクリーニングした後、四球焼付き点の値および基準としての負荷磨耗指数の組合せに基づいて、明らかな傾向が現れる：極圧添加物の極性は、EP性能における重要な役割を果たす。大豆メチル中のEP添加物の極性が高くなるほど、高いEP性能が生じる。対応して、異なる添加物の相対有効性は、以下のようにして評価され得る：リン酸のアルキルアミンまたはアルカノールアミン > 硫化トリグリセリド > 硫化炭化水素 = アルキルポリスルフィド > 有機ホスファイト > リン酸エステル。

20

【0079】

大豆メチル/極性無塩素極圧添加物の組合せのこの特有の挙動を、2つのさらなる流体 (パラフィン鉱油 (200SUS) および大豆油 (IVno120)) を研究して比較することによって、さらに実証する。3つ全ての流体において同じEP処方物および濃度を使用すると、大豆メチルベースの流体は一貫して、鉱油ベースの処方物および大豆油ベースの処方物の両方よりも性能が優れている。唯一の例外は、他の極圧添加物よりもはるかに極性の小さい有機ホスファイトである。これらの結果は、大豆メチルと極性無塩素極圧添加物との間の相乗作用を示唆する。

30

【0080】

一連の6種の処方流体 (実施例21~26) の極圧性能を決定して、大豆メチルと極性無塩素極圧添加物との間の相乗作用の可能性のある機構を解明した。

【0081】

これら6種の流体は、鉱油および大豆メチルを含む。研究した6種のブレンドのうち4種は、様々な重量比を有し、そして5%の極性無塩素極圧添加物 (Desilube 77) および7.5%のグリセリルモノオレートを含有する同じ濃度のEPパッケージと共に処方する。純粋な流体の他に、これら3種のブレンドにおける唯一の差異は、鉱油に対する大豆メチルの重量比である。

【0082】

これらの結果は、大豆メチルと極性無塩素極圧添加物の組合せが、2つの異なる機構で作用し得ることを示唆する。可能な機構のみが存在し、そして本発明の範囲を制限することは意図しない。図3は、大豆油 (bp > 300、MW ~ 900)、大豆メチル (bp 200~300、MW ~ 300)、および鉱油 (bp 300~500、MW 225~700+) の比較可能な特性を例示する。図3に示されるように、大豆油トリグリセリド2の極性基は、金属表面1と相互作用して、幾分か潤滑を提供する。同様に、メチルエステル3の極性ヘッドは、金属表面と相互作用して、非極性炭化水素鎖がこの表面から離れるように整列する。鉱油4は、このような様式で相互作用も整列もしない。

40

【0083】

図4は、本発明の金属作動流体の性能の仮定の機構の局面を示す。図4に示されるよう

50

に、200 より下で、メチルエステル分子3は、図3に示されるように、金属表面1と相互作用している極性基と整列し、ここで極性EP添加物5は、金属表面1の付近または金属表面から離れて、メチルエステルの中に介在する。200~300において、大豆メチル分子は、蒸発し初め、従って、EP分子は、金属表面で濃縮される。300より上で、メチルエステルは、除去され、そしてEP添加物は活性化され、そして金属表面と反応して、表面6において保護化合物(例えば、(リンベースのEP添加物について)ホスフィド、ホスフェートなど)を形成する。

【0084】

大豆メチルおよび極性無塩素極圧添加物の両方は、非常に極性であり、これらは、同じ金属表面に対して競合する傾向がある。大豆メチルの濃度が上昇する場合、当業者は、EP性能が、極性無塩素極圧添加物と比較して、金属表面に吸着された大豆メチルのより高い濃度に起因して、減少するはずであることを予測する。耐磨耗特性の穏やかな上昇が、大豆メチルの臨界濃度に達するまで、大豆メチルの濃度の上昇と共に観察される。この時点で、四球焼付き点(EP特性)における劇的な上昇が、観察される。これは、3つの潤滑様式(水力学的領域、水力学的/境界混合領域、および境界領域)の点で説明され得る。水力学的領域および水力学的/境界混合領域において、大豆メチルの濃度の上昇は、金属表面上に吸着された大豆メチルのより高い平衡濃度に起因して、耐磨耗特性を改善し、そして摩擦係数を減少させる。低い摩擦係数と改善された耐磨耗特性と大豆メチルの高い粘度指数との組合せ効果は、鉱油計中の従来のEP/耐磨耗添加剤および摩擦改変剤のほとんどが浸透し得ない水力学的/境界混合領域の深部まで、優れた潤滑特性を及ぼし得る。これは、大豆メチルの濃度の上昇を伴う、負荷磨耗指数の穏やかな上昇により反映される。しかし、焼付き点の有意な上昇は、大豆メチルの臨界濃度が観察されるまで、検出されない。

【0085】

境界領域において、大豆メチルの濃度は、臨界レベルであるか臨界レベルを超える。ここで、おそらく、異なる潤滑機構が現れる。負荷の増加は、金属の変形および摩擦により生じる局在化した表面温度(金属-金属接触領域)の上昇を生じる。表面温度が、200以上に達すると(大豆メチルは200付近で蒸発し始める)、金属表面からの大豆メチルの脱吸着は、「局在蒸発」を伴う。これは、冷却効果を生じ、そして金属表面から熱を除去する。その間に、吸着した大豆メチル対極性無塩素極圧添加物の濃度比は、揮発性の小さい極圧分子の吸着が増えるように、シフトする。同時に、極性極圧分子の活性化が生じ、結果として、温度の上昇と共に四球焼付き点の急激な上昇により示されるように、極圧性能の劇的な上昇が生じ、従って、金属の融合を防止する。類似の機構が、水および金属エステルと一緒に蒸発する組成の溶解度で生じると考えられる。

【0086】

(高性能金属作動流体における酸化防止剤および分散剤の使用)

本発明は、最大55%までの高い塩素含有量を含む塩素化パラフィン流体の置換を可能にする。このタイプの高塩素含有流体は、高温、高い負荷、高いトルク、高摩擦および高速の非常に過酷な条件下で用いられている。大豆メチルは、ほとんどの野菜種油および動物性脂肪のエステルと同様に、酸化安定性および熱安定性において鉱油より劣っており、そして非常に応力のかかる条件に供された場合、容易に分解し得る。55%の塩素を含む流体を置換する大豆メチルベースの流体を使用する2つの初期の現場試験において、トルダイ上に多くのワニス、ゴム状物およびスラッジが形成することに起因して、困難性を被った。

【0087】

大豆メチル/極性無塩素極圧添加処方物における酸化防止剤および/または分散剤の使用は、多くの高性能用途に好ましい。改変されたFalexベンチ手順による多数の処方物の試験は、大豆メチルベースの金属作動流体における酸化防止剤および/または分散剤の適切な組合せの使用が、ファインブランキング条件下でのワニス、ゴム状物およびスラッジの形成を有意に減少させ得ることを示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

表 6 (実施例 3 7 ~ 4 3) は、酸化防止剤 / 分散剤の組合せを使用した場合のファインブランキング適用におけるワニス / ゴム状物 / スラッジの形成における差違を示す、選択された多数の処方物を列挙する。

【 0 0 8 9 】

自動車用エンジンオイルにおいて使用されている多数の酸化防止剤および分散剤は、これらの目的に非常に適している。ヒンダードフェノールおよび芳香族アミンの両方が、効果的である。スクシンイミドは、大豆メチルベースの潤滑剤の良好な分散剤であることが分かる。

【 0 0 9 0 】

【 表 6 】

成分	機能	37	38	39	40	41	42	43	44
大豆メチル (SoyGold 1000)	ベースの 流体	58.0 %	55.0%	53.0%	57.05	29.0%	28.5%	40.5%	Comm. 塩素化パラフ イン流体, 55% Cl
吹込みヒマシ 油 (Z8)	シクナー	--	--	--	--	17.0	--	--	--
複合エステル (CG 5000)	シクナー	15.0	15.0	14.0	10.0	--	16.0	--	--
Viscoplex 8- 702	シクナー	--	--	--	--	--	--	10.0	--
Desilube 77	極性極圧	20.0	20.0	19.0	20.0	20.0	20.0	20.0	--
RC 8000	極性極圧	--	--	--	--	20.0	20.0	15.0	--
RC 2540	極性極圧	--	--	--	--	3.0	3.0	5.0	--
LZ 7652	酸化防止剤	--	3.0	3.0	3.0	--	--	--	--
Irg L109	酸化防止剤	--	--	--	--	0.5	0.5	0.5	--
Irg L57	酸化防止剤	--	--	--	--	0.5	1.0	1.0	--
HiTec 646	分散剤	--	--	4.0	10.0	8.0	8.0	8.0	--
グリセロールモ ノオレート	カップリング 剤	7.0	7.0	7.0	--	2.0	2.0	--	--
プロピレングリ コール	カップリング剤	--	--	--	--	--	1.0	--	--
四球 EP ASTM D-2783		800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺	800 ⁺
Falex EP ASTM D- 3233		4500 ⁺	4500 ⁺	4500 ⁺	4500 ⁺	4500 ⁺	4500 ⁺	4500 ⁺	4500 ⁺
*Mod. Falex EP 4500lbs = 6 min	ワニス ゴム状物 スラッジ	H H H	M M M	L L L	L O O	L L L	L O O	L O O	O O O
* 改変 Falex EP 評点 : H=多い ; M=中程度 ; L=少ない ; O=なし (試験試料上の沈着物の形成)									

Rhein Chemie Rheinau GmbH 製の Additin RC 8000 は、硫黄結合型の天然のエステルである。Rhein Chemie 製の Additin RC 2540 は、ジアルキルポリスルフィドである。Lubrizol Corporation 製の Lubrizol 7652 は、アルキル化フェノールヒドロキシアリルカルボン酸エステルおよびジフェニルアミンからなる酸化防止剤のブレンドである。Ciba Corporation 製の Irganox L109 は、ヒンダードビス-フェノール系酸化防止剤である。Ciba Corporation 製の Irganox L57 は、液体のオクチル化 / ブチル化ジフェニルアミンである。Ethyl Corporation 製の Hitec 646 は、スクシンイミド分散剤である。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 1 】

可溶性の重負荷用 (heavy - duty) 処方物を示すさらに別の実施形態において、大豆メチルおよび大豆油を、5%の濃度で、高衝撃可溶性油処方物に組み込み、この流体の性能に対する影響を決定した。表7は、以下の3つの基準を記載する：鉱油を含む塩素化パラフィンベースの処方物 (実施例 4 5)、鉱油および大豆油を含む塩素化パラフィンベースの処方物 (実施例 4 6)、および鉱油および大豆メチルを含む塩素化パラフィンベースの処方物 (実施例 4 7)。

【 0 0 9 2 】

【 表 7 】

成分	実施例 45	実施例 46	実施例 47
100 SUS	55.1%	48.9%	48.9%
ナフテン酸			
Petromix #9	20.4%	20.1%	20.1%
塩素化パラフィン	20.4%	20.0%	20.0%
トリアジン	1.6%	3.0%	3.0%
トール油脂肪酸	2.5%	3.0%	3.0%
大豆油	----	5.0%	--
大豆メチル	----	--	5.0%
pH, 5% 溶液	9.6	9.3	9.2

10

これら3つの流体の F a l e x P i n - V e e ブロック試験および鋳鉄片試験の結果を、表8に示す。これらの流体を、F a l e x 手順については、タップ水中5%まで希釈し、鋳鉄片試験については、100ppmで4%まで希釈した。

【 0 0 9 3 】

【 表 8 】

	Falex Pin-Vee ブロックの結果 (失敗負荷 (lb))	鋳鉄片 試験の結果 (鉄で被覆された面積の%)
実施例45	4,200	3%
実施例46	4,250	2%
実施例47	4,100	2%

20

30

可溶性油における塩素化パラフィンの使用は、F a l e x P i n - V e e ブロック試験において、破損時の負荷における劇的な改善を生じる。重衝撃処方物において大豆油および大豆メチルを用いることによって、F a l e x 性能は全く変化しない。大豆ベースの製品の両方は、鋳鉄片試験の結果において悪影響を有さなかった。

【 0 0 9 4 】

本発明の目的と一致して、塩素化パラフィンの代わりに、塩素を含まない極圧添加物 (すなわち、D e s i l u b e 7 7) を使用してより環境にやさしい金属作動流体を開発するための第2のアプローチを行った。これらの鉱油ベースの流体を、この段階のプロジェクトの一部として開発した。D e s i l u b e 7 7 のみを配合したコントロール流体 (実施例 4 8)、ならびに大豆油を用いて調製したブレンド (実施例 4 9) および大豆メチルを用いて調製したブレンド (実施例 5 0) の3つの処方物を、表9に示す。

40

【 0 0 9 5 】

【表 9】

成分	実施例48	実施例49	実施例 50
100 SUS Naphthenic Oil	42.7%	26.8%	25.0%
Petromix #9	10.2%	10.8%	10.0%
大豆油	--	9.1 %	--
大豆メチル	--	--	8.0%
Desilube 77	3.9%	5.2%	4.0%
トリエタノールアミン	5.9%	5.6%	5.0%
グリセロールモノオレアート	9.4%	10.4%	4.0%
トリアジン	2.3%	3.5%	4.0%
45% カリウム	2.3%	3.5%	4.0%
水酸化物			
Westvaco M 28B	5.9%	10.0%	9.0%
Tween 80	7.4%	6.1%	2.0%
Gateway CP-105	10.0%	10.8%	10.0%
Igepal CO-530	--	--	10.0%
ポリエチレングリコール	--	--	6.0%
pH, 水中5%	8.9	9.0	9.2

10

Crompton Corporation製の100 SUS Naphthenic Oil、Petromix #9は、石油スルホネートベースの乳化剤（アニオン性乳化剤）である。トリアジンは、ヘキサヒドロ-1,3,5トリス（2-ヒドロキシエチル）-8-トリアジンである。Westvaco M 28Bは、トール油脂脂肪酸（アニオン性セッケン）である。Tween 80（非イオン性界面活性剤）は、POE（2）ソルビタンモノオレアートであり、Gateway Additives製のGateway CP-105は、腐食防止剤である。Rhodia Corporation製のIgepal CO-530（非イオン性界面活性剤）は、ノニルフェノール6モルエトキシレートである。

20

【0096】

これらの処方物を安定化するためにさらなる成分が必要であった。Petromix #9、Westvaco M-28Bのカリウム塩、グリセロールモノオレアート、Tween 80およびIgepal CO-530、ならびにカップリング剤（ポリエチレングリコール）を、この処方物の研究において使用した。Gateway CP-105もまた、流体の腐食保護を改善するために使用した。

30

【0097】

実施例48～実施例50の潤滑特性および腐食防止特性の評価から得られたデータを、表10に示す。全ての流体を、Falex Pin-Veeブロック手順について、タップ水中5%まで希釈し、そして鑄鉄片試験について、100ppmの水中4%まで希釈する。

40

【0098】

【表10】

	Falex Pin-Vee ブロックの結果(失敗負荷(lb))	鑄鉄片試験の結果(錆で覆われた表面の%)
実施例 48	4,300 lbs	4%
実施例 49	4,300 lbs	2%
実施例 50	4,300 lbs	0%

50

塩素を含まない、環境的に扱いやすい流体は、実施例45～47と比較したときに、Falex PinおよびVee Blockならびに鑄鉄片試験に匹敵した結果を生じる。これらの結果は、実施例49および実施例50が、従来の塩素処理パラフィンベースの重負荷用の条件に耐えうる可溶性オイルの代替物としての性能試験での使用に非常に適切であることを意味する。

【0099】

実施例50を、まず実験室的評価を実施することによってさらに評価した。この実験室的試験の目的は、この流体が実地試験で悪影響を与えるか否かを決定することであった。この実験室的試験の結果を、表11に示す。

【0100】

【表11】

試験	結果
流体の外観	透明で琥珀色の液体
H, 5%水道水	9.36
比重, 60/60° F	0.9953
鑄鉄片試験、水道水中で3%の濃度	錆なし
鑄鉄片試験、水道水中で4%の濃度	錆なし
鑄鉄片試験、水道水中で5%の濃度	錆なし
鑄鉄片試験、27 Grain (460 ppm) 水中で3%濃度	中程度の錆
鑄鉄片試験、27 Grain (460 ppm) 水中で4%濃度	中程度の錆
鑄鉄片試験、27 Grain (460 ppm) 水中で5%濃度	中程度の錆
アルミニウム着色	着色なし
緑青	痕跡量の着色
発泡試験 (Foam Test)	初期状態で6mm発泡高さ (Foam Height) であったものが5分後に4mmの発泡高さ
トランプオイル排除	10mlsクリア
残留物	油状

この試験に基づいて、実施例50は金属鉄における良好な防錆特性を示し、そしてアルミニウムを着色しない。銅における僅かな着色は、無関係である。硬水条件下での防食性は、低下する傾向がある。実施例50は、腐食の発生に関する心配をすることなしに、殆どの金属およびアルミニウムにおいて使用され得る。鑄鉄に対して実施例50を扱うために防食性の改善が必要である。

【0101】

実施例50は、平均的な発泡制御性を提示し、このことは、高圧で、高速の機械加工システムにおける問題を引き起こし得ることを意味する。この結果は、トランプオイル (tramp oil) を全く受け付けず、これは、その金属の環境によって流体の耐用期間の低下を導くので、重要である。オイル残留物が、この生成物がいかんして機械の表面で乾燥するかという感覚を提供した。この型の残余が金属表面の粘着性の仕上げ剤よりも取り除くことはずっと簡単である。

【0102】

全体として、実施例50は、実地試験において評価され得る受容可能な流体である。実施例50について実施した第1の実地試験を、6週間に亘って行った。この試験のパラメータを表12に示す。

【0103】

10

20

30

40

【表 1 2】

パラメーター	
機械の型	Daewoo Puma 8S CNCターニングセンター (数値制御旋盤)
機械加工操作	小片構成要素の穿孔およびタッピング
使用した金属	工具鋼、プラスチック (Delron and Acrylic)、1117鋼、4140鋼および6061アルミニウム
水溜容量	100ガロン
初期流体濃度	5%

10

この試験の完了時において、この流体は、機械加工ではそれほど強くないが、十分に使用に耐え得た。この流体に関する主要な問題は、酸敗である。ダイズメチルおよび他の成分の使用に起因して、実施例 5 0 は、酸敗へと至り得る細菌分解に対して感受性である。この現象は、この流体が悪臭を発する場合にも検出される。この試験の実施者は、細菌による作用を防ぐために 1 週間ペースで殺生物剤を添加する必要があった。

【0 1 0 4】

実施例 5 0 に関する他の初期の実験室試験を実施して、この流体が第 2 の試験においても使用され得ることを確認した。この成果は、この生成物が受容可能なエマルジョン安定性を示し、かつ適切な範囲の pH を示すことを示した。

20

【0 1 0 5】

【表 1 3】

パラメーター	
機械の型	Mazak Integrex 30CN C Machine
機械加工操作	穿孔および旋削 (ターニング)
使用した金属	8620合金鋼
水溜容量	60ガロン
初期流体濃度	5%

30

実施した第 2 の試験は、この金属部分のディープホール穿孔を伴った。5 インチのディープホールを、直径 1 / 4 インチのドリルで部分的に穿孔した。開始して 3 時間後に、この流体は上手く作動する様であり、そして、初期サンプルを実験室的試験のために引き出した。

【0 1 0 6】

この流体を、続く 1 0 日間も使用し続けたが、その後、酸敗の問題のためにこの水溜の外に引き出した。この流体の臭いは、この期間に亘って変質した。この水溜から取った 2 つのサンプルについてまとめた実験室的データを表 1 4 に提供する。

40

【0 1 0 7】

【表 1 4】

表 1 4. 実施例 5 0 - 第 2 試験から取得したサンプルの実験室的評価		
実験室的試験	初期サンプル	2 週間後のサンプル
ブリックス	3. 7	6. 8
PH	8. 9	7. 7
トラムオイル (t r a m o i l)	0	1. 0
垢	0	0
細菌類	1 0 ⁴	1 0 ⁷
真菌類	酵母	ネガティブ
伝導率	1 5 4 0	1 5 7 0
水の硬度	1 0 0	2 5 0

ブリックスは、冷却液の濃度の指標である。ブリックス数と冷却液濃度との間の直接的な相関が存在する。このデータは、実施例 5 0 における細菌濃度が時間を経て上昇したことを示しており、これによって、pH が (8 . 9 から 7 . 7 へと) 減少している。初期サンプルにおける高い細菌レベルおよび酵母の存在は、異常である。この最終使用者 (消費者) は、 (決定付けることはしなかったが) 細菌の問題に回答して流体での濃度を上昇させたはずである。おそらく、第 2 のサンプルにおいて見出される少量のトラムオイルは、実施例 5 0 の分解を加速させる要因ではない。

【 0 1 0 8 】

さらなる実験室的試験を、実施例 5 0 について実施して、そしてこれを表 1 5 に要約した。匹敵する高性能の水ベース流体との比較試験もまた、実施した。

【 0 1 0 9 】

10

20

【表 15】

表 15. 実施例 50—実験室的試験	
試験	結果
Falex PinおよびVeeブロック スチール: ASTM D3233	2,750 lb 負荷
タッピングトルク試験 (Tapping torque Test) — 380アルミ ニウム	効率84%
48時間製品安定性	良好
30分間遠心操作	生成物は安定であった
凍結/解凍	生成物は安定であった
希釈安定性	幾分、硬水で不安定
濃縮物外観	透明
希釈物外観	乳白色がかった褐色
pH, 10%	9.1
逆 (reserve) アルカリ度	アルカリ性因子1.51
鑄鉄片試験	#1級
スチール積み重ね負荷試験	24時間後でも錆なし
電気化学的腐食に対する耐性	24時間後でも錆なし
脱イオン水中での発泡試験	泡は1,000mlsよりも大きく、そし て、5分後でも崩れなかった。
25 Grain硬水試験	硬水で不安定
再循環試験	消泡剤の添加後に不適合な製品
高振動系における発泡試験	発泡の高さは、1,000mlsであつ て、そして210秒で完全にくずれた。 0.1の消泡剤を用いたときに、フォーム の高さは、800mlsであつて、15秒 で完全に崩れた。

Falex PinおよびVeeブロック試験の一部として、そのpinおよびveeブロックからの重量の損失について測定を行った。実施例50によって、高効率の水ベース流体よりも(15%分だけ)低い質量損失であった。失敗負荷は、実施例50および高効率の水ベース流体の両方について同じであった。

【0110】

タッピングトルク (Tapping Torque) 試験において得られた84%効率は、実施例50については良好な値であると考えられる。代表的には、高効率の水ベースの流体は、75%~80%の範囲にあると評価される。この試験のための参照は、200 SUSの100°Fのナフテン系オイル (Naphthenic Oil) である(これが、100%値として割り当てられる)。実施例50の優れた効率は、使用される金属がアルミニウムであるために、特に注目すべきものである。

【0111】

48時間安定性、30分間の遠心操作、凍結/解凍および希釈安定性は、全て、この流体の安定性を計測するための試験である。実施例50は硬水でいくらかの不安定性を示す。腐食試験において、実施例50は、高効率の水ベース流体と比較したときに優れた効率を示す。特筆すべきことは、鑄鉄片試験)および電気化学的腐食試験である。後者の手順において、この高効率の水ベース流体は、アルミニウムを着色させるが、実施例50は錆びさせない。

【0112】

実施例50は、いくらかの発泡を提示するが、この結果は水ベースのエマルジョンの典

型的のものであるので、驚くにあらずまたは関心をもつべきものでもない。全体として、実施例 50 は、第 2 の実地試験において十分な効率を示し、そして実験室的試験は役割を果たした。このダイズメチルは潤滑性を提供し、この流体の性能を増強する。特に好ましいことは、アルミニウムに基づく高効率の水ベースの流体に対するタッピングトルク実験室的試験での実施例 50 の高効率である。機械加工操作中のアルミニウムの効率的な潤滑性は、工業にとってますます重要になっている。この傾向についての理由は、金属細工流体製品の最も大口の消費者（自動車産業）は、乗物の重量を低減しそして協調的に平均的である燃料の効率的な使用を増大するために、鋼に代わるものとしてアルミニウムに関心を向けている。

【0113】

細菌の攻撃に対する感染性によって、ダイズオイルおよびその誘導体を用いて作動することについての産業的興味は抑制されてきた。金属細工産業は、生物的に安定および生物分解性の両方を提示し得る製品を探し続けている。この後者の要素は、流体の廃棄処理の間において最も重要であり、そして環境の汚染が存在しないことが確認されることが最も重要である。天然の産物であるので、ダイズオイルおよびその誘導体は、確かに環境に損害を与えない。これと全く同じ理由を別にすれば、ダイズオイルおよびその誘導体は細菌および真菌による分解に対して耐性ではない。

10

【0114】

以下の実験は、如何にして、ダイズメチルに基づく処方物が、使用される間にこの型の天然の分解に耐えるように設計され得るかを決定するために行われた。2つのさらなる流体（実施例 51 および 52）は、細菌の攻撃に対してより良好に耐えるためにより生体安定的な成分を用いて調製した。表 16 は 2 つの処方物を列挙する。試験データを表 17 に示す。

20

【0115】

【表 16】

表 16. 実施例 5 1 および実施例 5 2 の処方		
成分	実施例 5 1	実施例 5 2
ダイズメチル	30.0%	7.2%
100 SUS ナフテン系オイル		23.6%
Igepal CO-430	12.1%	12.4%
Igepal CO-630	3.8%	4.0%
Desilube 77	3.4%	3.6%
TEA	3.0%	2.8%
MIPA	2.6%	2.4%
グリセロールモノオレエート	3.4%	3.6%
トリアジン	3.0%	2.4%
ナトリウムオマジン (Sodium Omadine)	1.1%	1.2%
ホウ酸濃縮物*	8.7%	9.6%
プロピレングリコール	5.3%	5.6%
Gateway CP-105	8.7%	9.2%
Tween 80	1.9%	2.0%
Diacid 1550	2.3%	1.6%
Tall Oil Fatty acid	6.8%	6.0%
45%水酸化カリウム	3.0%	1.9%
Cobratec TT-50-S	0.5%	0.5%
Durad AX 38	0.4%	0.4%

* モノイソプロパノールアミンのホウ酸塩

以下の製品を使用した：TEA (Dow Chemical 製のアミン)、MIPA (Dow Chemical 製のアミン)、Diacid 1550 (Westvaco corporation 製の脂肪酸)、Cobratec TT-50-S (PMC Specialties Group 製のトリトリアゾールナトリウム (sodium tolyltriazole)) および Durad AX38 (Great Lakes Chemical 製のヒンダードフェノール抗酸化剤)。

【0116】

10

20

30

40

【表 17】

表 17. 実施例 5 1 および実施例 5 2 の評価			
	Falex Pin および Vee Block の結果 (lbs での破壊負荷)	鑄鉄片試験, 4% (鉄で被覆されて いる表面のパーセン テージ(%))	pH, 5%
実施例 5 1	4500 lbs+	0%	9.3
実施例 5 2	4500 lbs+	0%	9.3

10

両方の流体が、鉱油を用いて処方された塩素処理したパラフィンベースの流体に匹敵するすばらしい性能を提示した(実施例 45)。

【0117】

ASTM D3946-92 (Evaluating the Bioreistance of Water Soluble Metalworking Fluids) において概説されている手順を使用して研究を開始して、トリグリセリドのメチルエステルに基づく流体を細菌および真菌による分解に耐えるように設計し得る方法を決定した。試験したサンプルを表 18 に与えた。

【0118】

20

【表 18】

サンプル
実施例 5 0
実施例 5 1 (鉱油に基づかないダイズメチル)
実施例 5 2 (ダイズメチルおよび鉱油の両方)
実施例 5 3 (実施例 5 1 の殺生物剤なしのバージョン)
実施例 5 4 (実施例 5 2 の殺生物剤なしのバージョン)
実施例 4 5 (塩素処理した可溶性油)

30

生物耐性を試験するための手順を、以下に説明するように実施した。微生物学的接種物を、以下のような様式において、特定の崩壊させた金属細工流体から調製した：

(微生物学的接種物)

夾雑 MWF を、1 : 1 で Trypticase Soy Broth (TSB) とともに混合し；150 rpm / 室温 (RT) で 2.5 時間に亘って振とうした。

【0119】

(真菌接種物)

夾雑 MWF から単離した *Geothrichum candidum* を、200 ml TSB に添加して、そして 150 rpm で 2.5 時間、室温にて振とうした。

40

【0120】

100 ml の 20 : 1 希釈 MWF サンプルを 10% 細菌接種物および 1% 真菌接種物で接種した。サンプルを、この試験の経過の間に 4 回、細菌学的評価および pH 測定のために取り出した：

- a. 第 1 の「ウィークエンド」シャットダウン前
- b. 崩壊開始前
- c. 崩壊の最初の 5 日間後。

【0121】

- d. 第 2 の「ウィークエンド」シャットダウン後
- e. そして、第 2 の崩壊時期の後の 5 日間。

50

【0122】

ドロップレットプレート法を、細菌数および真菌数を計数のために使用した。L1013 pHメーターを使用した。6つの金属細工流体について、表19および図1は、細菌耐性を示し、表20および図2は、真菌耐性を示す。

6つのMWFの相対的生物耐性を、ASTM D3946試験を使用して評価した。

【0123】

(耐細菌性)

結果は、実施例51、実施例52、実施例45および実施例50が、細菌に対する比較的高い生物耐性(細菌数の>99.999%の減少)を有したが、一方、実施例53および実施例54は、細菌に対する生物耐性を示さなかったことを明らかにした(表19、図1)。

【0124】

(対真菌性)

実施例51および実施例52は、高い真菌耐性レベル(真菌数の>99.999%の減少)を有した。実施例53、実施例54および実施例50は、いくらかの耐真菌性有したが、一方、実施例45は、全く対真菌性を有しなかった(表20、図2)。

【0125】

(pH値)

pH値は、15日間の間、有意には変化しなかった。

【0126】

6つのうちの2つの流体の、実施例51および実施例52は、細菌および真菌の両方に対して最も高い生物耐性レベルを有した。

【0127】

【表19】

サンプル名	0日目	2½日目	7½日目	10日目	15日目	%減少
	初期数	2½日 淀んだ	5日 通気した	2½日 淀んだ	5日 通気した	15日
ポジティブ コントロール	3.0×10^8	1.5×10^8	7.0×10^8	1.5×10^9	1.1×10^9	NA
実施例 51	8.0×10^7	<100	<100	<100	<100	>99.999
実施例 52	9.0×10^7	<100	<100	<100	<100	>99.999
実施例 53	6.5×10^7	1.5×10^5	9.5×10^8	4.0×10^7	4.0×10^8	NR
実施例 54	6.0×10^7	6.5×10^5	1.0×10^8	5.0×10^6	3.0×10^8	NR
実施例 45	2.5×10^7	<100	<100	<100	<100	>99.999
実施例 50	7.0×10^7	<100	<100	4.0×10^2	<100	>99.999

NA: 適用可能でない

NR: 減少無し

【0128】

10

20

30

40

【表 20】

サンプル名	0日目	2½日目	7½日目	10日目	15日目	%減少
	初期数	2½日 淀んだ	5日 通気した	2½日 淀んだ	5日 通気した	15日
ポジティブ コントロール	5.0×10^4	1.7×10^5	2.2×10^5	3.9×10^7	4.0×10^6	NA
実施例 51	9.6×10^4	<10	<10	<10	<10	>99.99
実施例 52	9.6×10^4	<10	<10	<10	<10	>99.99
実施例 53	9.4×10^4	1.9×10^4	4.0×10^2	4.0×10^3	6.0×10^4	36.20
実施例 54	9.9×10^4	1.5×10^4	1.1×10^3	4.0×10^2	1.4×10^4	85.86
実施例 45	9.3×10^4	4.0×10^1	2.2×10^4	1.0×10^3	5.1×10^5	NR
実施例 50	9.0×10^4	<10	<10	<10	3.0×10^4	66.67

NA: 適用可能でない

NR: 減少無し

2週間の生物安定性試験（ASTM D3946）において、実施例51は、大豆メチルベースの流体について非常に有望な生物安定性特性を示した。細菌および真菌の増殖を検出しなかった。この性能についての理由の1つは、実施例51が、完全な殺生物パッケージを用いて処方され、そしてホウ酸ベースの腐食防止剤を実際には含むことである。実施例53（実施例51の殺生物剤を含まないバージョン）の試験は、細菌増殖および真菌増殖の両方を示した。実施例45（従来の可溶性塩素オイル）は、細菌に対して良好な耐性を示したが、真菌に対して、乏しい性能を示した。

【0129】

実施例51は、以下の成分を含む：大豆メチル、MIPA、TEAおよび脂肪酸カリウム塩、独自のホスフェート抗摩耗添加剤、オマジナトリウム（sodium omadine）、トリアジン、および消泡剤。

【0130】

実施例50は、元々、大豆メチル/鉱油ブレンドを使用して開発された。これは、いくつかの実地試験に示されるように、顕著なEP性能を示した。実地試験を実施した人からの1つのネガティブなコメントは、実施例50の生物耐性が、さらなる向上に耐え得ることであった。

【0131】

要約すると、実施例51および52の両方が、より優れた生物耐性を示した。実施例51は、大豆メチルに基づき、好ましい。

【0132】

本明細書に示され、そして議論される実施形態は、当業者に、本発明を作製および使用するための発明者らが知る最も良い方法を教示することのみに意図される。本明細書において、いずれも本発明の範囲を制限すると解釈されるべきではない。本発明の上記実施形態は、上記教示に照らして、当業者によって理解されるように、本発明から逸脱することなく、改変または変更され得、そして要素が追加または省略され得る。従って、特許請求の範囲およびそれらの等価物内において、本発明が、具体的に記載される以外に実施され得ることが理解されるべきである。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 3 】

本発明は、添付の図面を参照して、以下の詳細な説明を読むことによって、より良く理解され、ここで、類似の参照番号は、全体を通して類似の要素を参照する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 3 4 】

【 図 1 】 図 1 は、特に、実施例 5 0、実施例 5 1、実施例 5 2、実施例 5 3、実施例 5 4、および実施例 4 5 についての、水希釈された金属作動流体の細菌耐性を実証する。例えば、第 1 のカラムは、0 日目を表し、第 2 のカラムは、2.5 日目を表し、第 3 のカラムは、7.5 日目を表し、第 4 のカラムは、10 日目を表し、そして第 5 のカラムは、15 日目を表す。

【 図 2 】 図 2 は、特に、実施例 5 0、実施例 5 1、実施例 5 2、実施例 5 3、実施例 5 4、および実施例 4 5 についての、水希釈可能な金属作動流体の真菌耐性を実証する。各例について、第 1 のカラムは、0 日目を表し、第 2 のカラムは、2.5 日目を表し、第 3 のカラムは、7.5 日目を表し、第 4 のカラムは、10 日目を表し、そして第 5 のカラムは、15 日目を表す。

【 図 3 】 図 3 は、大豆油 (b p > 3 0 0 、 M W 約 9 0 0)、大豆メチル (b p 2 0 0 ~ 3 0 0 、 M W 約 3 0 0)、および鉱油 (b p 3 0 0 ~ 5 0 0 、 M W 2 2 5 ~ 7 0 0 +) の比較特性を示す。

【 図 4 】 図 4 は、本発明の金属作動流体の性能についての仮説の機構の局面を示す。

【 図 1 】

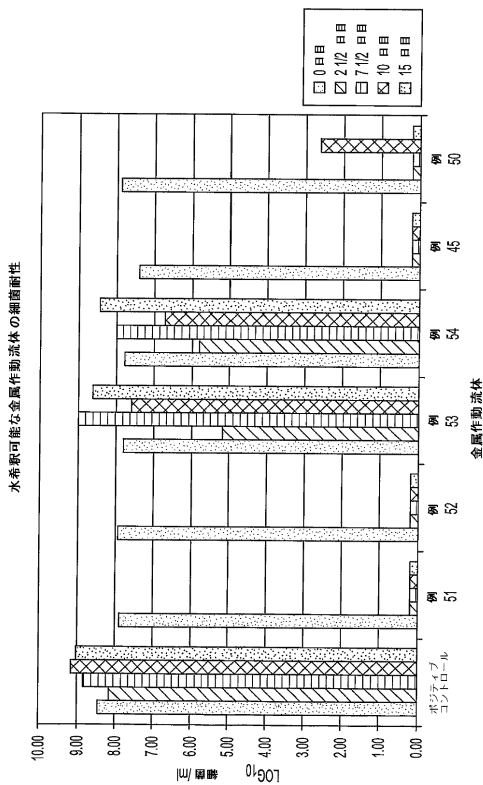


FIG. 1

【 図 2 】

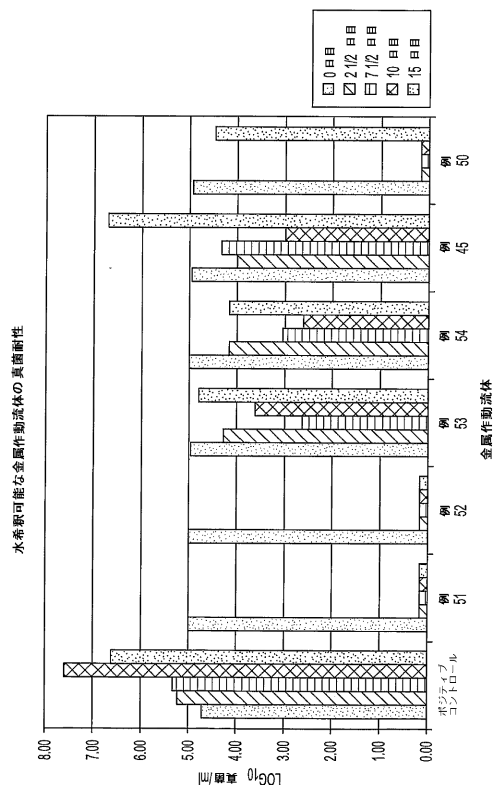


FIG. 2

【 図 3 】

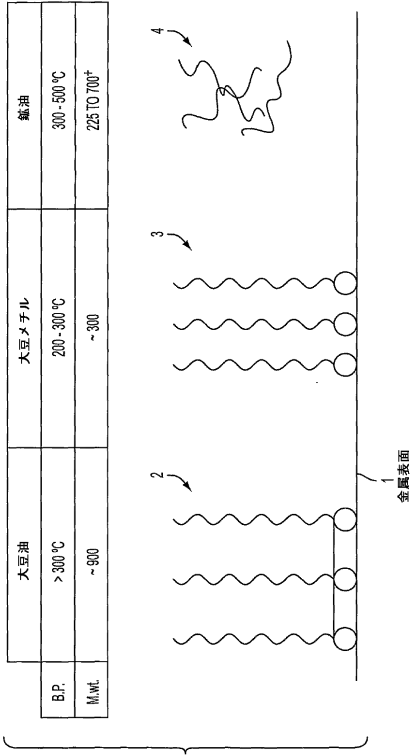


FIG. 3

【 図 4 】

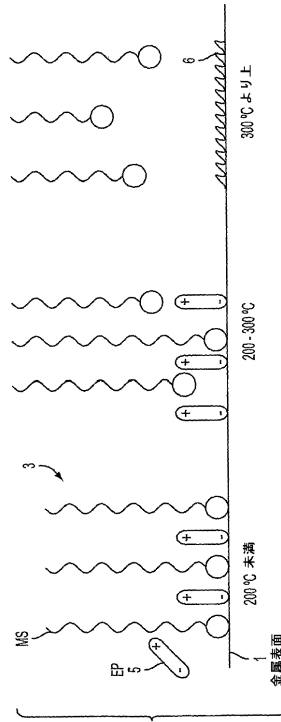


FIG. 4

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/25512
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC(7) : C10M 173/00, 141/10, 141/02, 105/34 US CL : 508/437, 428, 463, 505		
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) U.S. : 508/437, 428, 463, 505		
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 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.
Y	US 4,132,662 A (STURWOLD) 2 January 1979, see entire document.	1-60
Y	US 4,359,393 A (STURWOLD) 16 November 1982, see entire document.	1-60
Y	US 4,637,885 A (KUWAMOTO et al.) 20 January 1987, see entire document.	1-60
Y	US 4,769,178 A (KENMOCHI et al.) 6 September 1988, see entire document.	1-60
Y	US 4,844,830 A (BUDD et al.) 4 July 1989, see entire document.	1-60
Y	US 6,051,538 A (MAJERCZAK) 18 April 2000, see entire document.	1-60
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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	"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	
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 01 October 2003 (01.10.2003)	Date of mailing of the international search report 11 DEC 2003	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer Jerry D. Johnson Telephone No. (703) 308-0661	

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 1 0 M 129/70	C 1 0 M 129/70	
C 1 0 M 129/76	C 1 0 M 129/76	
C 1 0 M 133/12	C 1 0 M 133/12	
C 1 0 M 133/16	C 1 0 M 133/16	
C 1 0 M 133/56	C 1 0 M 133/56	
C 1 0 M 135/04	C 1 0 M 135/04	
C 1 0 M 135/06	C 1 0 M 135/06	
C 1 0 M 135/22	C 1 0 M 135/22	
C 1 0 M 137/04	C 1 0 M 137/04	
C 1 0 M 137/08	C 1 0 M 137/08	
C 1 0 M 143/04	C 1 0 M 143/04	
C 1 0 M 143/06	C 1 0 M 143/06	
C 1 0 M 145/14	C 1 0 M 145/14	
C 1 0 M 145/22	C 1 0 M 145/22	
C 1 0 M 145/38	C 1 0 M 145/38	
C 1 0 M 159/08	C 1 0 M 159/08	
// C 1 0 N 30:06	C 1 0 N 30:06	
C 1 0 N 30:12	C 1 0 N 30:12	
C 1 0 N 30:16	C 1 0 N 30:16	
C 1 0 N 30:18	C 1 0 N 30:18	
C 1 0 N 40:08	C 1 0 N 40:08	

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 キング, ジェイムズ ピー.

アメリカ合衆国 ペンシルバニア 19446, ランスデール, ブリーズウッド レーン 904

(72) 発明者 カンター, ニール エム.

アメリカ合衆国 ペンシルバニア 19090, ウィロウ グローブ, パトリシア アベニュー 1836

Fターム(参考) 4H104 BB04C BB32A BB35C BE07C BE11C BF03C BG02C BG04C BG12C BH03C
BH05C CA03C CA04C CB08C CB13C CB14C DA02A DA06C EB09 EB10
EB12 EB13 LA03 LA05 LA06 LA08 PA05