(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2021-509929
(P2021-509929A)
(43)公表日　令和3年4月8日(2021.4.8)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C10M 169/04	***(2006.01)***	C10M	169/04		4H104
C10M 133/56	***(2006.01)***	C10M	133/56		
C10M 139/00	***(2006.01)***	C10M	139/00	A	
C10M 135/36	***(2006.01)***	C10M	135/36		
C10M 137/02	***(2006.01)***	C10M	137/02		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 31 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-537169 (P2020-537169)
(86)(22)出願日　平成31年1月2日 (2019.1.2)
(85)翻訳文提出日　令和2年8月24日 (2020.8.24)
(86)国際出願番号　PCT/US2019/012031
(87)国際公開番号　WO2019/136052
(87)国際公開日　令和1年7月11日 (2019.7.11)
(31)優先権主張番号　62/613,589
(32)優先日　平成30年1月4日 (2018.1.4)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)

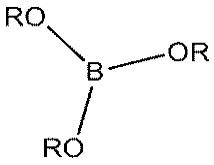
(71)出願人　591131338
ザ　ルブリゾル　コーポレイション
THE LUBRIZOL CORPORATION
アメリカ合衆国　オハイオ　44092,
ウイクリフ　レークランド　ブールバード　29400
29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, Ohio 44092, United States of America
(74)代理人　100078282
弁理士　山本　秀策
(74)代理人　100113413
弁理士　森下　夏樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ホウ素含有自動車用ギア油

(57)【要約】
開示される技術は、例えば、重作業用手動変速機および車軸で使用されてもよく、潤滑粘度の油、１重量％以下の分散剤、および少なくとも１種のホウ素含有化合物を含む自動車用ギア油に関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
自動車用ギアを潤滑するための自動車用ギア油であって、
ａ．潤滑粘度の油、
ｂ．０．０２５～０．９重量％のスクシンイミド分散剤、および
ｃ．前記自動車用ギア油に約７５ｐｐｍ～約５００ｐｐｍのホウ素を供給するのに十分な量の約０．２～２．０重量％の少なくとも１種のホウ素含有化合物であって、式Ｉ
【化１】



（式中、各Ｒは、独立して、$Ｃ_{3}$～$Ｃ_{12}$アルキルである）のホウ酸エステルである、少なくとも１種のホウ素含有化合物、および
ｄ．０．０１重量％～０．５重量％のジメルカプトチアジアゾールまたはその誘導体を含む、自動車用ギア油。
【請求項２】
１００℃で８ｃＳｔ～２４ｃＳｔの動粘度を有する、請求項１に記載の自動車用ギア油。
【請求項３】
１００～１５００ｐｐｍのリンを前記自動車用ギア油に送達する量で存在する少なくとも１種のリン含有化合物をさらに含む、請求項１または２に記載の自動車用ギア油。
【請求項４】
前記リン含有化合物が、（１）$Ｃ_{3-8}$ヒドロカルビルホスファイト、（２）モノマー亜リン酸もしくはそのエステルと少なくとも２つのアルキレンジオールとの反応生成物を含むホスファイトエステル組成物、（３）ホスフェートエステルアミン塩、（４）ピロホスフェートアミン塩、または（５）（１）～（４）のいずれかの混合物のうちの少なくとも１つを含む、請求項３に記載の自動車用ギア油。
【請求項５】
粘度調整剤をさらに含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の自動車用ギア油。
【請求項６】
摩擦調整剤をさらに含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の自動車用ギア油。
【請求項７】
洗剤をさらに含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の自動車用ギア油。
【請求項８】
自動車用ギアを潤滑する方法であって、請求項１～７のいずれか一項に記載の組成物を前記自動車用ギアに供給することと、前記自動車用ギアを作動させることとを含む、方法。
【請求項９】
前記自動車用ギアが、手動変速機内にある、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記自動車用ギアが、車軸上にある、請求項８または１３に記載の方法。
【請求項１１】
前記自動車用ギアが、差動装置上にある、請求項８、１３、または１４に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
開示される技術は、例えば、手動変速機および車軸で使用されてもよく、潤滑粘度の油、１重量％以下の分散剤、および少なくとも１種のホウ素含有化合物を含む自動車用ギア

油に関する。自動車用ギア油は、変速機および車軸の両方を潤滑する単一の潤滑剤として特に有用である。

【０００２】

カーボン、ワニスおよびスラッジ等の分解生成物の堆積物は、ギアボックスに深刻な問題をもたらす。交換間隔が長い合成自動車用ギア油において、分解生成物への傾向が特に強い。そのため、自動車用ギア油、特に合成基油をベースとした最新の自動車用ギア油では、清浄度が必須の要件である。

【背景技術】

【０００３】

最新の自動車用ギア油は、油の清浄度を維持するのに役立つ分散剤を含む。しかしながら、自動車用ギア油製品には必ずしも分散剤が含まれているわけではない。合成樹脂の増加傾向に伴い、自動車用ギア油が提供する性能を失うことなく、古い自動車用ギア油配合のいくつかに改善された清浄度を提供する必要がある。残念ながら、自動車用ギア油への分散剤の添加は、油の摩擦特性に悪影響を及ぼす可能性があることが分かっている。摩擦特性は所与の油の設定パラメータであるため、適切な摩擦を維持しながら清浄度の必要性のバランスをとる解決策が必要である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００４】

本技術は、潤滑粘度の油、１重量％以下の分散剤、および自動車用ギア油に約７５ｐｐｍ～約５００ｐｐｍのホウ素を供給するのに十分な量の少なくとも１種のホウ素含有化合物を有する、自動車用ギアを潤滑するための自動車用ギア油を提供することにより、自動車用ギア油における清浄度および摩擦特性のバランスの問題を解決する。

【０００５】

ホウ素含有化合物の存在は、存在する任意の分散剤の清浄化能力を高めるだけでなく、分散剤による油の摩擦特性への任意の有害な影響も抑制することが分かった。

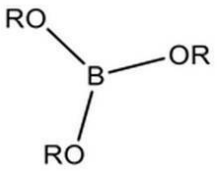
【０００６】

一実施形態において、自動車用ギア油中の分散剤は、スクシンイミド分散剤であってもよい。

【０００７】

一実施形態において、少なくとも１種のホウ素含有化合物は、式Ｉ

【化１】



（式中、各Ｒは、独立して、C_3～C_{12}アルキルである）のホウ酸エステルであってもよい。

【０００８】

いくつかの実施形態において、ホウ酸エステルは、自動車用ギア油の約０．２～２．０重量％で存在し得る。

【０００９】

実施形態において、自動車用ギア油は、１００～１５００ｐｐｍのリンを自動車用ギア油に送達する量で存在する少なくとも１種のリン含有化合物を含んでもよい。いくつかの実施形態において、リン含有化合物は、（１）C_{3-8}ヒドロカルビルホスファイト、（２）モノマー亜リン酸もしくはそのエステルと少なくとも２つのアルキレンジオールとの反応生成物を含むホスファイトエステル組成物、または（３）（１）および（２）の混合物のうちの少なくとも１つを含んでもよい。

【００１０】
自動車用ギア油は、０．０１重量％～０．５重量％のジメルカプトチアジアゾールもしくはその誘導体、および／または０．１重量％～５重量％のポリ（メタ）アクリレートエステルポリマー粘度調整剤を含んでもよい。
【００１１】
一実施形態において、自動車用ギア油は、１００℃で８ｃＳｔ～２４ｃＳｔの動粘度を有してもよい。
【００１２】
開示される技術はまた、自動車用ギアに自動車用ギア油組成物を供給し、自動車用ギアを作動させることによって自動車用ギアを潤滑する方法を含む。自動車用ギアは、例えば、手動変速機、車軸、および／または差動装置上にあってもよい。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
様々な好ましい特徴および実施形態が、非限定的な例示として以下に説明される。
【００１４】
本発明の技術の一態様は、自動車用ギア油である。自動車用ギア油は、例えば、手動変速機、車軸および差動装置等の自動車のギアに潤滑を提供するために使用することができる。組成物は、とりわけ、潤滑粘度の油、１重量％以下の分散剤、および少なくとも１種のホウ素含有化合物を含み得る。
【００１５】
潤滑粘度の油
潤滑粘度の油は、Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ（ＡＰＩ）Ｂａｓｅ Ｏｉｌ Ｉｎｔｅｒｃｈａｎｇｅａｂｉｌｉｔｙ Ｇｕｉｄｅｌｉｎｅｓ（２０１１）で指定されているように定義することもできる。５つの基油グループは次のとおりである。グループＩ（硫黄含有量＞０．０３重量％、および／または＜９０重量％飽和成分、粘度指数８０～１２０未満）、グループＩＩ（硫黄含有量＜０．０３重量％、および＞９０重量％飽和成分、粘度指数８０～１２０未満）、グループＩＩＩ（硫黄含有量＜０．０３重量％、および＞９０重量％飽和成分、粘度指数＞１２０）、グループＩＶ（すべてのポリαオレフィン（ＰＡＯ））、ならびにグループＶ（グループＩ、ＩＩ、ＩＩＩ、またはＩＶに含まれない他のすべて）。潤滑粘度の油は、グループＩＩ＋基油であってもよく、これは、ＳＡＥ刊行物「Ｄｅｓｉｇｎ Ｐｒａｃｔｉｃｅ：Ｐａｓｓｅｎｇｅｒ Ｃａｒ Ａｕｔｏｍａｔｉｃ Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎｓ」、第４版、ＡＥ－２９、２０１２、１２－９頁、およびＵＳ８，２１６，４４８、カラム１行５７に記載されているように、１１０以上１２０未満の粘度指数を有するグループＩＩ基油を指す非公式ＡＰＩカテゴリーである。潤滑粘度の油はまた、グループＩＩＩ＋基油であってもよく、これもまた、１３０より大きい粘度指数、例えば１３０～１３３またはさらに１３５～１４５等、１３５よりも大きい粘度指数を有するグループＩＩＩ油を指す非公式ＡＰＩカテゴリーである。ガスから液体（「ＧＴＬ」）への油は、グループＩＩＩ＋基油とみなされる場合がある。
【００１６】
潤滑粘度の油は、ＡＰＩグループＩＶ油、またはそれらの混合物、すなわちポリαオレフィンであり得る。ポリαオレフィンは、メタロセン触媒プロセスによって、または非メタロセンプロセスから調製することができる。潤滑粘度の油はまた、ＡＰＩグループＩ、グループＩＩ、グループＩＩＩ、グループＩＶ、グループＶの油またはそれらの混合物を含んでもよい。多くの場合、潤滑粘度の油は、ＡＰＩグループＩ、グループＩＩ、グループＩＩ＋、グループＩＩＩ、グループＩＶの油またはそれらの混合物である。あるいは、潤滑粘度の油は、ＡＰＩグループＩＩ、グループＩＩＩ、もしくはグループＩＶの油、またはこれらの混合物であり得る。あるいは、潤滑粘度の油は、多くの場合、ＡＰＩグループＩＩ、グループＩＩ＋、グループＩＩＩの油またはそれらの混合物である。
【００１７】

潤滑粘度の油、または基油は、ＡＳＴＭ　Ｄ４４５で測定して、全体的に１００℃で２～１０ｃＳｔ、またはいくつかの実施形態では２．２５～９または２．５～６もしくは７もしくは８ｃＳｔの動粘度を有する。１００℃で約３．５～６または６～８ｃＳｔの基油の動粘度も好適である。

【００１８】

存在する潤滑粘度の油の量は、典型的には、組成物中の性能向上添加剤の量の合計を１００重量％から差し引いた後に残るバランスである。例示的な量は、５０～９９重量パーセント、または６０～９８、または７０～９５、または８０～９４、または８５～９３パーセントを含み得る。

【００１９】

潤滑組成物は、濃縮物および／または完全に配合された潤滑剤の形態であり得る。本発明の潤滑組成物が濃縮物の形態である場合（追加の油と組み合わせて、全体または一部が完成潤滑剤を形成し得る）、本発明の成分の潤滑粘度の油に対する比、および／または希釈油に対する比は、重量で１：９９～９９：１、または重量で８０：２０～１０：９０の範囲を含む。

【００２０】

分散剤

自動車用ギア油は、１重量％以下の分散剤を含む。多くの種類の分散剤が当技術分野において知られている。

【００２１】

「カルボン酸分散剤」は、少なくとも約３４個、好ましくは少なくとも約５４個の炭素原子を含むカルボン酸アシル化剤（酸、無水物、エステル等）と、窒素含有化合物（アミン等）、有機ヒドロキシ化合物（一価および多価アルコールを含む脂肪族化合物、もしくはフェノールおよびナフトールを含む芳香族化合物等）、ならびに／または塩基性無機材料との反応生成物である。これらの反応生成物は、カルボン酸エステル分散剤のイミド、アミド、およびエステル反応生成物を含む。

【００２２】

カルボン酸アシル化剤は、脂肪酸、イソ脂肪族酸（例えば、８－メチル－オクタデカン酸）、ダイマー酸、付加ジカルボン酸（不飽和脂肪酸と不飽和カルボン酸試薬の付加（４＋２）および（２＋２）生成物、トリマー酸、付加トリカルボン酸（Ｅｍｐｏｌ（登録商標）１０４０、ヒストレン（登録商標）５４６０とＵｎｉｄｙｍｅ（登録商標）６０）、ならびにヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤（オレフィンおよび／またはポリアルケンから）を含む。一実施形態において、カルボン酸アシル化剤は、脂肪酸である。脂肪酸は一般に、約８個～約３０個まで、または約１２個～約２４個までの炭素原子を含む。カルボン酸アシル化剤は、米国特許第２，４４４，３２８号、第３，２１９，６６６号および第４，２３４，４３５号に教示されており、これらの開示は参照により本明細書に組み込まれる。

【００２３】

アミンは、モノアミンまたはポリアミンであってもよい。モノアミンは一般に、１～約２４個の炭素原子、または１～約１２個の炭素原子を含む少なくとも１つのヒドロカルビル基を有する。モノアミンの例は、脂肪（Ｃ８－３０）アミン（Ａｒｍｅｅｎｓ）、１級エーテルアミン（ＳＵＲＦＡＭ（登録商標）アミン）、３級脂肪族１級アミン（「Ｐｒｉｍｅｎｅｓ」）、ヒドロキシアミン（１級、２級または３級アルカノールアミン）、エーテルＮ－（ヒドロキシヒドロカルビル）アミン、およびヒドロキシヒドロカルビルアミン（「Ｅｔｈｏｍｅｅｎｓ」および「Ｐｒｏｐｏｍｅｅｎｓ」）を含む。ポリアミンは、アルコキシル化ジアミン（Ｅｔｈｏｄｕｏｍｅｅｎｓ）、脂肪族ジアミン（「Ｄｕｏｍｅｅｎｓ」）、アルキレンポリアミン（エチレンポリアミン）、ヒドロキシ含有ポリアミン、ポリオキシアルキレンポリアミン（Ｊｅｆｆａｍｉｎｅｓ）、縮合ポリアミン（少なくとも１種のヒドロキシ化合物と、少なくとも１つの１級または２級アミノ基を含む少なくとも１種のポリアミンとの縮合反応）、および複素環式ポリアミンを含む。有用なアミンは

、参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第４，２３４，４３５号（Ｍｅｉｎｈａｒｔ）および米国特許第５，２３０，７１４号（Ｓｔｅｃｋｅｌ）に開示されているものを含む。

【００２４】

例示的なカルボン酸分散剤は、例えば、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤とポリアミン等のアミンとの反応によって調製される「スクシンイミド分散剤」を含んでもよい。

【００２５】

ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤は、コハク酸、ハロゲン化物、エステル、および無水物、好ましくは酸、エステルまたは無水物、より好ましくは無水物を含む。ヒドロカルビル基は一般に、平均して少なくとも約８個、または約３０個、または約３５個から、約３５０個まで、または約２００個まで、または約１００個までの炭素原子を含む。一実施形態において、ヒドロカルビル基は、例えば、一般に１００～５０００、または５００～４０００、または１０００～３０００の数平均分子量を有するポリイソブチレン等のポリアルケンから得られる。

【００２６】

コハク酸アシル化剤と反応するアミンは、ポリアミンであってもよい。ポリアミンは、脂肪族、脂環式、複素環式または芳香族であってもよい。ポリアミンの例は、アルキレンポリアミン、ヒドロキシ含有ポリアミン、アリールポリアミン、および複素環式ポリアミンを含む。

【００２７】

「アミン分散剤」は、比較的高分子量の脂肪族ハロゲン化物とアミン、好ましくはポリアルキレンポリアミンとの反応生成物である。

【００２８】

「マンニッヒ分散剤」は、アルキル基が少なくとも約３０個の炭素原子を含むアルキルフェノールと、アルデヒド（特にホルムアルデヒド）およびアミン（特にポリアルキレンポリアミン）との反応生成物である。

【００２９】

後処理された分散剤は、カルボン酸、アミンまたはマンニッヒ分散剤をジメルカプトチアジアゾール、尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換無水コハク酸、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物、リン化合物等の試薬と反応させることにより得られる。

【００３０】

高分子分散剤は、デシルメタクリレート、ビニルデシルエーテル、高分子量オレフィン等の油溶性モノマーと、極性置換基を含むモノマー、例えば、アミノアルキルアクリレートまたはアクリルアミドおよびポリ（オキシエチレン）置換アクリレートとのインターポリマーである。

【００３１】

分散剤および分散剤の化学は、当技術分野において周知である。本明細書に記載の自動車用ギア油での使用に適した分散剤は、特に限定されない。むしろ、分散剤のレベルは、以下に記載されるように、ホウ素含有化合物の使用を考慮して最小化され得る。

【００３２】

上記分散剤の混合物もまた使用され得る。分散剤は、分散剤の重量で約１１，０００ｐｐｍ以上、または約１１，５００ｐｐｍ以上、または約１２，０００ｐｐｍ以上の窒素含有量を有することができる。

【００３３】

後処理されているかどうかに関わらず（例えば、ホウ酸化もしくは非ホウ酸化）、組成物中の分散剤（複数可）、またはそれらの組み合わせの合計量は、例えば、最終ブレンド流体配合物の０．０１～１重量パーセント、または例えば、０．０２５～０．９パーセントまたは０．０５～０．８重量パーセントであってもよいが、濃縮物では、その量は比例

して高くなる。一実施形態において、自動車用ギア油は、上述の分散剤を実質的に含まなくてもよく、またはさらに上述の分散剤を完全に含まなくてもよい。

【００３４】

ホウ素含有化合物

自動車用ギア油は、自動車用ギア油に対して約７５ｐｐｍ～約５００ｐｐｍのホウ素、または自動車用ギア油に対して約８５～約４５０ｐｐｍもしくは約９５～約３５０ｐｐｍのホウ素、または約１００～約４００ｐｐｍのホウ素を提供するのに十分な量のホウ素含有化合物を含有してもよい。

【００３５】

ホウ素は、多くの種類のホウ素含有化合物によって送達できる。ホウ素は、例えば、ホウ酸化分散剤に由来し得る。

【００３６】

ホウ素含有化合物は、例えば、ホウ酸化脂肪エポキシド、ホウ酸化グリセロールエステル、およびホウ酸化アルコキシル化脂肪アミン等のホウ素含有摩擦調整剤を含むことができる。

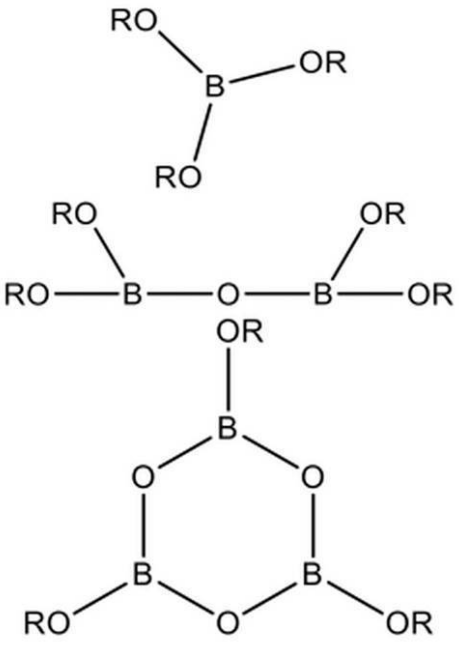
【００３７】

ホウ素含有化合物は、ホウ酸化洗剤も含むことができる。ホウ酸化洗剤は、例えば、米国特許第５，４０３，５０１号および同第４，７９２，４１０号に記載されている過塩基性ホウ酸化材料を含むことができる。

【００３８】

ホウ素含有化合物は、ホウ酸エステルも含むことができる。ホウ酸エステルは、以下の式のうちの１個以上で表される化合物であり得る：

【化２】



Ｉ、または

ＩＩＩ、または

Ｖ、

式中、各Ｒは、独立して、ヒドロカルビル基であり得、その用語は本明細書で定義されており、任意の２個の隣接するＲ基は、一緒になって環状基を形成し得る。上記のうちの２個以上の混合物を使用し得る。各式におけるＲ基中の炭素原子の総数は、化合物を潤滑粘度の油に可溶性にするのに十分でなければならない。一般に、Ｒ基中の炭素原子の総数は、少なくとも約３個であり、一実施形態では少なくとも約５個、一実施形態では少なくとも約８個である。必要なＲ基中の炭素原子の総数に制限はないが、実用的な上限は、約４００または約５００個の炭素原子である。

【００３９】

実施形態では、各Ｒは、独立して、１～１４個、または２～１３個、またはさらに３～１０もしくは１２個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり得るが、ただしすべてのＲ中の炭素原子の合計総数は、３個以上、好ましくは４個以上、さらにより好ましくは６個以上である。いくつかの実施形態では、各Ｒは、独立して、C_3～C_{22}、またはC_3～C_{18}、またはC_3～C_{12}アルキルであり得る。有用なＲ基の例には、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、アミル、４－メチル－２－ペンチル、２－エチル－１－ヘキシル、イソオクチル、デシル、ドデシル、２－プロピルヘプチル、テトラデシル、２－ペンテニル、ドデセニル、フェニル、ナフチル、アルキルフェニル等が含まれる。他のものは、例えば、ＷＯ２０１７／０８３５４８に見出すことができる。

【００４０】

ホウ酸エステルの好適な例には、例えば、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリペンチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリオクチル、ホウ酸トリノニル、およびホウ酸トリデシルが含まれる。他のホウ酸エステルの例には、例えば、式Ｉの化合物が含まれ、式中、各Ｒは、独立して、例えば、ホウ酸トリ－２－エチルヘキシル、ホウ酸トリス（２－プロピルヘプチル）、およびそれらの混合物等のC_3～C_{22}、またはC_3～C_{18}、またはC_3～C_{12}アルキルである。実施形態では、ホウ酸エステルは、C_8ホウ酸エステル、またはC_{10}ホウ酸エステルであり得る。一実施形態では、ホウ酸エステルは、ホウ酸トリス（２－プロピルヘプチル）であり得る。いくつかの実施形態では、ホウ酸エステルは、ホウ酸トリ－２－エチルヘキシルであり得る。

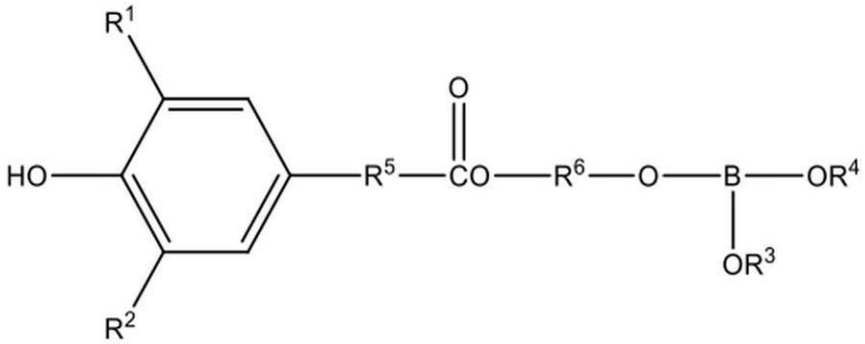
【００４１】

一実施形態では、ホウ酸化エステルは、式Ｂ$(OC_5H_{11})_3$または$B(OC_4H_9)_3$で表すことができる。一実施形態では、ホウ酸エステルは、ホウ酸トリ－ｎ－ブチルであり得る。

【００４２】

一実施形態では、ホウ酸エステルは、以下の式で表されるフェノール化合物であり得、

【化３】



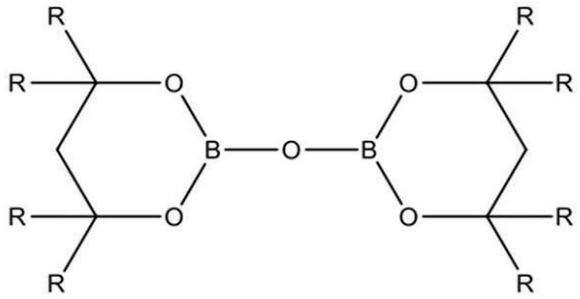
ＶＩＩ

式中、式ＶＩＩにおいて：R_1、R_2、R_3、およびR_4は、独立して、１～約１２個の炭素原子のヒドロカルビル基であり、R_5およびR_6は、独立して、１～約６個の炭素原子、一実施態様では約２～約４個の炭素原子、一実施態様では約２または約３個の炭素原子のアルキレン基である。一実施形態では、R_1およびR_2は、独立して、１～約６個の炭素原子を含有し、一実施形態ではそれぞれがｔ－ブチル基である。一実施形態では、R_3およびR_4は、独立して、約２～約１２個の炭素原子、一実施形態では約８～約１０個の炭素原子のヒドロカルビル基である。一実施形態では、R_5およびR_6は、独立して、－CH_2CH_2－または－$CH_2CH_2CH_2$－である。

【００４３】

一実施形態では、ホウ酸エステルは、以下の式で表される化合物であり得る：

【化４】



ＩＸ

式中、式ＩＸにおいて、各Ｒは、独立して、水素またはヒドロカルビル基である。ヒドロカルビル基のそれぞれは、１～約１２個の炭素原子、一実施態様では１～約４個の炭素原子を含有し得る。一例は、２，２’－オキシ－ビス－（４，４，６－トリメチル－１，３，２－ジオキサボリナン）である。

【００４４】

ホウ酸エステルは、自動車用ギア油の重量に基づいて、約０．２もしくは０．３～約２．０重量％、またはある場合には約０．３５～２．０重量％、一実施態様では約０．２５～約約１．０重量％、一実施形態では約０．２５～約０．７５重量％で自動車用ギア油に用いられてもよい。

【００４５】

その他の添加物

自動車用ギア油は、分散剤およびホウ素含有化合物の他に、さらなる添加剤を含んでもよい。

【００４６】

リン含有化合物

自動車用ギア油は、リン含有化合物をさらに含んでもよい。リン含有化合物は、酸、塩、またはエステルであり得る。一実施形態では、リン含有化合物は、２もしくは３個、または２～４個（典型的には２もしくは３個）のリン含有化合物の混合物の形態である。

【００４７】

いくつかの実施形態では、リン含有化合物はホスファイトである。好適なホスファイトには、３もしくは４個以上、または８個以上、または１２個以上の炭素原子を有する少なくとも１個のヒドロカルビル基を有するものが含まれる。ホスファイトは、モノヒドロカルビル置換ホスファイト、ジヒドロカルビル置換ホスファイト、またはトリヒドロカルビル置換ホスファイトであり得る。

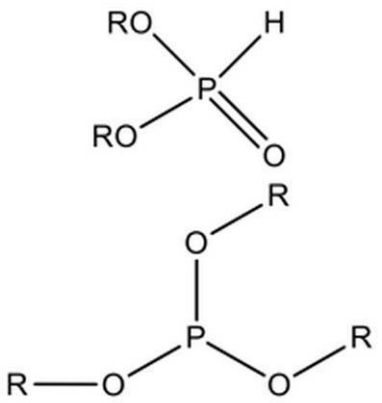
【００４８】

一実施形態では、ホスファイトは硫黄を含まない、すなわち、ホスファイトはチオホスファイトではない。

【００４９】

ホスファイトは、以下の式で表され得る：

【化５】



XI

XII

式中、少なくとも１個のＲは、少なくとも３個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり得、他のＲ基は水素であり得る。一実施形態では、Ｒ基のうちの２個はヒドロカルビル基であり、３番目は水素である。一実施形態では、各Ｒ基はヒドロカルビル基であり、すなわち、ホスファイトはトリヒドロカルビル置換ホスファイトである。ヒドロカルビル基は、アルキル、シクロアルキル、アリール、非環式、またはそれらの混合物であり得る。

【００５０】

Ｒヒドロカルビル基は、線状または分岐、典型的には線状、および飽和または不飽和、典型的には飽和であり得る。

【００５１】

一実施形態では、リン含有化合物は、C_{3-8}ヒドロカルビルホスファイト、またはその混合物であり得、すなわち、各Ｒは、独立して、水素または３～８個もしくは４～６個、典型的には４個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり得る。典型的には、C_{3-8}ヒドロカルビルホスファイトは、ジブチルホスファイトを含む。C_{3-8}ヒドロカルビルホスファイトは、リン含有化合物によって送達されるリンの総量の少なくとも１７５ｐｐｍ、または少なくとも２００ｐｐｍを送達し得る。C_{3-8}ヒドロカルビルホスファイトは、リン含有化合物からのリンの総量の少なくとも４５重量％、または５０重量％～１００重量％、または５０重量％～９０重量％、または６０重量％～８０重量％を送達し得る。

【００５２】

一実施形態では、リン含有化合物は、C_{12-22}ヒドロカルビルホスファイト、またはその混合物であり得、すなわち、各Ｒは、独立して、水素または１２～２４個もしくは１４～２０個、典型的には１６～１８個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり得る。典型的には、C_{12-22}ヒドロカルビルホスファイトは、C_{16-18}ヒドロカルビルホスファイトを含む。R^3、R^4、およびR^5のアルキル基の例には、オクチル、２－エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、オクタデセニル、ノナデシル、エイコシル、またはそれらの混合物が含まれる。C_{12-22}ヒドロカルビルホスファイトは、自動車用ギア油の約０．０５重量％～約１．０重量％、または自動車用ギア油の約０．１重量％～約０．５重量％で自動車用ギア油中に存在し得る。

【００５３】

いくつかの実施形態では、リン含有化合物は、C_{3-8}およびC_{12}～C_{24}ヒドロカルビルホスファイトの両方を含むことができる。

【００５４】

潤滑剤組成物は、任意選択で、アルキル（チオ）ホスフェートのヒドロカルビルアミン

塩の形態の耐摩耗剤をさらに含む。アルキル（チオ）ホスフェートはまた、アミンアルキルチオホスフェートであってもよく、ここで、アルキルチオホスフェートは、式（Ｒ’Ｏ）$_2$ＰＳＳＨによって表され、式中、各Ｒ’は、独立して、約３～約３０個、好ましくは約３～約１８個まで、または約３～約１２個まで、または約８個までの炭素原子を含むヒドロカルビル基である。Ｒ’基の例は、イソプロピル、イソブチル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、様々なアミル、ｎ－ヘキシル、メチルイソブチルカルビニル、ヘプチル、２－エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、ベヘニル、デシル、ドデシル、およびトリデシル基を含む。例示的な低級アルキルフェニルＲ’基は、ブチルフェニル、アミルフェニル、ヘプチルフェニル等を含む。Ｒ’基の混合物の例は、１－ブチルおよび１－オクチル；１－ペンチルおよび２－エチル－１－ヘキシル；イソブチルおよびｎ－ヘキシル；イソブチルおよびイソアミル；２－プロピルおよび２－メチル－４－ペンチル；イソプロピルおよびｓｅｃ－ブチル；ならびにイソプロピルおよびイソオクチルを含む。

【００５５】

一実施形態において、アミンアルキルチオホスフェートのアルキルチオホスフェートを、エポキシドまたはグリセロール等の多価アルコールと反応させることができる。この反応生成物は、単独で使用されてもよく、またはさらに亜リン酸、無水物、または低級エステルと反応されてもよい。エポキシドは、一般に脂肪族エポキシドまたはスチレンオキシドである。有用なエポキシドの例は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテンオキシド、オクテンオキシド、ドデセンオキシド、スチレンオキシド等を含む。エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドが好ましい。多価アルコールは、上に記載されている。グリコールは、１～約１２個、または約２～約６個、または２個もしくは３個の炭素原子を有する脂肪族グリコールであってもよい。グリコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール等を含む。アルキルチオホスフェート、グリコール、エポキシド、無機リン試薬、およびそれらを反応させる方法は、米国特許第３，１９７，４０５号および第３，５４４，４６５号に記載されており、これらの開示については参照により本明細書に組み込まれる。

【００５６】

【００５７】

一実施形態において、アルキル（チオ）ホスフェートのヒドロカルビルアミン塩は、Ｃ$_{14}$～Ｃ$_{18}$アルキル化リン酸と、Ｃ$_{11}$～Ｃ$_{14}$３級アルキル１級アミンであるＰｒｉｍｅｎｅ　８１Ｒ（商標）（Ｒｏｈｍ&Ｈａａｓ社によって製造および販売されている）との反応生成物である。使用され得る他のアミンは、アルキルアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、トリエタノールアミン等のトリアルカノールアミン、ならびに以下に記載するようなホウ酸化アミンを含む。

【００５８】

したがって、この成分として使用されるアミン塩は、モノ－もしくはジ－アルキルリン酸エステルの塩、またはそれらの混合物のＣ$_8$－Ｃ$_{20}$アルキルアミン塩を含んでもよい。

【００５９】

潤滑剤中のアルキルリン酸エステルのヒドロカルビルアミン塩の量は、０．３～２重量パーセント、または０．４～１．９、または０．５～１．８、または０．７～１．７重量パーセントであってもよい。濃縮物では、その量は比例して高くなる。前記アミン塩の量は、０．０３～０．２重量パーセントのリンを潤滑剤組成物に寄与する量、または０．０８～０．１７、もしくは０．１１～０．１７重量パーセントであってもよい。

【００６０】

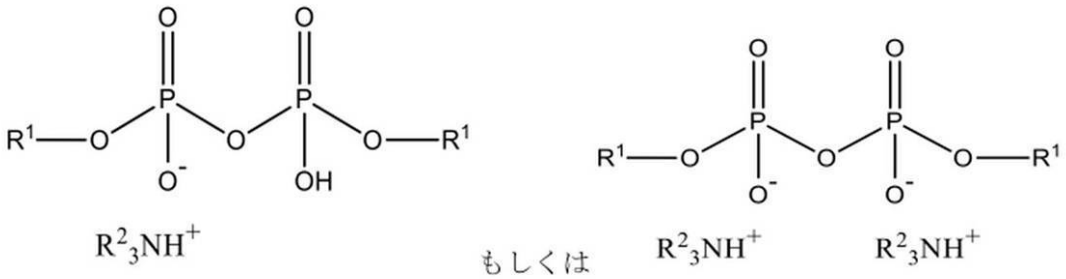
自動車用ギア油はまた、オルトホスフェート（またはモノマーホスフェート）構造とは対照的に、アルキルピロホスフェート構造に少なくとも３０モルパーセントのリン原子を有する実質的に硫黄を含まないアルキルホスフェートアミン塩を含んでもよい。ピロホスフェート構造中のリン原子のパーセンテージは、３０～１００モル％、または４０～９０％または５０～８０％または５５～７０％または５５～６５％であってもよい。リン原子

の残りの量は、オルトホスフェート構造であってもよく、または部分的に未反応のリン酸もしくは他のリン種からなってもよい。一実施形態において、リン原子の最大６０または最大５０モルパーセントが、モノ－またはジ－アルキル－オルトホスフェート塩構造である。

【００６１】

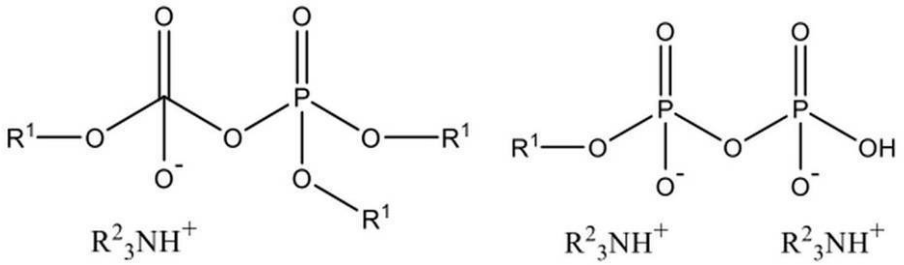
ピロホスフェート形態（ＰＯＰ構造と呼ばれることもある）で存在する実質的に硫黄を含まないアルキルホスフェートアミン塩は、部分的に以下の式（Ｉ）および／もしくは（ＩＩ）：

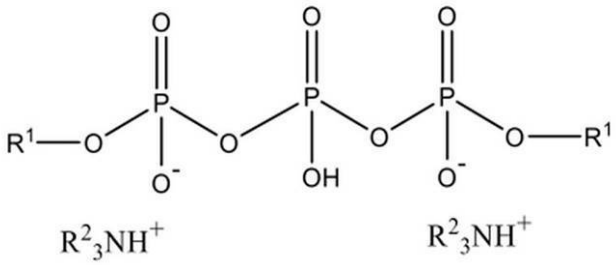
【化６】



（Ｉ）　（ＩＩ）

またはその変形、例えば





で表すことができ、式中、各Ｒ^{1}は、独立して、３～１２個の炭素原子のアルキル基、例えば２－ブチル、２－ペンチル、３－ペンチル、３－メチル－２－ブチル、２－ヘキシル、３－ヘキシル、シクロヘキシル、４－メチル－２－ペンチル、および６個、７個、８個、９個、１０個、１１個または１２個の炭素原子を有する他のそのような２級基、およびその異性体である。いくつかの実施形態において、アルキル基は、基のα－位置にメチル分岐を有してもよく、その例は、４－メチル－２－ペンチル（４－メチルペンタ－２－イルとも呼ばれる）基である。

【００６２】

ピロホスフェートエステルは、必要に応じてオルトエステルから単離することができるが、成分を分離することなく反応混合物を使用することも可能であり、また商業的に好ましい場合がある。

【００６３】

式（Ｉ）および（ＩＩ）の構造は、リン原子が硫黄原子ではなく酸素に結合しているという点で、完全に硫黄を含まない種として示されている。しかしながら、Ｏ原子の小さなモル分率は、０～５パーセント、または０．１～４パーセント、または０．２～３パーセ

ント、または０．５～２パーセント等のＳ原子によって置き換えられ得る可能性がある。

【００６４】

ピロホスフェートホスフェートエステルまたはホスフェートエステルの混合物は、アミンと反応してアミン塩を形成する。実際の中和の程度、すなわちリンエステルの－ＯＨ基の塩析の程度は、５０％～１００％、または８０％～９９％、または９０％～９８％、または９３％～９７％、または約９５％であってもよく、これは、ホスフェートエステル混合物に投入されたアミンの量に基づいて決定または計算され得る。

【００６５】

アミンは、$R^2{}_3N$で表すことができ、式中、各R^2は、独立して水素またはヒドロカルビル基またはエステル含有基、またはエーテル含有基であるが、但し、少なくとも１つのR^2基は、ヒドロカルビル基またはエステル含有基またはエーテル含有基である（すなわち、NH_3ではない）。好適なヒドロカルビルアミンは、１～１８個の炭素原子、または３～１２個、または４～１０個の炭素原子を有する１級、２級または３級アミンを含む。Ｎ－ヒドロカルビル置換γ－またはδ－アミノ（チオ）エステル等のエステル含有アミン。どのタイプのアミンでも反応して、上記のピロホスフェートエステル、ならびに存在し得る任意のオルトリン酸エステルを含むリンエステル成分の酸性基を中和する。

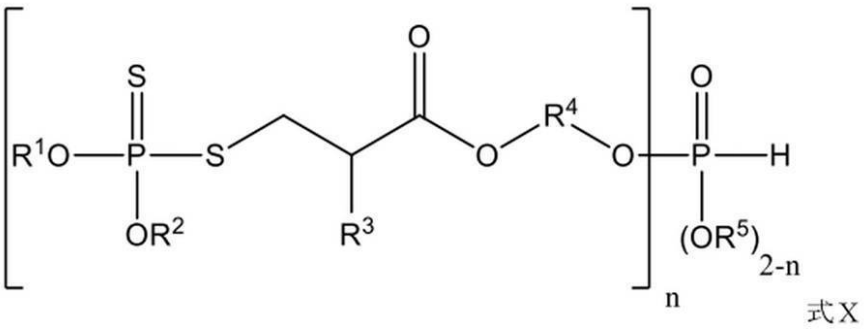
【００６６】

潤滑剤組成物中の実質的に硫黄を含まないアルキルホスフェートアミン塩の量は、例えば、０．１～５重量パーセントであってもよい。この量は、構造を問わないで、オルトリン酸塩とピロリン酸塩の両方の構造のリン酸塩アミン塩または塩の合計量を示している（リン原子の少なくとも３０モルパーセントがアルキルピロリン酸塩構造にあることを理解して）。ピロリン酸塩構造中のリン酸塩アミン塩の量は、そこから容易に計算できる。アルキルリン酸アミン塩の代替量は、０．２～３重量パーセント、または０．２～１．２重量パーセント、または０．５～２重量パーセント、または０．６～１．７重量パーセント、または０．６～１．５重量パーセント、または０．７～１．２重量パーセントであってよい。この量は、リンを潤滑剤配合物に２００～３０００重量ｐｐｍ、または４００～２０００ｐｐｍ、または６００～１５００ｐｐｍ、または７００～１１００ｐｐｍ、または１１００～１８００ｐｐｍの量で提供するのに好適であり得る。

【００６７】

自動車用ギア油はまた、以下の式で表される材料を含んでもよい。

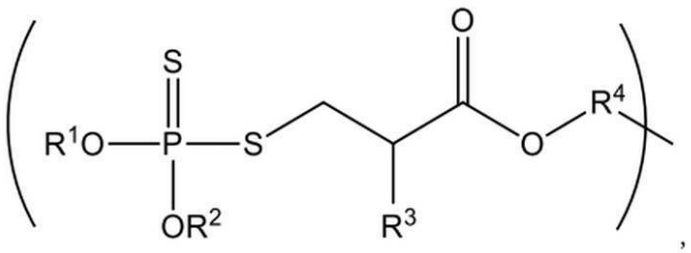
【化７】



式Ｘ

式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立して、３～１２個の炭素原子、もしくは６～８個の炭素原子のヒドロカルビル基であるか、または以下の式で表される基であり、

【化８】



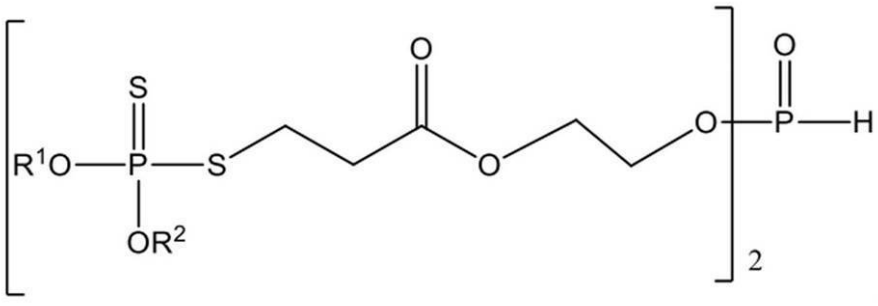
，

あるいは、Ｒ[1]およびＲ[2]は、隣接するＯおよびＰ原子と一緒に、２～６個の炭素原子を含む環を形成し；Ｒ[3]は、水素またはメチル基であり、Ｒ[4]は、２～６個の炭素原子のアルキレン基であり、Ｒ[5]は、水素または１～約１２個炭素原子のヒドロカルビル基であり、ｎは１または２である。上記の式で表される材料は、リンに結合して示される水素原子が特に酸性であるとは考えられないため、典型的には中性化合物（または化合物の混合物）である。

【００６８】

ある特定の実施形態において、式Ｘの材料は、式

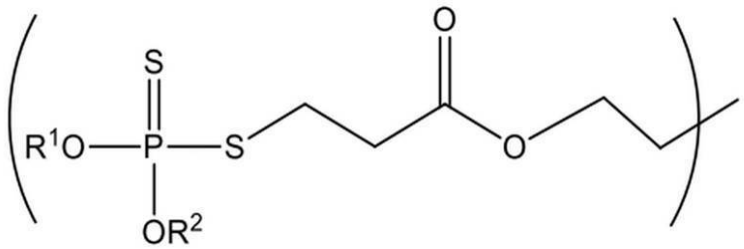
【化９】



式ＸＩ

すなわち、Ｒ[3]が水素であり、Ｒ[4]がエチレン基であり、ｎが２である式Ｘで表すことができる。式Ｘの場合のように、Ｒ[1]またはＲ[2]基の一方または両方は、

【化１０】



で表される基であってもよい。

式Ｘまたは式ＸＩのいずれかにおいて、ある特定の実施形態では、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立して、Ｃ[6]またはＣ[8]アルキル基、またはそれらの混合物、例えば、２－エチルヘキシル基または４－メチル－２－ペンチル基またはそれらの混合物であってもよい。

【００６９】

自動車用ギア油に使用される上記の亜リン酸エステル生成物のいずれかの量は、組成物に０．０１～０．３もしくは０．１重量パーセント、または他の実施形態では０．０２～０．０７重量パーセントもしくは０．０２５～０．０５重量パーセントのリンを提供するのに十分な量であってもよい。もちろん、これらの量のリンに対応する生成物の実際の量は、そのリン含有量に依存する。自動車用ギア油中のエステル生成物の好適な量は、０．０１～１．０重量パーセント、または０．０２～０．５重量パーセント、または０．０３

～０．３０重量パーセント、またはさらに０．０５～０．２５重量パーセントであってもよい。

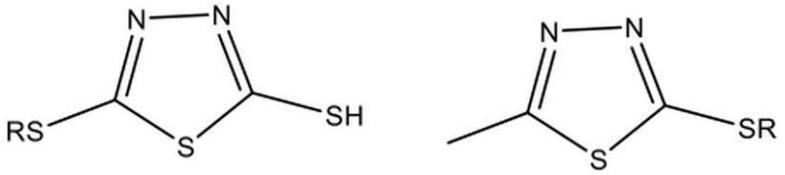
【００７０】

上記のリン含有化合物のそれぞれは、自動車用ギア油中に単独で存在してもよいが、自動車用ギア油はまた、２種以上の混合物を含んでもよい。いくつかの実施形態では、リン含有化合物は、C_{3-8}ヒドロカルビルホスファイトおよびホスファイトエステル生成物を含むことができる。いくつかの実施形態では、リン含有化合物は、C_{3-8}ヒドロカルビルホスファイト、C_{12}～C_{24}ヒドロカルビルホスファイト、およびホスファイトエステル生成物のそれぞれを含むことができる。いずれにしても、リン含有化合物は、１００～１５００ｐｐｍのリンを自動車用ギア油に送達する量で存在すべきである。いくつかの実施形態において、少なくとも１種のリン含有化合物は、２５０～１２５０ｐｐｍのリン、または５００～１０００ｐｐｍのリンを自動車用ギア油に送達する量で存在してもよい。

【００７１】

自動車用ギア油の別の成分は、金属不活性化剤であってもよい。そのような材料の例には、２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾールおよび／またはその誘導体が含まれる。そのような材料は、参照により本明細書に組み込まれる欧州特許公開第０７６１８０５号に記載されている。金属不活性化剤のさらなる例は、米国特許第９，８１６，０４４号に記載され、以下の式で表されるもの等のチアジアゾール化合物を含む。

【化１１】



Ｒ＝ｔ－ノニル、ｎ－ノニル、またはｎ－ドデシル、またはｔ－ドデシル

【００７２】

本明細書で有用な金属不活性化剤は、銅等の金属の腐食を低減する。金属不活性化剤は、金属不動態化剤とも呼ばれる。これらの金属不活性化剤は、典型的には、窒素および／または硫黄含有複素環式化合物、例えば、ジメルカプトチアジアゾール、トリアゾール、アミノメルカプトチアジアゾール、イミダゾール、チアゾール、テトラゾール、ヒドロキシキノリン、オキサゾリン、イミダゾリン、チオフェン、インドール、インダゾール、キノリン、ベンゾオキサジン、ジチオール、オキサゾール、オキサトリアゾール、ピリジン、ピペラジン、トリアジン、およびそれらの任意の１個以上の誘導体である。金属不活性化剤は、好ましくは置換または非置換であってもよい少なくとも１個のトリアゾールを含む。好適な化合物の例は、ベンゾトリアゾール、アルキル置換ベンゾトリアゾール（例えば、トリルトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、ヘキシルベンゾトリアゾール、オクチルベンゾトリアゾール等）、アリール置換ベンゾトリアゾール（例えば、フェノールベンゾトリアゾール等）、ならびにアルキルアリールまたはアリールアルキル置換ベンゾトリアゾールおよび置換基がヒドロキシ、アルコキシ、ハロ（特にクロロ）、ニトロ、カルボキシ、およびカルボキシアルコキシであり得る置換ベンゾトリアゾールである。好ましくは、トリアゾールは、アルキル基が１～約２０個の炭素原子、好ましくは１～約８個の炭素原子を含有するベンゾトリアゾールまたはアルキルベンゾトリアゾールである。ベンゾトリアゾールおよびトリルトリアゾールが有用である。

【００７３】

一実施形態では、金属不活性化剤は、分散剤とジメルカプトチアジアゾールとの反応生成物である。分散剤は、一般に、カルボン酸とアミンおよび／またはアルコールとの反応生成物として特徴付けられ得る。これらの反応生成物は、潤滑剤の分野で分散剤として一

般的に使用されており、分散剤としてそれに加えて、またはその代わりに他の用途を有し得るという事実にもかかわらず、一般に分散剤と呼ばれることがある。カルボン酸分散剤には、スクシンイミド分散剤、エステル型分散剤等が含まれる。スクシンイミド分散剤は、一般に、ポリアミンとアルケニルコハク酸無水物または酸との反応である。エステル型分散剤は、アルケニルコハク酸無水物または酸とポリオール化合物との反応生成物である。次いで、反応生成物は、ポリアミン等のアミンでさらに処理され得る。有用な分散剤の例は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第３，２１９，６６６号および同第４，２３４，４３５号に開示されている。有用な分散剤には、以下で論じる無灰分散剤も含まれる。一般に、分散剤およびジメルカプトチアジアゾールを混合し、約１００℃を超える温度に加熱することによって、それら２つの物質間で反応が生じる。米国特許第４，１４０，６４３号および同第４，１３６，０４３号は、そのような分散剤とジメルカプトチアジアゾールとの反応により作製された化合物を記載している。これらの特許は、分散剤、ジメルカプトチアジアゾール、この２個を反応させるための方法、およびそのような反応から得られた生成物のそれらの開示について、参照により本明細書に組み込まれる。

【００７４】

一実施形態では、金属不活性化剤は、フェノールとアルデヒドおよびジメルカプトチアジアゾールとの反応生成物である。フェノールは、好ましくは、アルキル基が少なくとも約６個、好ましくは６～約２４個、より好ましくは約６個、または約７～約１２個の炭素原子を含有するアルキルフェノールである。アルデヒドは、好ましくは、１～約７個の炭素原子を含有するアルデヒドまたはホルムアルデヒド等のアルデヒドシントンである。好ましくは、アルデヒドは、ホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドである。アルデヒド、フェノール、およびジメルカプトチアジアゾールは、典型的には、最大約１５０℃、好ましくは約５０℃～約１３０℃の温度で、ジメルカプトチアジアゾール１モルあたり約０．５～約２モルのフェノールおよび約０．５～約２モルのアルデヒドのモル比で、それらを混合することにより反応させる。好ましくは、３個の試薬は、等モル量で反応する。

【００７５】

一実施形態では、金属不活性化剤は、ビス（ヒドロカルビルジチオ）チアジアゾールである。好ましくは、各ヒドロカルビル基は、独立して、６～約２４個の炭素原子を有するアルキル、アリール、またはアラルキル基である。各ヒドロカルビルは、独立して、ｔ－オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、またはエチルヘキシルであり得る。金属不活性化剤は、ビス－２，５－ｔｅｒｔ－オクチル－ジチオ－１，３，４－チアジアゾールまたは２－ｔｅｒｔ－オクチルチオ－５－メルカプト－１，３，４－チアジアゾールとのその混合物であり得る。これらの材料は、Ａｍｏｃｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なＡｍｏｃｏ　１５０の商品名で市販されている。これらのジチオチアジアゾール化合物は、ＰＣＴ公開第ＷＯ８８／０３５５１号に成分（ｄ）として開示されており、ジチオチアジアゾール化合物の開示について参照により組み込まれている。好ましい実施形態では、金属不活性化剤は、ジメルカプトチアジアゾール誘導体である。実施例Ｄ－１は特定の例である。

【００７６】

実施例Ｄ－１

【００７７】

ｔ－ノニルメルカプタンと酸化結合した２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール、化学物質１００％、Ｓ３６％、Ｎ６．４％。

【００７８】

使用する場合、自動車用ギア油中の金属不活性化剤の量は、一般に、自動車用ギア油の約０．０１～約０．５重量％の範囲内である。いくつかの実施形態において、金属不活性化剤の量は、自動車用ギア油の重量の約０．０２～約０．４２重量％または約０．０３～約０．３３重量％または約０．０４～約０．２４重量％の範囲内である。

【００７９】

任意選択で存在してもよい別の材料は、粘度調整剤である。粘度調整剤（ＶＭ）および分散剤粘度調整剤（ＤＶＭ）はよく知られている。ＶＭおよびＤＶＭの例としては、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、水素化ビニル芳香族－ジエンコポリマー（例えば、スチレン－ブタジエン、スチレン－イソプレン）、スチレン－マレイン酸エステルコポリマー、およびホモポリマー、コポリマー、グラフトコポリマーを含む同様の高分子物質を挙げることができ、直鎖、分岐、または星型構造を持つポリマーが含まれる。ＤＶＭは、窒素含有メタクリレートポリマーまたは窒素含有オレフィンポリマー、例えば、メチルメタクリレートおよびジメチルアミノプロピルアミンから誘導された窒素含有メタクリレートポリマーを含んでもよい。あるいは、ＤＶＭは、α－オレフィンに由来するユニットと、分岐鎖一級アルコールで部分的にエステル化され、アミン含有化合物と部分的に反応したカルボン酸または無水マレイン酸等の酸無水物に由来するユニットとのコポリマーを含んでもよい。

【００８０】

市販のＶＭ、ＤＶＭ、およびそれらの化学タイプの例は、次のもの含み得る：ポリイソブチレン（例えばＢＰ　ＡＭｏｃｏからのＩｎｄｏｐｏｌ（商標）またはＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌからのＰａｒａｐｏｌ（商標））；オレフィンコポリマー（例えばＬｕｂｒｉｚｏｌからのＬｕｂｒｉｚｏｌ（登録商標）７０６０、７０６５、および７０６７、ならびにＬｕｃａｎｔ（登録商標）ＨＣ－２０００、ＨＣ－１１００、およびＨＣ－６００）；水素化スチレン－ジエンコポリマー（例えばＳｈｅｌｌからのＳｈｅｌｌｖｉｓ（商標）４０および５０、ならびにＬｕｂｒｉｚｏｌからのＬＺ（登録商標）７３０８、および７３１８）；分散剤コポリマーであるスチレン／マレエートコポリマー（例えばＬｕｂｒｉｚｏｌからのＬＺ（登録商標）３７０２および３７１５））；ポリメタクリレートポリマー（その一部は分散剤特性を有する）（例えばＲｏｈＭａｘからのＶｉｓｃｏｐｌｅｘ（商標）シリーズ、Ａｆｔｏｎからの粘度指数向上剤のＨｉｔｅｃ（商標）シリーズにおけるもの、ならびにＬｕｂｒｉｚｏｌからのＬＺ（登録商標）７７０２、ＬＺ（登録商標）７７２７、ＬＺ（登録商標）７７２５およびＬＺ（登録商標）７７２０Ｃ）；オレフィン－グラフト－ポリメタクリレートポリマー（例えばＲｏｈＭａｘからのＶｉｓｃｏｐｌｅｘ（商標）２－５００および２－６００）；ならびに水素化ポリイソプレン星型ポリマー（例えばＳｈｅｌｌからのＳｈｅｌｌｖｉｓ（商標）２００および２６０）。使用可能な粘度調整剤は、米国特許第５，１５７，０８８号、第５，２５６，７５２号および第５，３９５，５３９号に記載されている。ＶＭおよび／またはＤＶＭは、用途に応じて、重量で最大５０％または２０％までの濃度で機能液に使用することができる。１～２０重量％、または１～１２重量％、または３～１０重量％、あるいは２０～４０重量％、または２０～３０重量％の濃度が使用されてもよい。

【００８１】

他の任意選択の材料は、酸化防止剤、例えば芳香族アミン酸化防止剤、エステル含有ヒンダードフェノール酸化防止剤を含むヒンダードフェノール酸化防止剤、および硫化オレフィン酸化防止剤を含み得る。一実施形態において、自動車用ギア油は、少なくとも２種の酸化防止剤の混合物を含んでもよい。これらの酸化防止剤は、任意に０．０１～５、または０．１５～４．５、または０．２～４、または０．２～２重量パーセントの量で存在してもよい。

【００８２】

一実施形態において、自動車用ギア油は、アリールアミン酸化防止剤を含んでもよい。アリールアミン酸化防止剤は、フェニル－α－ナフチルアミン（ＰＡＮＡ）もしくはヒドロカルビル置換ジフェニルアミン、またはそれらの混合物であり得る。ヒドロカルビル置換ジフェニルアミンは、モノ－もしくはジ－$Ｃ_{4}$～$Ｃ_{16}$－、または$Ｃ_{6}$～$Ｃ_{12}$－、または$Ｃ_{9}$－アルキルジフェニルアミンを含み得る。例えば、ヒドロカルビル置換ジフェニルアミンは、オクチルジフェニルアミン、またはジオクチルジフェニルアミン、ジノニルジフェニルアミン、典型的にはジノニルジフェニルアミンであってもよい。

【００８３】

存在する場合、アリールアミン酸化防止剤は、自動車用ギア油の０．２重量％～１．２重量％、または０．３重量％～１．０重量％、または０．４重量％～０．９重量％、または０．５重量％～０．８重量％で存在し得る。

【００８４】

ヒンダードフェノール酸化防止剤は、多くの場合、立体障害基として二級ブチルおよび／または三級ブチル基を含有する。フェノール基は、多くの場合、第２の芳香族基に連結するヒドロカルビル基および／または架橋基でさらに置換され得る。好適なヒンダードフェノール酸化防止剤の例には、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－メチル－２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－エチル－２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－プロピル－２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールもしくは４－ブチル－２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、または４－ドデシル－２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールが含まれる。一実施形態では、ヒンダードフェノール酸化防止剤は、エステルであり得、例えば、ＣｉｂａからのＩｒｇａｎｏｘ（商標）Ｌ－１３５またはブチル３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパノエートを含み得る。

【００８５】

存在する場合、ヒンダードフェノール酸化防止剤は、自動車用ギア油の０．１重量％～１重量％、または０．２重量％～０．９重量％、または０．１重量％～０．４重量％、または０．４重量％～１．０重量％で存在し得る。

【００８６】

酸化防止剤には、モノスルフィドもしくはジスルフィド、またはそれらの混合物等の硫化オレフィンも含まれる。これらの材料は一般に、１～１０個、例えば１～４個、または１または２個の硫黄原子を含むスルフィド結合を有している。自動車用ギア油中の硫化酸化防止剤として用いるために硫化され得る材料は、油、脂肪酸およびエステル、それらから作製されるオレフィンおよびポリオレフィン、テルペン、またはディールスアルダー付加物を含み得る。このような硫化材料の調製方法の詳細は、米国特許番号３，４７１，４０４および４，１９１，６５９に記載されている。

【００８７】

自動車用ギア油はまた、カルシウム含有洗剤を含んでもよい。カルシウム含有洗剤は、好ましくは存在しないが、これは、組成物に最大１５０ｐｐｍもしくは１８０ｐｐｍのカルシウム、または３０ｐｐｍ～１８０ｐｐｍ、もしくは３０ｐｐｍ～１５０ｐｐｍのカルシウム、または６０ｐｐｍ～１８０ｐｐｍ、もしくはさらに６０ｐｐｍ～１５０ｐｐｍのカルシウムを送達するための量で含まれ得る。

【００８８】

いくつかの実施形態において、カルシウム含有洗剤は、９０ｐｐｍ以下、または１～９０ｐｐｍ、またはさらに５～８０ｐｐｍ、または１０～７５ｐｐｍで存在し得る。

【００８９】

カルシウム含有洗剤は、過塩基性清浄剤、非過塩基性清浄剤、またはそれらの混合物であり得る。典型的には、洗剤は過塩基性である。

【００９０】

カルシウム含有洗剤の調製は、当技術分野で知られている。過塩基性カルシウム含有洗剤の調製を記載した特許には、米国特許第２，５０１，７３１号、同第２，６１６，９０５号、同第２，６１６，９１１号、同第２，６１６，９２５号、同第２，７７７，８７４号、同第３，２５６，１８６号、同第３，３８４，５８５号、同第３，３６５，３９６号、同第３，３２０，１６２号、同第３，３１８，８０９号、同第３，４８８，２８４号、および同第３，６２９，１０９号が含まれる。

【００９１】

カルシウム含有洗剤は、非過塩基性洗剤（中性洗剤とも呼ばれ得る）であり得る。非過塩基性のＴＢＮは、２０～２００未満、または３０～１００、または３５～５０ｍｇＫＯＨ／ｇであり得る。非過塩基性カルシウム含有洗剤のＴＢＮは、２０～１７５、または３

０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇでもあり得る。非過塩基性カルシウム含有洗剤が、ヒドロカルビル置換スルホン酸等の強酸から調製される場合、ＴＢＮは、低くなり得る（例えば、０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、または１０～２０ｍｇＫＯＨ／ｇ）。

【００９２】

本明細書で使用される場合、ＴＢＮの引用された値および関連するＴＢＮの範囲は、「現状のまま」であり、すなわち、希釈油の従来の量を含有する。希釈油の従来の量は、典型的には、洗剤成分の３０重量％～６０重量％（多くの場合４０重量％～５５重量％）の範囲である。

【００９３】

カルシウム含有洗剤は、例えば、２００ｍｇＫＯＨ／ｇ（典型的には２５０～６００、または３００～５００ｍｇＫＯＨ／ｇ）を超えるＴＢＮを有する過塩基性洗剤であり得る。

【００９４】

過塩基性カルシウム含有洗剤は、塩基性カルシウム化合物と酸性洗剤基質との反応により形成され得る。酸性洗剤基質は、アルキル芳香族スルホン酸（アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルトルエンスルホン酸、もしくはアルキルベンゼンスルホン酸等）、アルキルサリチル酸、またはそれらの混合物を含み得る。

【００９５】

塩基性カルシウム化合物は、洗剤に塩基性を供給するために使用される。塩基性カルシウム化合物は、カルシウムの水酸化物または酸化物の化合物である。

【００９６】

酸化物および／または水酸化物は、単独でまたは組み合わせて使用され得る。酸化物または水酸化物は、水和または脱水され得るが、水和が典型的である。一実施形態では、塩基性カルシウム化合物は、水酸化カルシウムであり得、それは単独で使用してもよく、または他の金属塩基性化合物との混合物として使用してもよい。水酸化カルシウムは、多くの場合、石灰と呼ばれる。一実施形態では、カルシウム塩基性化合物は、単独でまたは他の金属塩基性化合物との混合物で使用され得る酸化カルシウムであり得る。

【００９７】

一実施形態では、カルシウム含有洗剤は、スルホネート、またはそれらの混合物であり得る。スルホネートは、モノヒドロカルビル置換ベンゼンまたはジヒドロカルビル置換ベンゼン（またはナフタレン、インデニル、インダニル、もしくはビシクロペンタジエニル）スルホン酸から調製され得、ヒドロカルビル基は、６～４０個、または８～３５個または９～３０個の炭素原子を含有し得る。

【００９８】

ヒドロカルビル基は、ポリプロピレン、または少なくとも１０個の炭素原子を含有する線状または分岐アルキル基から誘導され得る。好適なアルキル基の例には、分岐および／または線状デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、オクタデセニル、ノノデシル、エイコシル、ウン－エイコシル、ド－エイコシル、トリ－エイコシル、テトラ－エイコシル、ペンタエイコシル、ヘキサ－エイコシル、またはそれらの混合物が含まれる。

【００９９】

一実施形態では、ヒドロカルビル置換スルホン酸は、ポリプロペンベンゼンスルホン酸および／もしくはC_{16}－C_{24}アルキルベンゼンスルホン酸、またはそれらの混合物を含み得る。

【０１００】

一実施形態では、カルシウムスルホネート洗剤は、米国特許出願第２００５０６５０４５号（およびＵＳ７，４０７，９１９として付与）の段落［００２６］～［００３７］に記載されているような少なくとも８の金属比を有する主に線状アルキルベンゼンスルホネート洗剤であり得る。いくつかの実施形態では直鎖アルキル基は、アルキル基の直鎖に沿ったどこでもベンゼン環に結合していてもよいが、多くの場合、直鎖の２、３または４位

、場合によっては主に２位にあってよい。
【０１０１】
中性またはわずかに塩基性の場合、カルシウムスルホネート洗剤は、１００未満、または７５未満、典型的には、２０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、または０～２０ｍｇＫＯＨ／ｇのＴＢＮを有し得る。
【０１０２】
過塩基性の場合、カルシウムスルホネート洗剤は、２００超、または３００～５５０、または３５０～４５０ｍｇＫＯＨ／ｇのＴＢＮを有し得る。
【０１０３】
フェナート洗剤は、典型的には、ｐ－ヒドロカルビルフェノールまたは一般にアルキルフェノールから得られる。このタイプのアルキルフェノールは、硫黄と結合して過塩基化、アルデヒドと結合して過塩基化、またはカルボキシル化されてサリチル酸洗剤を形成し得る。好適なサリチル酸アルキルには、プロピレンのオリゴマー、ブテンのオリゴマー、特にｎ－ブテンの四量体および五量体でアルキル化されたもの、ならびにアルファ－オレフィン、異性化されたアルファ－オレフィン、およびポリイソブチレンのようなポリオレフィンでアルキル化されたものが含まれる。一実施形態において、自動車用ギア油は、０．２重量％未満、または０．１重量％未満、またはさらに０．０５重量％未満のパラ－ドデシルフェノール（ＰＤＤＰ）から得られたサリチレート洗剤を含む。一実施形態において、自動車用ギア油は、ＰＤＤＰから得られたものではないサリチレート洗剤を含む。一実施形態において、自動車用ギア油は、ＰＤＤＰから調製されたサリチレート洗剤を含んでもよく、そのような洗剤は、１．０重量パーセント未満の未反応ＰＤＤＰ、もしくは０．５重量パーセント未満の未反応ＰＤＤＰを含む、または実質的にＰＤＤＰを含まない。
【０１０４】
洗剤は、ホウ酸化されていても、ホウ酸化されていなくてもよい。
【０１０５】
スルホネートおよびサリチレート洗剤の化学構造は、当業者に知られている。「Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　ｏｆ　Ｌｕｂｒｉｃａｎｔｓ」と題する標準教科書、第３版、Ｒ．Ｍ．ＭｏｒｔｉｅｒおよびＳ．Ｔ．Ｏｒｓｚｕｌｉｋ編、著作権２０１０、小見出し７．２．６の２２０～２２３ページに、該洗剤およびその構造の一般的な開示が提供されている。
【０１０６】
一実施形態では、カルシウム含有洗剤は、過塩基性カルシウムスルホネート、過塩基性カルシウムサリチレート、またはそれらの混合物であり得る。典型的には、洗剤は、過塩基性カルシウムスルホネートであってもよい。
【０１０７】
一実施形態では、カルシウム含有洗剤は、亜鉛含有洗剤、バリウム含有洗剤、ナトリウム含有洗剤、またはマグネシウム含有洗剤との混合物であり得る。亜鉛含有洗剤、バリウム含有洗剤、ナトリウム含有洗剤、またはマグネシウム含有洗剤も当技術分野で周知であり、カルシウム含有洗剤を記載する同じ参考文献に記載されている。しかしながら、ＴＢＮと金属との比は、わずかに異なり得る。亜鉛含有洗剤、バリウム含有洗剤、ナトリウム含有洗剤、またはマグネシウム含有洗剤は、フェネート、硫黄含有フェネート、スルホネート、サリキサレート、またはサリチレートであり得る。典型的には、亜鉛含有洗剤、バリウム含有洗剤、ナトリウム含有洗剤、またはマグネシウム含有洗剤は、マグネシウムフェネート、マグネシウム硫黄含有フェネート、またはマグネシウムスルホネートであり得る。
【０１０８】
「金属比」、ＴＢＮ、および「石鹸含有量」という表現のより詳細な説明は、当業者に知られており、例えば「Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　ｏｆ　Ｌｕｂｒｉｃａｎｔｓ」第３版、Ｒ．Ｍ．ＭｏｒｔｉｅｒおよびＳ．Ｔ．Ｏｒｓｚｕｌｉｋ編、著作権２０１０、小見出し７．２．５の２１９～２２０ページ等の標準的な教科書で

説明されている。洗剤の分類。

【０１０９】

自動車用ギアはまた、摩擦調整剤を含んでもよい。一実施形態において、摩擦調整剤は、例えば、アミンの長鎖脂肪酸誘導体、長鎖脂肪エステル、または長鎖脂肪エポキシドの誘導体；脂肪イミダゾリン；アルキルリン酸のアミン塩；脂肪アルキルタルトレート；脂肪アルキルタルトリミド；脂肪アルキルタルトラミド；脂肪グリコレート；および脂肪グリコールアミド、またはそれらの組み合わせであってもよい。摩擦調整剤は、潤滑組成物の０重量％～６もしくは５重量％、または０．０１重量％～４重量％、または０．０５重量％～２重量％、または０．１重量％～２重量％で存在し得る。存在する場合、摩擦調整剤の量は、０．０５～５重量パーセント、または０．１～２パーセント、または０．１～１．５重量パーセント、または０．１５～１パーセント、または０．１５～０．６パーセントであってもよい。

【０１１０】

本明細書で使用される場合、摩擦調整剤に関する用語、「脂肪アルキル」または「脂肪」は、１０～２２個の炭素原子を有する炭素鎖、典型的には、直鎖炭素鎖を意味する。あるいは、脂肪アルキルは、典型的にはβ位で分岐しているモノ分岐アルキル基であってもよい。モノ分岐アルキル基の例には、２－エチルヘキシル、２－プロピルヘプチル、または２－オクチルドデシルが含まれる。

【０１１１】

好適な摩擦調整剤の例には、アミンの長鎖脂肪酸誘導体、脂肪エステル、もしくは脂肪エポキシド；脂肪イミダゾリン、例えば、カルボン酸とポリアルキレン－ポリアミンとの縮合生成物；アルキルリン酸のアミン塩；脂肪アルキルタルトレート；脂肪アルキルタルトリミド；脂肪アルキルタルトラミド；脂肪ホスホネート；脂肪ホスファイト；ホウ酸化リン脂質、ホウ酸化脂肪エポキシド；グリセロールエステル；ホウ酸化グリセロールエステル；脂肪アミン；アルコキシル化脂肪アミン；ホウ酸化アルコキシル化脂肪アミン；ヒドロキシルおよび第三級ヒドロキシ脂肪アミンを含むポリヒドロキシ脂肪アミン；ヒドロキシアルキルアミド；脂肪酸の金属塩；アルキルサリシレートの金属塩；脂肪オキサゾリン；脂肪エトキシル化アルコール；カルボン酸とポリアルキレンポリアミンとの縮合生成物；または脂肪カルボン酸とグアニジン、アミノグアニジン、尿素、もしくはチオ尿素、およびそれらの塩との反応生成物が含まれる。

【０１１２】

摩擦調整剤はまた、硫化脂肪化合物およびオレフィン、モリブデンジアルキルジチオホスフェート、モリブデンジチオカルバメート、ポリオールおよび脂肪族カルボン酸のヒマワリ油または大豆油モノエステル等の材料も包含し得る。

【０１１３】

一実施形態において、摩擦調整剤は、長鎖脂肪酸エステルであってもよい。別の実施形態において、長鎖脂肪酸エステルは、モノエステルであってもよく、別の実施形態において、長鎖脂肪酸エステルは、トリグリセリドであってもよい。

【０１１４】

一実施形態において、自動車用ギア油は、摩擦調整剤を実質的に含まない。いくつかの実施形態において、自動車用ギア油は、摩擦調整剤を完全に含まない。

【０１１５】

自動車用ギア油は、１００℃で８ｃＳｔ～２４ｃＳｔ、または例えば９ｃＳｔ～２１ｃＳｔ、またはさらに１０ｃＳｔ～２０ｃＳｔの動粘度を有し得る。

【０１１６】

したがって、一態様は、本明細書に開示される自動車用ギア油を自動車用ギアに供給し、自動車用ギアを作動させることによって自動車用ギアを潤滑する方法である。自動車用ギア油は、手動またはデュアルクラッチ変速機等の変速機のギア、車軸のギア、および差動装置のギアを含む自動車のギアの潤滑に適している。

【０１１７】

自動車用ギア油は、特に、手動変速機の手動ギアボックスで使用することができ、これは非同期であってもよく、またはシンクロナイザ機構を含んでもよい。ギアボックスは自己完結型である場合があるが、または、手動変速機油によって潤滑される場合がある伝達ギアボックス、遊星歯車システム、差動装置、制限スリップ差動装置またはトルクベクトル装置のいずれかをさらに含む場合がある。

【０１１８】

自動車用ギア油は、遊星ハブ減速車軸、多目的車の機械式ステアリングおよびトランスファーギアボックス、シンクロメッシュギアボックス、パワーテイクオフギア、リミテッドスリップアクスル、および遊星ハブリダクションギアボックスに使用され得る。

【０１１９】

一実施形態において、自動車用ギア油を単一の潤滑剤として使用して、手動変速機を有する自動車のドライブラインシステム全体を潤滑することができる。すなわち、一実施形態において、自動車用ギア油は、変速機内ならびに車軸およびディファレンシャル内を含む自動車内のすべてのギアを潤滑するのに適した「総ドライブライン潤滑剤」として使用することができる。

【０１２０】

本明細書で使用される場合、「縮合生成物」という用語は、縮合反応が実際に実行されて生成物に直接つながるかどうかに関係なく、エステル、アミド、イミド、および酸または酸の反応性等価物（例えば、酸ハロゲン化物、無水物、もしくはエステル）と、アルコールまたはアミンとの縮合反応によって調製され得る他のそのような物質を包含することを意図する。したがって、例えば、特定のエステルは、縮合反応によって直接ではなく、エステル交換反応によって調製され得る。その結果として生じる生成物は、依然として縮合生成物とみなされる。

【０１２１】

記載されている各化学物質成分の量は、特に指示がない限り、市販の材料に通常存在し得るあらゆる溶媒または希釈油を除いて、つまり活性化学物質に基づいて示されている。ただし、特に指示がない限り、本明細書で言及する各化学物質または組成物は、異性体、副生成物、誘導体、および商業グレードに存在すると通常理解される他のそのような材料を含み得る商業グレードの材料であると解釈されるべきである。

【０１２２】

本明細書で使用される場合、「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」という用語は、通常の意味で使用され、これは当業者に良く知られている。具体的には、それは、分子の残りに直接結合した炭素原子を有し、主に炭化水素特性を有する基を指す。ヒドロカルビル基の例には以下が含まれる：

【０１２３】

炭化水素置換基、すなわち、脂肪族（例えば、アルキルまたはアルケニル）、脂環式（例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル）置換基、および芳香族、脂肪族、ならびに脂環式置換芳香族置換基、ならびに環が分子の別の部分を介して完結した環式置換基（例えば、２つの置換基が一緒に環を形成する）と、

【０１２４】

置換炭化水素置換基、すなわち、本発明の文脈において、置換基の主に炭化水素の性質を変えない非炭化水素基を含有する置換基（例えば、ハロ（特にクロロおよびフルオロ）、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、およびスルホキシ）と、

【０１２５】

ヘテロ置換基、すなわち、本発明の文脈において、主として炭化水素特性を有するが、炭素原子から構成される環、そうでなければ鎖に炭素以外を含有する置換基と、が含まれる。ヘテロ原子には、硫黄、酸素、窒素が含まれる。一般に、ヒドロカルビル基の１０個の炭素原子ごとに２個以下、または１個以下の非炭化水素置換基が存在し、通常、ヒドロカルビル基には非炭化水素置換基がないであろう。

【０１２６】
上記の物質のいくつかは、最終的な製剤で相互作用し得ることが既知であるため、最終的な製剤の成分は最初に添加されるものと異なり得る。例えば、金属イオンは他の分子の他の酸性またはアニオン性部位に移動する可能性がある。それにより形成された、本明細書の組成物をその意図する用途において用いて形成された生成物を含む生成物は簡単に説明されない場合がある。それにもかかわらず、そのような変性物および反応生成物は全て、本発明の範囲内に含まれ、本発明は、上記の成分を混合することにより調製される組成物を包含する。
【０１２７】
本明細書で使用される場合、「約」という用語は、所定の量の値が表示値の±２０％以内であることを意味する。他の実施形態では、値は、表示値の±１５％以内である。他の実施形態では、値は、表示値の±１０％以内である。他の実施形態では、値は、表示値の±５％以内である。他の実施形態では、値は、表示値の±２．５％以内である。他の実施形態では、値は、表示値の±１％以内である。
【０１２８】
さらに、本明細書で使用される場合、「実質的に」という用語は、所定の量の値が表示値の±１０％以内であることを意味する。他の実施形態では、値は、表示値の±５％以内である。他の実施形態では、値は、表示値の±２．５％以内である。他の実施形態では、値は、表示値の±１％以内である。
【０１２９】
本明細書における発明は、自動車用ギアを潤滑するのに有用であり、これは以下の実施例を参照してよりよく理解され得る。
【０１３０】
【実施例】
【０１３１】
自動車用ギア油を調製し、動摩擦、μ－Ｖ勾配、および熱安定性について試験した（清浄度を試験するため）。流体は、以下の表１に示され得る。
【表１】

	ベースライン流体１	ベースライン流体２	実験流体１
潤滑粘度の4cStの油	70.49	71.99	70.99
粘度調整剤	21	21	21
極圧剤	3.80	3.80	3.80
腐食防止剤	0.10	0.10	0.10
ホウ酸化分散剤[1]	0.43	0.31	0.31
非ホウ酸化分散剤	0.71	0.18	0.18
耐摩耗剤[2]	1.32	1.00	1.00
消泡剤	0.01	0.01	0.01
摩擦調整剤	0.35	0.3	0.3
ホウ素含有化合物[3]			1.0
合計	100	100	100

[1]流体にそれぞれ１３３、９５、９５ｐｐｍのホウ素を送達
[2]流体にそれぞれ１１１５、８４５、８４５ｐｐｍのリンを送達
[3]流体に２７０ｐｐｍのホウ素を送達

【０１３２】
配合物は、「耐久性試験」のシンクロナイザ試験リグで試験された。これは、クラッチシンクロナイザの摩擦および耐久性の特性を評価するために通常使用されるスクリーニング試験である。試験リグは通常、シンクロナイザコンポーネントの完全な噛み合わせをシミュレートしないが、シンクロナイザリングとギアコーンとの間の摩擦を測定する。リグ

は、コンポーネントが組み立てられる試験リグバスを備得る。

【０１３３】

Ａｕｔｏｍａｘ（登録商標）リグは、コンポーネントが組み立てられる試験リグバスを備える。シンクロナイザは、チャンバの片側の試験リグキーに取り付けられ、コーンは反対側の試験リグジグに取り付けられる。使用した試験条件を、以下の表に示す。流体は８０℃に維持され、シンクロナイザは典型的には１０００ｒｐｍで回転する。各試験において、１００サイクルのかみ合いの初期慣らし段階がある。その後、かみ合いの複数のサイクルは、０．２秒の接触に続く５秒の分離、８０℃で１０００ｒｐｍでの運転、および９８１Ｎ（１００ｋｇ）の接触中の負荷からなる。

【表２】

油温	(℃.)	80
速度	(rpm)	1000
負荷	(kg)	100
	(N)	980.6
オンタイム	(秒)	0.2
オフタイム	(秒)	5.0
慣性	(kg cm 秒 ^{2})	2.67
計算トルク	(Nm)	41

【０１３４】

この実験において使用されたシンクロナイザの主な機能は、以下の表にまとめられる。他のすべての部品は、標準的な車両で使用される相手先商標製造会社の生産部品である。

【表３】

フェノール樹脂シンクロナイザ	
ギアコーン角度（度）	7.0
有効半径(mm)	62
組成	フェノール樹脂

【０１３５】

試験のデータは、候補の摩擦性能の比較を可能にするいくつかの重要なパラメータを提供する。様々な候補の相対的な耐久性およびシフト品質の比較は、耐久性試験中の摩擦値によって評価される動摩擦レベル、安定性によって評価される摩擦耐久性、および耐久性段階中の平均摩擦値の傾向を含む、いくつかのパラメータに基づいて行われる。

【０１３６】

シフト品質は、回転速度による摩擦の変化を示す性能試験プロファイルを調べることによって評価される。低速での摩擦のレベルまたはわずかな減少により、シンクロナイザのかみ合いを改善し、シフト品質を改善する、平坦な摩擦プロファイルを有することが望ましい。

【０１３７】

動摩擦係数は、サイクル数の関数として表すことができる。性能の定量的表現は、安定性までのサイクル数を計算することによって得ることができる。理想的には、流体は試験の期間中安定した摩擦を示すべきである。一部の流体は、試験の開始時、いくつかのサイクル後に最終値に安定する前に、摩擦が異なる場合がある。他の流体はまったく安定せず、１０，０００サイクル後も摩擦が増加または減少している可能性がある。動摩擦を評価する１つの方法は、１０，０００サイクルの試験中に摩擦値の平均および標準偏差を評価することである。

【表４】

動摩擦

	ベースライン流体１	ベースライン流体２	実験流体１
サイクル	μV-AVG	μV-AVG	μV-AVG
1	0.116	0.112	0.113
200	0.119	0.116	0.115
500	0.12	0.114	0.115
1000	0.118	0.108	0.116
2000	0.114	0.105	0.116
3000	0.113	0.104	0.115
4000	0.112	0.103	0.115
5000	0.112	0.102	0.115
6000	0.111	0.102	0.114
7000	0.111	0.102	0.114
8000	0.111	0.102	0.114
9000	0.111	0.102	0.113
10000	0.11	0.102	0.113

【０１３８】

個々のかみ合いのシフト品質を評価するには、摩擦対速度の関係を評価する必要がある。有用なパラメータの１つは、速度－摩擦の関係の曲率を評価することである。これを行うために、５０～１０００ｒｐｍの間のμ値の間に弦が描かれる。実際のμ$_d$と弦との間の差の面積が、線の曲率と呼ばれる値を与える。大きな負の曲率値は悪い結果を表し、ゼロに近い、または正の値はより良好な性能を示す。

【表５】

試験前の摩擦

	ベースライン流体１	ベースライン流体２	実験流体１
rpm	初期測定	初期測定	初期測定
50	0.119	0.112	0.116
75	0.121	0.114	0.117
100	0.123	0.115	0.118
125	0.123	0.115	0.118
200	0.121	0.114	0.117
300	0.12	0.113	0.117
500	0.118	0.111	0.115
750	0.117	0.111	0.114
1000	0.117	0.112	0.113

試験後の摩擦

	ベースライン流体１	ベースライン流体２	実験流体１
rpm	最終測定	最終測定	最終測定
50	0.131	0.125	0.12
75	0.129	0.122	0.121
100	0.126	0.118	0.123
125	0.126	0.116	0.123
200	0.121	0.112	0.122
300	0.119	0.11	0.121
500	0.116	0.107	0.119
750	0.113	0.105	0.116
1000	0.113	0.103	0.114

【０１３９】

表からわかるように、実験流体１は試験サイクル全体で安定した摩擦を示している。

【０１４０】

潤滑剤によって提供される摩耗性能も試験した。摩耗は、上記の試験リグプロファイルから、試験の最後にシンクロナイザリングからのｍｇの重量損失を測定することによって決定され得る。流体の摩耗測定値を以下に示す。

【表６】

	ベースライン流体1(mg)	ベースライン流体2(mg)	実験流体1(mg)
摩耗測定値	87.9	41.4	36.4

【０１４１】

流体の５００ｍｌの試料を、ＪＩＳ　Ｋ２５１４－１インディアナ撹拌酸化試験（１５０℃、９６時間１，３００ｒｐｍで加熱）によって熱安定性について試験した。結果を以下の表に示す。ラッカー評価スケールは次のとおりである：０＝堆積なし、１＝軽度の堆積、２＝中程度の堆積、３＝重度の堆積。

【表７】

	ベースライン流体１	ベースライン流体２	実験流体１
加熱時間／時間	ラッカー評価		
0		0	0
24		1	1
48		1	1
96	3	3	2

【０１４２】

上記で言及された文書の各々は、上記に具体的に列挙されているかどうかにかかわらず、優先権が主張されるあらゆる先行出願を含んで参照により本明細書に組み込まれる。いずれの文書の言及も、あらゆる権限において、そのような文書が先行技術としての資格を有すること、または当業者の一般知識を構成することの承認ではない。実施例を除き、または特に明示的に示されている場合を除き、物質の量、反応条件、分子量、炭素原子の数等を指定するこの説明の全ての数量は、「約」という単語により修正されるものとして理解されたい。本明細書に記載の量、範囲、および比率の上限および下限は、独立して組み合わせることができることを理解されたい。同様に、本発明の各要素の範囲および量は、他の要素のいずれかの範囲または量と共に使用され得る。

【０１４３】

本明細書で使用される場合、「含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」、「含有する（ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ）」、または「を特徴とする（ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚｅｄ　ｂｙ）」と同義である「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」という移行性用語は、包括的または無制限であり、追加の、列挙されていない要素または方法ステップを除外しない。しかしながら、本明細書の「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」の各列挙において、この用語は、代替実施形態として、「から本質的になる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）」および「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｏｆ）」という語句も包含することを意図しており、ここで、「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｏｆ）」は、指定されていない任意の要素またはステップを除外し、「から本質的になる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）」は、考慮されている組成物または方法の本質的または基本的および新規の特徴に実質的に影響を与えない追加の列挙されていない要素またはステップを含めることを許容する。

【０１４４】

主題の発明を説明する目的で、特定の代表的な実施形態および詳細を示してきたが、主題の発明の範囲から逸脱することなくさまざまな変更および修正を行うことができることは当業者には明らかであろう。これに関して、本発明の範囲は、以下の特許請求の範囲によりのみ制限されるものとする。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2019/012031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10M141/12
ADD.

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 C10N

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)
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 Y	EP 0 812 901 A2 (ETHYL CORP [US]) 17 December 1997 (1997-12-17) claims 1,3,7,10,15; examples I-IV; tables I,II page 1, lines 21-39 page 4, lines 18-30 page 5, lines 3-17 page 6, lines 4-5, 44-45 -----	1-3,6, 10,12-15 8
X Y	EP 1 832 646 A1 (AFTON CHEMICAL CORP [US]) 12 September 2007 (2007-09-12) claims 1,12-17,27-29; examples 1,2; tables 1-3 paragraphs [0099] - [0101] paragraphs [0015], [0016], [0030], [0055], [0084] - [0088] ----- -/--	1-4,6,7, 9,10, 12-15 8

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
14 March 2019	25/03/2019

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bork, Ana-Maria

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2019/012031

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2005/014656 A1 (SUMIEJSKI JAMES L [US] ET AL) 20 January 2005 (2005-01-20) claims 1,2,8,11,14-17,20-22 paragraphs [0155], [0156], [0162] - [0167]; examples 1-4 paragraphs [0095] - [0099], [0102], [0107], [0137], [0139] paragraphs [0001], [0022], [0028] - [0028] paragraphs [0059], [0062], [0067], [0073], [0078] paragraphs [0079] - [0084]	1,3-7, 9-14 8
X	US 2015/353859 A1 (KOMATSUBARA HITOSHI [JP]) 10 December 2015 (2015-12-10) paragraphs [0116] - [0121], [0129], [0136]; claims 1, 2; examples 1-6; table 1 paragraphs [0010], [0012], [0013], [0014], [0067], [0075] - [0078], [0097] - [0098]	1,3,9, 10,12,13
X	US 2007/105728 A1 (PHILLIPS RONALD L [US] ET AL) 10 May 2007 (2007-05-10) claims 1, 16, 17, 24-29	1,12,14

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2019/012031

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0812901 A2	17-12-1997	NONE	
EP 1832646 A1	12-09-2007	CN 101033432 A	12-09-2007
		EP 1832646 A1	12-09-2007
		JP 2007238944 A	20-09-2007
		KR 20070092684 A	13-09-2007
		US 2007142248 A1	21-06-2007
US 2005014656 A1	20-01-2005	CA 2532964 A1	03-02-2005
		EP 1648985 A1	26-04-2006
		JP 4939939 B2	30-05-2012
		JP 2007523963 A	23-08-2007
		JP 2011149031 A	04-08-2011
		US 2005014656 A1	20-01-2005
		WO 2005010134 A1	03-02-2005
US 2015353859 A1	10-12-2015	CN 104884589 A	02-09-2015
		JP 6059531 B2	11-01-2017
		JP 2014129483 A	10-07-2014
		US 2015353859 A1	10-12-2015
		WO 2014103426 A1	03-07-2014
US 2007105728 A1	10-05-2007	EP 1785476 A1	16-05-2007
		JP 2007131848 A	31-05-2007
		KR 20070049972 A	14-05-2007
		US 2007105728 A1	10-05-2007

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ１０Ｍ 137/08	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｍ	137/08	
Ｃ１０Ｎ 30/06	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	30:06	
Ｃ１０Ｎ 30/04	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	30:04	
Ｃ１０Ｎ 40/04	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	40:04	

(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,JO,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

(72)発明者　樋口　智也
東京都目黒区下目黒１丁目８－１　アルコタワー　１８階

Ｆターム(参考) 4H104 BA02A BA07A BF03C BG19C BH02C BH05C BJ05C DA02A LA02 LA03 PA02