

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3719266号
(P3719266)

(45) 発行日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(24) 登録日 平成17年9月16日(2005.9.16)

(51) Int. Cl.⁷ F I
 C 1 O M 141/10
 C 1 O M 169/04
 //(C 1 O M 141/10
 C 1 O M 129:10
 C 1 O M 129:34

請求項の数 10 (全 15 頁) 最終頁に続く

<p>(21) 出願番号 特願平9-503452 (86) (22) 出願日 平成8年10月16日(1996.10.16) (65) 公表番号 特表2000-500790(P2000-500790A) (43) 公表日 平成12年1月25日(2000.1.25) (86) 国際出願番号 PCT/US1996/016494 (87) 国際公開番号 W01997/014772 (87) 国際公開日 平成9年4月24日(1997.4.24) 審査請求日 平成13年10月29日(2001.10.29) (31) 優先権主張番号 544,953 (32) 優先日 平成7年10月18日(1995.10.18) (33) 優先権主張国 米国(US)</p>	<p>(73) 特許権者 エクソンモービル・ケミカル・パテント・ インク アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07036、リンデン、ピー・オー・ボッ クス 710、イースト・リンデン・アベ ニュー 1900 (74) 代理人 弁理士 山崎 行造 (74) 代理人 弁理士 岡田 希子 (72) 発明者 ニバート、ロジャー・キース アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 08827、ハンプトン、メイン・ストリ ート 105 最終頁に続く</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 摩擦耐久性が改良された潤滑油

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

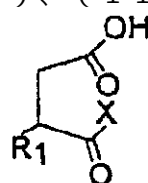
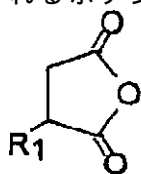
下記(1)及び(2)を含む変速機液組成物:

(1) 大部分を占める変速機液;及び

(2) 摩擦耐久性を改良するのに有効な量の、下記(a)~(c)を含む添加剤の組み合わせ:

(a) 抗酸化剤;

(b) 構造(I)、(II)及び(III)、及びそれらの混合物からなる群から選択されるポテンシが低い摩擦改質剤、ここで、(I)、(II)及び(III)は、

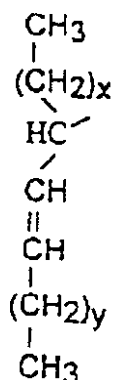


(I)、

(II)、及び

(III)

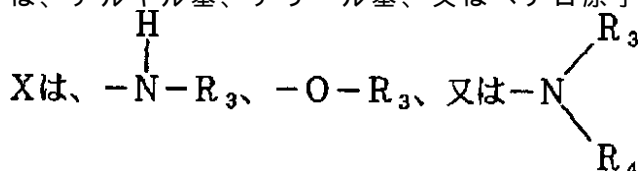
[式中、R₁は、C₆~C₃₀の異性化されたアルケニル基であって、



(ここで、 x 及び y は、その合計が
1～25である整数である)

10

で表されるものであるか、又はそれが完全に飽和されたそのアルキル類縁体であり、 R_2 は、アルキル基、アリール基、又はヘテロ原子を含有するそれらの誘導体であり、且つ



(式中、 R_3 及び R_4 は、独立に、アルキル基、アリール基又はヘテロ原子を含有するそれらの誘導体である)で表される]

で表される；及び

20

(c) 油溶性リン含有化合物。

【請求項2】

変速機液が、潤滑油として、鉱油、ポリ- -オレフィン、又はそれらの混合物を含む、請求項1の組成物。

【請求項3】

抗酸化剤が、アリールアミン、フェノール、ジアルキルチオリン酸の亜鉛塩、又はそれらの混合物である、請求項1又は2の組成物。

【請求項4】

油溶性リン含有化合物が、亜リン酸塩、チオ亜リン酸塩、リン酸塩、チオリン酸塩、アミン・ホスフェート、無機リン又はそのチオ類縁体で処理されたアミン、又はそれらの混合物である、請求項1 - 3のいずれかの組成物。

30

【請求項5】

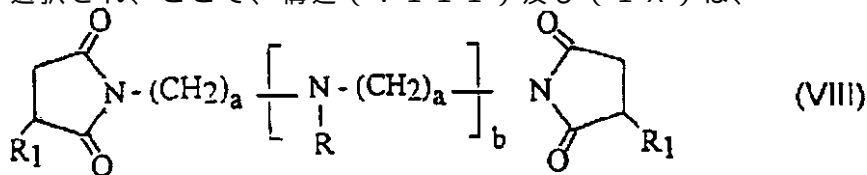
x と y の合計が13又は15である、請求項1 - 4のいずれかの組成物。

【請求項6】

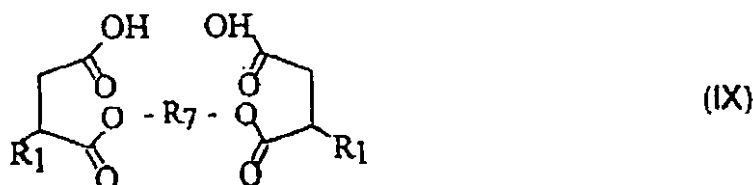
組成物が自動式変速機液組成物である、請求項1 - 5のいずれかの組成物。

【請求項7】

摩擦改質剤が、下記構造(VIII)及び(IX)、及びそれらの混合物からなる群から選択され、ここで、構造(VIII)及び(IX)は、



40



(式中、

50

R は、独立に、水素、 $C_1 \sim C_{25}$ の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシ基、及び $C_2 \sim C_6$ のアルケニル基からなる群から選択され、

R_1 は、前記定義の通りであり、

R_7 は、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリーレン基、及びそれらのヘテロ原子含有誘導体からなる群から選択され、

a は、1 ~ 6 の整数であり、且つ

b は、0 又は 1 ~ 10 の整数である)

で表される、請求項 1 の組成物。

【請求項 8】

R がアルケニル基であり、 R_1 中の $x + y$ が 1 3 であり、a が 2 であり、且つ b が 3 である、請求項 7 の組成物。 10

【請求項 9】

大部分を占める、請求項 1 の添加剤の組み合わせと他の所望の潤滑油用添加剤、及び少量の潤滑油を含む、添加剤濃厚物。

【請求項 10】

変速機液の摩擦耐久性を改良する方法であって、変速機液に、摩擦耐久性を改良するのに有効な量の請求項 9 の添加剤濃厚物を加えることによる方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

本発明は、潤滑油、詳しくは自動式変速機液（オートマチック・トランスミッション・フルイド、A T F）等の変速機液の摩擦耐久性を改良する組成物及び方法、及び、より詳しくは、高速での自動式変速機のクラッチのかみ合いの際に、A T F によって示される摩擦特性に関する。 20

自動車製造者の一般的な目標は、より耐久性があり、耐用年数の間、より信頼性高く機能する自動車を製造することである。耐久性及び信頼性の高さの一側面は、耐用年数の間、最小限度の修理のみを必要とする自動車を製造することである、第二の側面は、この「寿命」の間、ずっと機能する自動車を所有することである。自動式変速機の場合、自動車の寿命の間、変速機が故障するべきではないだけでなく、この間、シフト特性が知覚されるような変化をすべきでもない。自動式変速機のシフト特性は、主に A T F の摩擦特性に依存するので、自動式変速機液は、時間の経過、従ってマイル数に対して、非常に安定な摩擦性能を有している必要がある。A T F 性能のこの側面は、摩擦耐久性として知られている。現在、多くの自動車製造者は、「自動車の寿命の間ずっと使用できる」自動式変速機液の方向の進んでおり、もはや 15,000 ~ 50,000 マイル間隔でしか自動式変速機液が取り替えられないであろうから、この傾向は、A T F の摩擦安定性の必要性をさらに高めている。 30

A T F の摩擦耐久性を測定するための一般的な方法は、S A E # 2 摩擦試験装置を使用することによる方法である。この装置は、制御装置としてクラッチを使用し、それにより、所定量のエネルギーを吸収することにより、クラッチの高速でのかみ合いを模擬的に実験する。当該装置のエネルギーは、実際の自動車での使用において、シフト（ギヤの変更）が一回完了するまでにクラッチによって吸収されるエネルギーと、等価となるように選ばれる。その機械は、試験クラッチ及び試験液に所望量のエネルギーを提供するために、特定のかみ合い速度、通常は 3600 rpm と、ある算出された慣性とを使用する。クラッチは、評価される変速機液によって円滑に動くようにされており、且つ、そのシステムの各々の減速（即ち、ブレーキをかけること）が、一周期と呼称される。摩擦耐久性を評価するために、多数回の周期（サイクル）が、連続して運転される。本来の装置製造業者（O E M）による摩擦耐久性のますますの強調が、十分な摩擦耐久性を示すために必要とされる周期の総数を、1980年代の数百回から、いくつかの推奨される仕様では 30,000 回超まで増加させる状況を引き起こしている。 40

改良された摩擦耐久性を評価する、二つの方法がある。一つは、ある摩擦特性を、より長い期間（周期）にわたって維持しようとするものである。第二の方法は、各摩擦パラメー 50

ターを、同じ周期数にわたって殆ど変化させないというものである。何れの方法も、自動車のシフト特性が、より長いマイル数にわたって変化しないであろうということの証拠を提供する。

従来において、摩擦耐久性を改良する二つの方法がある。一つの方法は、流体（変速機液）中の摩擦改質剤の量を増加させるというものである。これは、摩擦耐久性の改良に所望の効果を有する。しかし、摩擦改質剤の量の増加は、流体の摩擦係数、特に静摩擦係数、を望ましくない水準まで低下させるという、望ましくない効果を有する。第二の方法は、酸化による極性生成物は、摩擦面で摩擦改質剤と競合するので、流体の耐酸化性を改良しようというものである。流体の酸化の低減は、困難な摩擦の長期間の制御を改良する。本発明者等がこれまでに見出したのは、抗酸化剤、油溶性リン化合物、及び特定のポテンシイが低い摩擦改質剤の組み合わせが、A T Fに顕著な摩擦耐久性を与えることができるということである。これらのポテンシイが低い摩擦改質剤は、流体中において、摩擦改質剤が一旦飽和濃度に達したら、濃度が上昇しても、測定される摩擦レベルの更なる低減は生じないという事実によって特徴付けられる。流体は、非常に高濃度のこれらのポテンシイが低い摩擦改質剤で処理されることができ、且つ、なお十分な摩擦レベルを示す。せん断又は酸化を通じて、ポテンシイが低い摩擦改質剤分子が消費される時に、常に、それらに替わり得る十二分な濃度が存在することが信じられる。ポテンシイが低い摩擦改質剤が作用するためには、酸化による極性の非常に高い生成物の形成は、最少化されなければならないから、抗酸化剤もまた、本発明の重大な側面を占めている。油溶性リン含有化合物もまた、摩耗からシステムを保護するために存在しなければならない。

10
20

発明の概要

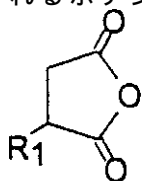
本発明は、下記（１）及び（２）を含む潤滑油組成物、及び潤滑油の摩擦耐久性を改良する方法に関する：

（１）大部分を占める潤滑油；及び

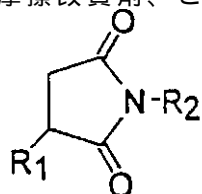
（２）摩擦耐久性を改良するのに有効な量の、下記（a）～（c）を含む添加剤の組み合わせ：

（a）抗酸化剤；

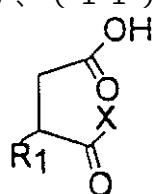
（b）構造（I）、（II）及び（III）、及びそれらの混合物からなる群から選択されるポテンシイが低い摩擦改質剤、ここで、（I）、（II）及び（III）は、



(I)、



(II)、及び

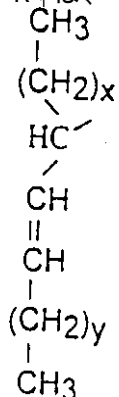


(III)

30

[式中、

R₁は、C₆～C₃₀の異性化されたアルケニル基であって、

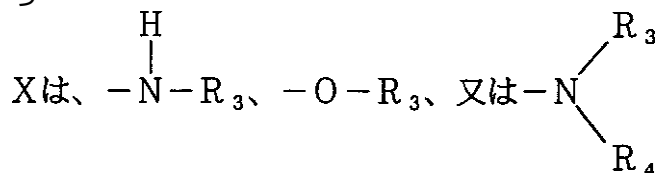


40

(ここで、x及びyは、その合計が
1～25である整数である)

50

で表されるものであるか、又はそれが完全に飽和されたそのアルキル類縁体であり、 R_2 は、アルキル基、アリール基、又はヘテロ原子を含有するそれらの誘導体であり、且つ



(式中、 R_3 及び R_4 は、独立に、アルキル基、アリール基又はヘテロ原子を含有するそれらの誘導体である)で表される]

で表される；及び

(c) 油溶性リン含有化合物。

発明の詳細な説明

本発明は、摩擦係数を低下させる必要性なく、潤滑油の摩擦耐久性を改良する方法を記載する。本発明は、異性化されたアルケニル基又はそれが完全に飽和されたアルキル類縁体を有するポテンシが低い摩擦改質剤、抗酸化剤、及び油溶性のリン源を含む。添加剤のこの組み合わせは、特有の方法で、ATFに優れた摩擦耐久性を提供する。

本発明の利点は、種々様々な潤滑油(例えば、クランクケース・エンジン・オイル等)に適用できることであると予測されるが、特に利益がある組成物は、変速機液、中でも自動式変速機液である。本発明の範囲に包含される変速機液であって、他の種類のものの例は、歯車油類、油圧作動油類、高荷重油圧作動油類、工業用油、パワー・ステアリング液類、ポンプ油類、トラクター液類、汎用トラクター液類等である。これらの変速機液では、様々な性能の添加剤類を用いて、且つ、様々な基油中において、処方を読むことが出来る。

ポテンシが低い(力が弱い)摩擦改質剤

本発明の摩擦改質剤は、異性化されたアルケニル基又はそれが完全に飽和されたアルキル類縁体で置換されているコハク酸無水物から製造されるものである。異性化アルケニルコハク酸無水物の調製方法は、よく知られており、それは、例えば米国特許第3,382,172号に記載されている。一般には、これらの物質は、 α -オレフィンと酸触媒と共に加熱し、それによって二重結合を内部の位置に移動させることにより調製される。このオレフィン類(2-エン類、3-エン類等)の混合物は、その後、マレイン酸無水物と熱反応させられる。一般的には、 C_6 (1-ヘキセン)から C_{30} (1-トリコサン)のオレフィン類が使用される。構造(I)の適切な異性化アルケニルコハク酸無水物は、イソデシルコハク酸無水物($x+y=5$)、イソドデシルコハク酸無水物($x+y=7$)、イソテトラデシルコハク酸無水物($x+y=9$)、イソヘキサデシルコハク酸無水物($x+y=11$)、イソオクタデシルコハク酸無水物($x+y=13$)、及びイソエイコシルデシルコハク酸無水物($x+y=15$)を包含する。好ましい物質は、イソヘキサデシルコハク酸無水物とイソオクタデシルコハク酸無水物である。

このプロセスによって製造される物質は、そのアルキル鎖中に、二重結合一つ(アルケニル基)を含む。アルケニル置換コハク酸無水物は、水素化により、容易にそれらが飽和されたアルキル類縁体に転化され得る。

異性化アルケニル又は飽和アルキルコハク酸無水物は、構造(II)及び(III)で示される種類の摩擦改質剤を生じるよう、一級アミン類、二級アミン類、又はアルコール類と反応させられ得る。

構造(II)及び(III)の摩擦改質剤を製造するのに有用な、適切な一級及び二級アミンは、下記構造(IV)で示される：

10

20

30

40

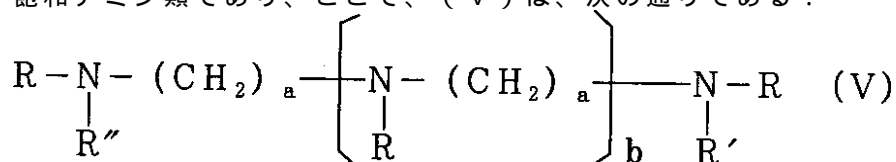


式中、

R₅及びR₆は、独立に、アルキル、アリール、それらのヘテロ原子含有誘導体、又はHであるが、R₅とR₆が共にHであることはない。

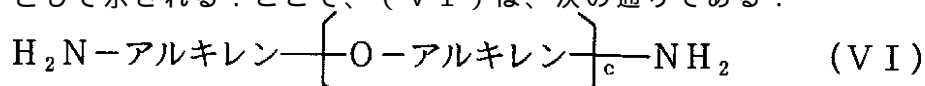
好ましいアミンは、n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジメチルアミン、n-ブチルアミン、ジエタノールアミン及びジメチルアミノプロピルアミンである。

特に有用な種類のアミンは、ポリアミン類である。適切なポリアミンは、一般式(V)の飽和アミン類であり、ここで、(V)は、次の通りである：



式中、R、R'及びR''は、独立に、水素、C₁~C₂₅の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、C₁~C₁₂のアルコキシ基及びC₂~C₆のアルキレン基からなる群から選択され、aは、1~6、好ましくは2~4の整数であり、且つ、bは、0~10、好ましくは1~4の整数である。適切なポリアミン化合物の非限定例は、1,6-ジアミノヘキサン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、及びペンタエチレンヘキサミンを包含する。一分子あたり5~7個の窒素原子を有するポリアミン類の低価格の混合物は、ダウ・ケミカル社から、ポリアミンH、ポリアミン400及びポリアミンE-300として入手可能である。

ポリオキシアルキレンアミンもまた、本発明において有用であり、それは、構造(VI)として示される。ここで、(VI)は、次の通りである：



式中、cは1~10の整数である。ポリアミンは、約100~500の分子量を有する。好ましいポリオキシアルキレンポリアミンは、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンジアミン類、及びポリオキシプロピレントリアミン類を包含する。市販のポリオキシアルキレンアミンは、ジェファーソン・ケミカル社から入手可能であり、且つ、「ジェファミンD-230、D-400、D-1000、T-430」等の商標名で販売されている。

本発明に有用なアルコールは、アルキレンジオール類である。本発明のジオールは、下記構造(VII)によって表され得る：



式中、R₇は、C₁~C₁₂のアルキル基、C₁~C₁₂のアルキレン基、又はC₆~C₂₀のアリール基である。R₇は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、ヘテロ原子(N、S、又はO)を含んでいてもよく、且つ、芳香族置換基を含んでいてもよい。本発明の好ましいジオールは、1,4-ブタンジオール、1,5-ヘキサジオール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、ジエタノールアミン、及び1,2-プロパンジオールである。

本発明の摩擦改質剤は、普通は、異性化アルケニルコハク酸無水物(又はその飽和アルキル類縁体)を、アミン又はアルコールと共に加熱し、且つ、生成する水を除去することによって調製される。しかしながら、他の製造法が知られており、且つ使用され得る。アミン又はアルコールのコハク酸無水物群に対する比率は、普通は1:1である。その分子の両末端がアミンで停止されているジアミン類又はポリアミン類、又は同様に二つのOH基で停止されているポリオールの場合は、当該分子(アミン類又はアルコール類)の両末端

10

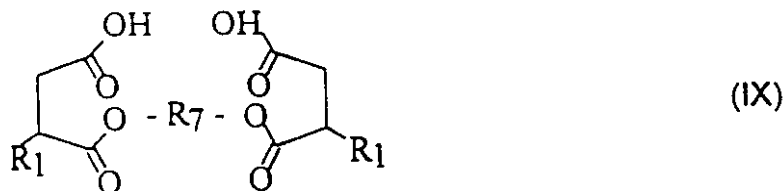
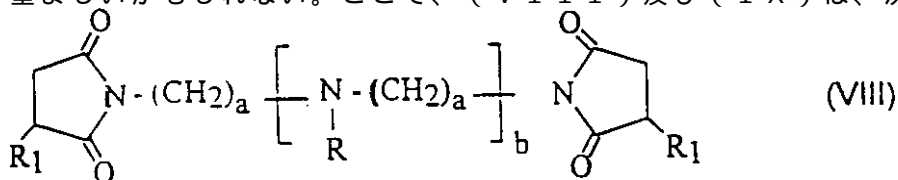
20

30

40

50

をアルキルコハク酸無水物と反応させ、構造(VIII)及び(IX)の物質とするのが望ましいかもしれない。ここで、(VIII)及び(IX)は、次の通りである：



10

式中、R、R₁、R₇、a、及びbは、前記定義の通りである。

異性化アルケニル又は飽和アルキルコハク酸無水物と、ポリアミン〔即ち、構造(VIII)〕との生成物の場合は、当該生成物は、多くの公知の後処理プロセス（例えば、米国特許第3,254,025号、同第3,502,677号、同第4,686,054号、および同第4,857,214号を参照のこと）のいずれかにより、更に、ホウ素、リン、及び/又はマレイン酸無水物を用いて後反応され得る。

20

本発明の好ましい摩擦改質剤は、異性化アルケニルコハク酸無水物を、アミン(V)、ポリアミン(VI)、又はポリオキシアルキレンアミン(VII)と反応させることによって調製されるものである。本発明の最も好ましい生成物は、異性化アルケニルコハク酸無水物とポリアミンとの反応で製造されるものである。

本発明の摩擦改質剤の処理割合は、潤滑組成物中、約0.1～約10、好ましくは0.5～7、最も好ましくは1.0～5.0重量%である。

本発明の典型的な摩擦改質剤物質の製造例を、以下に示す。これらの例は、実例として表され、且つ、本発明は、当該実施例中に示された特定の詳細に限定されない。

代表的な実施例

実施例 A - 機械式攪拌機、窒素スリーブ（掃去装置）、ディーン・スターク・トラップ及び冷却器を取り付けた1リットルの丸底フラスコに、352g（1.00モル）のイソオクタデセニルコハク酸無水物（ODSA、ディキシー・ケミカル社より）を入れた。ゆっくりとした窒素掃去を開始し、攪拌機を作動させ、且つ、当該物質を130℃まで加熱した。その直後、87g（0.46モル）の市販のテトラエチレンペンタミンを、ディップ（ちょっと浸した）チューブを通して、攪拌されている熱いイソオクタデセニルコハク酸無水物にゆっくりと添加した。混合物の温度を、150℃まで上昇させ、その温度を2時間保持した。この加熱の間に、ディーン・スターク・トラップに、水8ml（理論値の50%未満）が集まった。フラスコを冷却したところ、生成物が生じていた。収率：427g。窒素百分率：7.2。

30

実施例 B - 次の量を使用したことを除き、実施例 A におけると同様の手順で行った：イソオクタデセニルコハク酸無水物は458g（1.3モル）で、ジエチレントリアミンが61.5g（0.6モル）。回収された水は、11mlであった。収率：505g。窒素百分率：4.97。

40

実施例 C - 次の量を使用したことを除き、実施例 A におけると同様の手順で行った：イソヘキサデセニルコハク酸無水物（ASA-100、ディキシー・ケミカル社より）は324g（1.0モル）で、テトラエチレンペンタミンが87g（0.46モル）。回収された水は、9mlであった。収率：398g。窒素百分率：8.1。

実施例 D - 次の量を使用したことを除き、実施例 A におけると同様の手順で行った：イソオクタデセニルコハク酸無水物は352g（1.0モル）で、ジメチルアミノプロピルアミンが102g（1.0モル）。回収された水は、15mlであった。収率：429

50

g。窒素百分率：6.4。

実施例 E - 熱いイソオクタデセニルコハク酸無水物 352 g (1.0 モル) に、チオビスエタノール 61 g (0.5 モル) を滴下したことを除き、実施例 A におけると同様の手順を行った。回収された水は、14 ml であった。収率：392 g。硫黄百分率：4.0。

抗酸化剤

本発明の抗酸化剤には、(1) アリールアミン類及びフェノール類等の無灰分抗酸化剤と、(2) ジチオリン酸ジアルキルエステル亜鉛塩類等の金属含有抗酸化剤の二つの種類がある。

本発明で有用な無灰分抗酸化剤は、アリールアミン類又はフェノール類である。アミン型の抗酸化剤は、フェニル- - ナフチルアミン、ジフェニルアミン、フェノチアジン、p - フェニレンジアミン、及びアルキル化ジフェニルアミン類 (例えば、p, p - ビス(アルキルフェニル)アミン類であって、そのアルキル基が、それぞれ 8 ~ 12 個の炭素原子を含むもの；そのような物質は、ナウガルブ (Naugalub, 登録商標) 438 L である) を包含する。フェノール性抗酸化剤は、立体的に障害されたフェノール類 (例えば、2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール、4 - メチル - 2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、及びビスフェノール類 (4, 4 - メチレンビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)；そのような物質は、エチル (Ethyl, 登録商標) 702 である) を包含する。他の種類のフェノール性抗酸化剤は、4 - 置換 - 2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール類であり、これらは、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロ桂皮酸の C₇ ~ C₉ エステル等の物質を包含するであろう。(そのような物質は、イルガノックス (Irganox, 登録商標) L - 135 である。)

本発明で有用な金属含有抗酸化剤は、ジチオリン酸ジエステル亜鉛塩 (ZDDP) 類である。これらの抗酸化剤は、アルコールと P₂S₅ との反応によってジアルキルチオリン酸を製造し、それを、その後、酸化亜鉛で処理する / 酸化亜鉛と反応させることによって製造される。ジチオリン酸ジエステル亜鉛塩の製造方法は、よく知られており、且つ、多くの公開された文献中で議論されている。例えば、オハイオ州クリーブランドのレジウス - ハイルズ (Lezius - Hiles) 社が 1967 年に出版したシー・ブイ・スモルヒア (C. V. Smalheer) 及びアール・ケイ・スミス (R. K. Smith) による「潤滑油添加剤」、及びニュージャージー州パーク・リッジのノイエス・データ (Noyes Data) 社が 1973 年に出版したエム・ダブリュー・ラナー (M. W. Ranney) による「潤滑油添加剤」といった本を参照しなさい。そのような物質の例は、(ジイソオクチルジチオリン酸) 亜鉛塩及び (ジ - 2 - エチルヘキシルジチオリン酸) 亜鉛塩である。

本発明の潤滑油組成物は、上記抗酸化剤の中の一つ以上を、単独で又は何らかの組み合わせで含有するであろう。抗酸化剤の総濃度は、流体完成品中に、一般的には 0.1 ~ 5、好ましくは 0.2 ~ 3.0、最も好ましくは 0.25 ~ 2.0 重量% であろう。

潤滑油組成物が、ZDDP 抗酸化剤と構造 (VII) の摩擦改質剤とを含有する ATF である場合には、ZDDP 抗酸化剤の濃度は、ATF 完成品中に、1.0 マス% 超となるべきではない。

油溶性リン含有化合物

本発明で有用な油溶性リン含有化合物は、広範囲にわたって様々であってよく、化学的な種類によって限定されない。その限定は、当該物質が油溶性であるということのみである。適切なリン化合物の例は、亜リン酸塩類及びチオ亜リン酸塩類 (モノアルキル、ジアルキル、トリアルキル及び部分的に加水分解されたそれらの類縁体)；リン酸塩類及びチオリン酸塩類；亜リン酸、リン酸又はそれらのチオ類縁体等の無機リンで処理されたアミン類；ジチオジリン酸エステル亜鉛塩類；アミン・リン酸エステル類である。特に適切なリン化合物の例は、モノ - n - ブチル - 水素 - 酸 - 亜リン酸 (モノ - n - ブチル - ハイドロゲン - アシッド - ホスファイト)；ジ - n - ブチル - 水素亜リン酸 (ジ - n - ブチル - ハイドロゲンホスファイト)；亜リン酸トリフェニル；チオ亜リン酸トリフェニル；リン酸

10

20

30

40

50

トリ - n - ブチル ; H_3PO_3 及び H_3BO_3 で後処理された、分子量が 900 のポリイソブテニルコハク酸無水物 (PIBSA) ポリアミン分散剤 (米国特許第 4, 857, 214 号を見よ) ; ジチオリン酸ジ (2 - エチルヘキシル) エステル亜鉛塩を包含する。金属含有抗酸化剤 (例えば、ジチオリン酸ジエステル亜鉛塩類) は、本発明に記載されている抗酸化剤と油溶性リン源の両者として作用することができることが、当業者にとって正しく認識されるであろう。

当該分野で知られている他の添加剤が、潤滑油に添加され得る。これらの添加剤は、分散剤、耐摩耗剤、腐食防止剤、洗浄剤、極圧添加剤等を包含する。それらは、例えば、シー・ブイ・スモルヒーア (C. V. Smalheer) 及びアール・ケネディ・スミス (R. Kennedy. Smith) による「潤滑油添加剤」の 1 ~ 11 頁 (1967 年) 及び米国特許第 4, 105, 571 号に、一般的に開示されている。

これらの添加剤の ATF 中における代表的な量は、次のように要約される :

添加剤	(広い) 重量%		(好ましい) 重量%	
粘度調整剤	1	— 12	1	— 4
腐食防止剤	0.01	— 3	0.02	— 1
分散剤	0.10	— 10	2	— 5
消泡剤	0.001	— 5	0.001	— 0.5
洗浄剤	0.01	— 6	0.01	— 3
耐摩耗剤	0.001	— 5	0.2	— 3
流動点降下剤	0.01	— 2	0.01	— 1.5
シール膨潤剤	0.1	— 8	0.5	— 5
潤滑油	バランス		バランス	

適切な分散剤は、ヒドロカルビルコハク酸イミド類、ヒドロカルビルコハク酸アミド類、ヒドロカルビル置換コハク酸の混合エステル / アミド類、ヒドロカルビル置換コハク酸のヒドロキシエステル類、及び、ヒドロカルビル置換フェノール類とホルムアルデヒドとポリアミン類とのマンニヒ縮合生成物類を包含する。そのような分散剤の混合物も、使用され得る。

好ましい分散剤は、アルケニルコハク酸イミド類である。これらは、種々のアミン類又はアミン誘導體類であって、特許文献中に広く開示されているもの等を用いて作られた、非環式ヒドロカルビル置換コハク酸イミド類を包含する。リンの無機酸 (又はその無水物) とホウ素化剤とで処理されているアルケニルコハク酸イミド類もまた、それらが、フルオロエラストマー類及びケイ素含有エラストマー類のような物質から製造されたエラストマーのシール類と、非常によく相溶するので、本発明の組成物中で使用するのに相応しい。ポリイソブテニルコハク酸無水物と、トリエチレンテトラミンまたはテトラエチレンペンタミン等のアルキレンポリアミンとから作られたポリイソブテニルコハク酸イミド類 (そのポリイソブテニル置換基は、500 ~ 5000 (好ましくは 800 ~ 2500) の範囲内の数平均分子量を有するポリイソブテンに由来する) は、特に相応しい。分散剤は、当業者に知られている多くの試薬で後処理され得る。(例えば、米国特許第 3, 254, 025 号、同 3, 502, 677 号及び同 4, 857, 214 号を参照せよ。)

本発明の添加剤の組み合わせは、濃厚物を形成するために、他の所望の潤滑油添加剤と組み合わせられ得る。典型的には、当該濃厚物の活性成分 (a. i.) 量は、濃厚物の、20 ~ 90%、好ましくは 25 ~ 80%、最も好ましくは 35 ~ 75 重量%の範囲にわたるであろう。濃厚物の残りの部分 (バランス) は、一般的には潤滑油または溶剤で構成される稀釈剤である。

本発明で有用な潤滑油は、天然潤滑油に由来するか、合成潤滑油に由来するか、それらの混合物である。一般的には、天然及び合成潤滑油の両者共に、それぞれ、100 において約 1 ~ 約 100 mm² / s (センチストークス) の範囲内の動粘度を有するであろう。但し、典型的な用途では、各油が、100 において約 2 ~ 約 8 mm² / s (センチスト

10

20

30

40

50

ークス)の範囲内の粘度を有することが要求されるであろう。

天然潤滑油は、動物油類、植物油類(例えば、ヒマシ油及び豚脂油)、石油類、鉱油類、及び石炭又は頁岩に由来する油類を包含する。好ましい天然潤滑油は、鉱油である。適切な鉱油は、一般的な鉱油ベースストック類すべてを包含する。これは、その化学構造がナフテン系又はパラフィン系である油類を包含する。油類は、酸、アルカリ、及びクレイ、又は塩化アルミニウム等の他の薬剤を用いる従来の方法で精製されるか、あるいは、それらは、例えば、フェノール、二酸化硫黄、フルフラール、ジクロロジエチルエーテル等の溶剤類を用いる溶剤抽出法によって製造される抽出油類であってもよい。それらは、水素化処理又はハイドロファイニングされていてもよいし、冷却(チルリング)又は触媒を用いる脱蠟プロセスによって脱蠟されていてもよいし、あるいは水素化分解(ハイドロクラッキング)されていてもよい。鉱油は、天然の粗原料から製造されてもよいし、あるいは、異性化された蠟物質又は他の精製プロセスの残留物からなってもよい。

一般的には、鉱油は、100において、 $2.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ (センチストークス)~ $8.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ (センチストークス)の動粘度を有するであろう。好ましい鉱油は、100において $2 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{s}$ (センチストークス)の動粘度を有し、最も好ましいのは、100において $3 \sim 5 \text{ mm}^2/\text{s}$ (センチストークス)の粘度を有する鉱油類である。

合成潤滑油は、オリゴマー化された、重合された、及び共重合(インターポリメライズ)されたオレフィン類[例えば、ポリブチレン類、ポリプロピレン類、プロピレン/イソブチレン共重合体(コポリマー)類、塩素化ポリラクテン類、ポリ(1-ヘキセン)類、ポリ(1-オクテン)類、ポリ(1-デセン)類等、及びそれらの混合物類];アルキルベンゼン類[例えば、ドデシルベンゼン類、テトラデシルベンゼン類、ジノニルベンゼン類、ジ(2-エチルヘキシル)ベンゼン等];ポリフェニル類[例えば、ピフェニル類、ターフェニル類、アルキル化ポリフェニル類等];及びアルキル化ジフェニルエーテル類、アルキル化ジフェニルスルフィド類等の炭化水素油類及びハロゲン置換炭化水素油類も、それらの誘導体類、類縁体類、及び同族体類等をも包含する。この種類の合成油の中で、好ましい油は、オレフィン類のオリゴマー類、特に1-デセンのオリゴマー類である。

合成潤滑油は、また、アルキレンオキシドの重合体類、共重合体類(インターポリマー類及びコポリマー類)、及びそれらの誘導体類(末端水酸基が、エステル化、エーテル化等によって修飾されているもの)も包含する。合成油のこの種類のものとして、酸化エチレン又は酸化プロピレンの重合によって調製されたポリオキシアルキレン重合体類;これらのポリオキシアルキレン重合体類のアルキル及びアリールエーテル類(例えば、平均分子量が1000のメチル-ポリイソプロピレングリコールエーテル、分子量が1000~1500のポリプロピレングリコールのジフェニルエーテル);及びそれらのモノ-及びポリ-カルボン酸エステル類(例えば、テトラエチレングリコールの、酢酸エステル類、混合 $C_3 \sim C_8$ 脂肪酸エステル類、及び C_{12} オキソ酸ジエステル)が例示される。

他の適切な種類の合成潤滑油は、ジカルボン酸類(例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸類及びアルケニルコハク酸類、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸類、アルケニルマロン酸類等)と種々のアルコール類(例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル類、プロピレングリコール等)とのエステル類を含む。これらのエステルの具体例は、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジ(n-ヘキシル)、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、及びセバシン酸1モルをテトラエチレングリコール2モル及び2-エチルヘキサン酸2モルと反応させて形成された複合エステル等を包含する。この種類の合成油の中で、好ましい種類の油は、 $C_4 \sim C_{12}$ アルコール類のアジピン酸エステル類である。

合成潤滑油として有用なエステル類は、 $C_5 \sim C_{12}$ モノカルボン酸類と、ネオペンチルグ

10

20

30

40

50

リコール、トリメチロールプロパンペンタエリトリール、ジペンタエリトリール、トリペンタエリトリール等のポリオール類及びポリオールエーテル類から作られたものをも包含する。

ケイ素を基本とする油（ポリアルキル - 、ポリアリール - 、ポリアルコキシ - 又はポリアリールオキシ - シロキサン油類及びシリケート油類）は、合成潤滑油の他の有用な種類のものを含む。これらの油は、ケイ酸テトラエチル、ケイ酸テトライソプロピル、ケイ酸テトラ（2 - エチルヘキシル）、ケイ酸テトラ（4 - メチル - 2 - エチルヘキシル）、ケイ酸テトラ（p - (t - ブチル)フェニル）、ヘキサ（4 - メチル - 2 - ペントキシ）ジシロキサン、ポリ（メチル）シロキサン類、及びポリ（メチルフェニル）シロキサン類等を包含する。他の合成潤滑油は、リン含有酸類の液状エステル類（例えば、リン酸トリクレ
10
ジル、リン酸トリオクチル、及びデシルホスホン酸ジエチルエステル）、テトラヒドロフ
ラン重合体類、ポリ - - オレフィン類等を包含する。

潤滑油は、精製された油類、再精製された油類、又はそれらの混合物類から誘導され得る。未精製の油は、天然起源又は合成起源（例えば、石炭、頁岩、又はタール・サンド・ピ
チューメン）から、更に精製又は処理を行うことなく、直接的に得られる。未精製油の例
は、レトルト操作で直接的に得られる頁岩油、蒸留で直接的に得られる石油、又はエス
テル化プロセスで直接的に得られるエステル油を包含する。それらの各々は、その後、更
なる処理がなされることなく使用される。精製油は、精製油が、一種以上の性質を改良す
るために、一回以上の精製工程で処理されていることを除いて、未精製油と同様である。適
切な精製技術は、蒸留、水素化処理、脱蠟、溶剤抽出、酸又は塩基抽出、濾過、及びパー
20
コレーションを包含し、そのすべては、当業者に知られている。再精製油は、使用済みの
油類を、精製油類を得るために使用されるプロセスと同様のプロセスで処理することによ
って得られる。これらの再精製油はまた、再生又は再加工油としても知られており、且つ
、使用済みの添加剤類及び油分解生成物類の除去のための技術により、しばしば更に加工
処理される。

潤滑油が、天然及び合成潤滑油の混合物（即ち、部分的に合成品）である場合、その部分
的に合成油である成分の選択は、広範囲において様々であってよい。しかしながら、特に
有用な組み合わせは、鉱油類と、ポリ - - オレフィン類（PAO）、特に1 - デセンの
オリゴマー類、とを含む。

次の実施例が、クレームされた発明の具体的な実例として示される。しかしながら、本発
30
明が、当該実施例中に示された特定の詳細に限定されないことが、理解されるべきである
。すべての部及び百分率は、特記しない限り、重量基準である。

実施例

フォード（Ford）社のメルコン（MERCON、登録商標）15,000周期摩擦試
験（業務用メルコン自動式変速機液の仕様、1992年9月1日、3.8項）が、当該試
験は長期の耐久性（即ち、15,000試験周期）を試験するものであり、且つ、その限
界がしっかりと規定されているから、本発明の流体の摩擦耐久性を示すために選択され
た。フォード試験では、低容量の流体（305ml）と一周期あたり高い試験エネルギー（
20,740ジュール）を使用することにより、摩擦耐久性に負荷を与える。15,00
0周期にわたる、この多くのエネルギーのこの小容量の試験用流体への繰返される散逸は
40
、流体の、一定の摩擦特性を維持する能力の激しい評価である。

100周期から15,000周期までの間、測定される試験パラメータ各々に対するフ
ォードによって許容される変化量を、表1に示す。表1には、「50%メルコン範囲」と
いう標題の欄もある。本発明の組成物の、非常に良好な摩擦耐久性を供する能力の基準と
して、100周期から15,000周期までの間、本発明を代表するブレンドが、フォ
ードによって許容されている摩擦変化量の1/2未満の値を有することが示されるであらう
。

表1

フォード社のメルコンの摩擦許容範囲
(100周期から15,000周期まで)

合格/不合格の基準	メルコンの許容範囲	メルコンの範囲の50%
動摩擦係数の中点値 (Mu-D)	0.030	0.015
低速動摩擦最大値 (Mu-S1)	0.040	0.020
静的ブレークアウェイ係数 (Mu-S)	0.050	0.025

10

表2に、調製され、且つ、フォード社のメルコン摩擦試験に従って摩擦耐久性が試験された10種類のATFブレンドを、まとめて示す。各ブレンドの組成及び三種の合格/不合格の基準 (Mu-D、Mu-S1、Mu-S) も、表2に示す。表2の「試験結果」の項において、そのパラメーターにつき、メルコンの許容範囲の50%を超えている記載事項は、肉太活字体で且つ陰影をつけて示されている。

表2において、ブレンド1~4は、「比較例」であり、それらは、本発明の三種の基準のうち、一種又は二種には適合しているが、三種すべてには適合していない。リンを含有しないブレンド1は、本発明のMu-動摩擦係数 (Mu-D) 安定性基準が不合格である。本発明の摩擦改質剤を含有しないブレンド2は、Mu-静的ブレークアウェイ係数 (Mu-S) 安定性基準が不合格である。抗酸化剤を含有しないブレンド3は、Mu-動摩擦係数 (Mu-D) 安定性基準とMu-低速動摩擦最大値 (Mu-S1) 安定性基準が不合格である。従来のエトキシ化摩擦改質剤、即ち、本発明に包含されない摩擦改質剤、を含むブレンド4は、Mu-静的ブレークアウェイ係数 (Mu-S) 基準が不合格である。本発明に必要な成分すべてを含むブレンド5~10は、三種の合格/不合格の基準のすべてについて、フォード社によって許容される変化量の半分未満の値を有するという必要条件に、合格している。

20

30

本発明の原理、好適態様、及び実施方法が、先行する明細書中に記載されている。しかしながら、ここで保護されることが意図されている発明は、開示された特定の形態 (これらは、代表例というよりはむしろ実例とみなされるべきであるから) に限定されると解釈されるべきではない。当業者により、本発明の趣旨から離れることなしに、変形が作られ得、且つ、変更がなされ得る。

表 2

試験処方及び試験結果

成分

成分	ブレンド									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ホウ素化PIBSA/PAM分散剤	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
アルキル化ジフェニルアミン抗酸化剤	0.25	0.25	-	0.25	-	-	0.25	0.25	0.25	0.25
ヒンダード・フェノールの抗酸化剤	-	-	-	-	-	0.25	-	-	-	-
亜リン酸トリフェニル	-	-	0.10	0.10	-	0.10	0.10	-	0.10	0.10
ジチオリン酸C4, C5ジエステル亜鉛塩	-	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-
亜リン酸で後処理された、分子量が450のPIBSA/PAM	-	-	-	-	-	-	-	1.00	-	-
イソオクタデセニルコハク酸無水物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例Aの生成物	2.50	-	2.50	-	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	-
実施例Cの生成物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.50
エトキシル化アミン(C16~C18)	-	0.20	-	0.20	-	-	-	-	-	-
ポリメタクリレート粘度調整剤	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
エクソンFN1391基油	90.25	92.55	90.40	92.45	90.20	90.15	90.15	89.25	90.15	90.15
試験結果										
総Mu範囲、100~15,000周期										
動摩擦係数の中点値 (Mu-D)	0.0211	0.0123	0.0199	0.0105	0.0116	0.0081	0.0112	0.0082	0.0087	0.0090
低速動摩擦最大値 (Mu-S1)	0.0060	0.0155	0.0258	0.0193	0.0050	0.0129	0.0142	0.0076	0.0010	0.0060
静的ブレークアウェイ係数 (Mu-S)	0.0090	0.0291	0.0182	0.0119	0.0050	0.0195	0.0104	0.0070	0.0057	0.0060

メルコンの範囲の50%

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	
C 1 0 M 129:42	C 1 0 M 129:42	
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 137:00	C 1 0 M 137:00	
C 1 0 M 137:10)	C 1 0 M 137:10	A
(C 1 0 M 169/04	C 1 0 M 169/04	
C 1 0 M 101:02	C 1 0 M 101:02	
C 1 0 M 107:02	C 1 0 M 107:02	
C 1 0 M 129:10	C 1 0 M 129:10	
C 1 0 M 129:34	C 1 0 M 129:34	
C 1 0 M 129:42	C 1 0 M 129:42	
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 137:00	C 1 0 M 137:00	
C 1 0 M 137:10)	C 1 0 M 137:10	A
C 1 0 N 30:06	C 1 0 N 30:06	
C 1 0 N 40:04	C 1 0 N 40:04	

- (72)発明者 ワッツ、レイモンド・フレドリク
 アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07853、ロング・バレイ、オックスフォード・レーン 7
- (72)発明者 ブロック、リカード・アルフレド
 アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07076、スコッチ・ブレインズ、アシュブルック・ドライブ 1532

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 特表平11-515034(JP,A)
 特開平7-268375(JP,A)
 特開平3-39395(JP,A)
 特開昭63-213596(JP,A)
 特開平4-214795(JP,A)
 特表昭63-501155(JP,A)
 特表昭59-500322(JP,A)
 特開平2-300292(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C10M141/10
 C10M101/02
 C10M107/02 - 107/18
 C10M129/10 - 129/14
 C10M129/34
 C10M129/42
 C10M129/76
 C10M129/93

C10M129/95
C10M133/04 - 133/16
C10M133/56
C10M137/00 - 137/16
C10M149/22
C10M161/00
C10M169/04
C10N 30:06
C10N 30:10
C10N 40:04