

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4004576号

(P4004576)

(45) 発行日 平成19年11月7日(2007.11.7)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007.8.31)

(51) Int. Cl.

F I

| | | |
|-----------------------|------------------|----------------|
| C 1 O M 161/00 | (2006.01) | C 1 O M 161/00 |
| C 1 O M 125/24 | (2006.01) | C 1 O M 125/24 |
| C 1 O M 135/36 | (2006.01) | C 1 O M 135/36 |
| C 1 O M 137/00 | (2006.01) | C 1 O M 137/00 |
| C 1 O M 139/00 | (2006.01) | C 1 O M 139/00 |

A

請求項の数 17 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-235640
 (22) 出願日 平成8年9月5日(1996.9.5)
 (65) 公開番号 特開平9-118892
 (43) 公開日 平成9年5月6日(1997.5.6)
 審査請求日 平成15年8月28日(2003.8.28)
 (31) 優先権主張番号 08/527,124
 (32) 優先日 平成7年9月12日(1995.9.12)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 08/604,068
 (32) 優先日 平成8年2月20日(1996.2.20)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591131338
 ザ ルブリゾル コーポレイション
 THE LUBRIZOL CORPOR
 ATION
 アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
 ウィクリフ レークランド ブールバード
 29400
 29400 Lakeland Boul
 evard, Wickliffe, O
 hio 44092, United S
 tates of America
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気泡巻き込み性を減らしギア保護を改良するための潤滑流体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐摩耗性および気泡巻き込み性を改良した潤滑流体組成物であって、該組成物は、以下の(A)、(B)および(C)を含有し、ここで、該組成物は、-40で20,000 cP未満のブルックフィールド粘度を有する：

(A) 主要量の潤滑粘性のあるオイルであって、該オイルは、100で2~10 cStの動粘度を有する；

(B) 0.025~5重量%の2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(DMTD)、DMTDの誘導体、またはそれらの混合物；および

(C) シリコーン消泡剤およびフルオロシリコーン消泡剤の混合物。

10

【請求項2】

耐摩耗性、気泡巻き込み性およびせん断安定性を改良した潤滑流体組成物であって、該組成物は、以下の(A)、(B)、(C)および(D)を含有し、ここで、該組成物は、-40で20,000 cP未満のブルックフィールド粘度を有する：

(A) 主要量の潤滑粘性のあるオイルであって、該オイルは、100で2~10 cStの動粘度を有する；

(B) 0.025~5重量%の2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(DMTD)、DMTDの誘導体、またはそれらの混合物；

(C) シリコーン消泡剤およびフルオロシリコーン消泡剤の混合物；および

(D) 0.002~1.0重量%のリン含有酸、リン含有酸塩、リン含有酸エステルま

20

たはそれらのイオウ含有類似物および/またはそれらの混合物。

【請求項 3】

スカuffingを評価するための12段階のFZG試験のうちの少なくとも11段階に合格し、該試験が、改良されたASTM D 5182-91である、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 4】

50で8分間未満の気泡分離試験時間を有し、該試験が、ASTM D 3427-93である、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 5】

20時間のKRLせん断試験、DIN 51350にかけた後、100で、その初期値の少なくとも80%の動粘度を有する、請求項1または2に記載の組成物。 10

【請求項 6】

20時間のKRLせん断試験、DIN 51350にかけた後、100で、少なくとも5.5 cStの動粘度を有する、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 7】

前記DMTDの誘導体が、以下のa)、b)、c)、d)、e)、f)、g)、h)、i)、j)、k)およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1または2に記載の組成物：

a) 2-ヒドロカルビルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、または2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、およびそれらの混合物； 20

b) DMTDのカルボン酸エステル；

c) -ハロゲン化脂肪族モノカルボン酸とDMTDとの縮合生成物；

d) 不飽和環状炭化水素および不飽和ケトンとDMTDとの反応生成物；

e) アルデヒドおよびジアリールアミンとDMTDとの反応生成物；

f) DMTDのアミン塩；

g) DMTDのジチオカーバメート誘導体；

h) アルデヒドおよびアルコールまたは芳香族ヒドロキシ化合物とDMTDとの反応生成物；

i) アルデヒドおよびメルカプタンおよびDMTDの反応生成物； 30

j) 2-ヒドロカルビルチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール；

k) 油性分散剤とDMTDとの反応生成物。

【請求項 8】

前記DMTDおよびその誘導体が、前記組成物に、0.0075~0.5重量%のイオウを与える、請求項7に記載の組成物。

【請求項 9】

さらに、0.1~10重量%のホウ酸塩化合物を含有し、該ホウ酸塩化合物が、(1)ホウ酸塩化エポキシド；(2)ホウ酸塩化分散剤；(3)ホウ酸塩化アルコキシル化脂肪アミン；および(4)グリセロールのホウ酸塩化エステルまたはそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1または2に記載の組成物。 40

【請求項 10】

前記ホウ酸塩化合物が、ホウ酸塩化エポキシドである、請求項9に記載の組成物。

【請求項 11】

前記ホウ酸塩化合物が、前記組成物に、0.002~0.2重量%のホウ素を与える、請求項9に記載の組成物。

【請求項 12】

-40での前記ブルックフィールド粘度が、5,000 cP未満である、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 13】

さらに、約0.002~1.0重量%のリン含有酸、リン含有酸塩、リン含有酸エステル 50

ルまたはそれらのイオウ含有類似物および/またはそれらの混合物を含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記リン含有酸が、85%リン酸である、請求項 1 3 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

さらに、0.1~10重量%の摩擦調整剤またはそれらの混合物を含有する、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 1 6】

前記リン含有酸が、85%リン酸である、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 1 7】

前記オイルが、その50%より多い量が合成油である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動変速機油、トラクター油圧作動液、手動変速機油、連続可変変速機油、湿式ブレーキ油および湿式クラッチ油、油圧作動液などで用いるための潤滑組成物を包含する。これらの流体は、潤滑特性および機能特性の両方を有している。これらの組成物は、潤滑粘性のあるオイルにて、イオウ含有成分およびホウ素含有成分、ならびに消泡剤を含有している。これらの組成物は、それらを使用する装置において、摩耗を低減する。この流体では、気泡巻き込み性(air entrainment)が低下する結果、流体の圧縮性が低減され、その結果、この流体を含む装置の操作パラメーターが改善される。

【0002】

【従来の技術】

機能/潤滑流体は、周知である。これらの流体を含む装置の製造業者が、これらの装置(例えば、自動変速機)の装置設計や操作仕様を変更するにつれて、新しい潤滑配合を開発しなければならない。このような新しい配合により、操作標準の改良された潤滑組成物が得られる。

【0003】

米国特許第5,422,023号は、潤滑油にて、 α -オレフィン/マレイン酸エステル共重合体と共に、アルキル置換ジメルカプトチアジアゾールを含有する潤滑剤組成物を記載している。

【0004】

米国特許第4,990,273号は、潤滑組成物用の耐摩耗添加剤を記載しており、この耐摩耗添加剤は、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールとアルデヒドおよびアミンとの反応生成物である。

【0005】

米国特許第4,612,129号は、式 $R_1(R_2)N-CSSH$ のジチオカルバミン酸の金属塩および油溶性の硫化有機化合物を含有する組成物で用いる腐食防止剤として、ジメルカプト-チアジアゾール誘導体を記載している。

【0006】

米国特許第4,301,019号は、メルカプト-チアジアゾールとヒドロキシ含有不飽和エステルまたはそれらのホウ酸塩化誘導体とを反応させて、潤滑剤の摩擦低減添加剤として有用な生成物を生じることを記載している。

【0007】

米国特許第4,140,643号は、油溶性分散剤とジメルカプト-チアジアゾールとを反応させ、引き続いて、このように形成した中間体とカルボン酸またはその無水物とを反応させることを記載している。これらの組成物は、有用な分散剤、極圧剤および銅活性防止剤である。

【0008】

10

20

30

40

50

米国特許第4,136,043号は、反応生成物が潤滑油との均質配合物を形成するまで、100~250 で、油溶性分散剤およびジメルカプト - チアジアゾールを反応させることを記載している。

【0009】

ヨーロッパ特許出願公報第0630 960 A1号は、メタクリレート、メタクリル酸メチルおよびアミンベースの酸化防止剤と共に、ジメルカプト - チアジアゾールを使用することを開示している。

【0010】

ヨーロッパ特許出願公報第0601 266 A1号は、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、アルデヒドおよび芳香族アミンを反応させることにより調製した新規化合物、および潤滑組成物の耐摩耗剤および酸化防止剤としてのそれらの使用を記載している。 10

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐摩耗性および気泡巻き込み性を改良した機能/潤滑流体組成物を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、耐摩耗性および気泡巻き込み性を改良した機能/潤滑流体組成物を提供する。該組成物は、以下の(A)、(B)および(C)を含有し、ここで、該組成物は、 - 40 20, 000 cP未満のブルックフィールド粘度を有する： 20

(A) 主要量の潤滑粘性のあるオイルであって、該オイルは、100 で2~10 cStの動粘度を有する；

(B) 約0.025~5重量%の2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(DMTD)、DMTDの誘導体、またはそれらの混合物；および

(C) 消泡剤。

【0013】

本発明はまた、耐摩耗性、気泡巻き込み性およびせん断安定性を改良した機能/潤滑流体組成物を提供する。該組成物は、以下の(A)、(B)、(C)および(D)を含有し、ここで、該組成物は、 - 40 20, 000 cP未満のブルックフィールド粘度を有する： 30

(A) 主要量の潤滑粘性のあるオイルであって、該オイルは、100 で2~10 cStの動粘度を有する；

(B) 約0.025~5重量%の2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(DMTD)、DMTDの誘導体、またはそれらの混合物；

(C) 消泡剤；および

(D) 約0.002~1.0重量%のリン含有酸、リン含有酸塩、リン含有酸エステルまたはそれらのイオウ含有類似物および/またはそれらの混合物。

【0014】

1実施態様では、上記組成物は、スカuffingを評価するための12段階のFZG試験のうちの少なくとも11段階に合格し、この試験は、改良されたASTM D 5182-91である。 40

【0015】

他の実施態様では、上記組成物は、50 で8分間未満の気泡分離試験時間(Gas Bubble Separation Test time)を有し、この試験は、ASTM D 3427-93である。

【0016】

さらに他の実施態様では、上記組成物は、20時間のKRLせん断試験、DIN 51 350にかけた後、100 で、その初期値の少なくとも80%の動粘度を有する。

【0017】

さらに他の実施態様では、上記組成物は、20時間のKRLせん断試験、DIN 51 350にかけた後、100 で、少なくとも5.5 cStの動粘度を有する。

【0018】

さらに他の実施態様では、上記DMTDの誘導体は、以下のa)、b)、c)、d)、e)、f)、g)、h)、i)、j)、k)およびそれらの混合物からなる群から選択される：

- a) 2-ヒドロカルビルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、または2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、およびそれらの混合物；
- b) DMTDのカルボン酸エステル；
- c) -ハロゲン化脂肪族モノカルボン酸とDMTDとの縮合生成物；
- d) 不飽和環状炭化水素および不飽和ケトンとDMTDとの反応生成物；
- e) アルデヒドおよびジアリールアミンとDMTDとの反応生成物；
- f) DMTDのアミン塩；
- g) DMTDのジチオカーバメート誘導体；
- h) アルデヒドおよびアルコールまたは芳香族ヒドロキシ化合物とDMTDとの反応生成物；
- i) アルデヒドおよびメルカプタンおよびDMTDの反応生成物；
- j) 2-ヒドロカルビルチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール；
- k) 油性分散剤とDMTDとの反応生成物。

10

【0019】

さらに他の実施態様では、上記DMTDおよびその誘導体は、上記組成物に、0.0075～0.5重量%のイオウを与える。

【0020】

さらに他の実施態様では、上記組成物は、さらに、0.1～10重量%のホウ酸塩化合物を含有し、該ホウ酸塩化合物は、(1)ホウ酸塩化エポキシド；(2)ホウ酸塩化分散剤；(3)ホウ酸塩化アルコキシル化脂肪アミン；および(4)グリセロールのホウ酸塩化エステルまたはそれらの混合物からなる群から選択される。

20

【0021】

さらに他の実施態様では、上記ホウ酸塩化合物は、ホウ酸塩化エポキシドである。

【0022】

さらに他の実施態様では、上記ホウ酸塩化合物は、上記組成物に、0.002～0.2重量%のホウ素を与える。

【0023】

さらに他の実施態様では、上記消泡剤は、(1)シリコーン；(2)フルオロシリコーン；(3)ポリアクリレート；および(4)シロキサン/ポリエーテルからなる群から選択した消泡剤である。

30

【0024】

さらに他の実施態様では、上記組成物は、 -40 での前記ブルックフィールド粘度が、5,000 cP未満である。

【0025】

さらに他の実施態様では、上記組成物は、さらに、約0.002～1.0重量%のリン含有酸、リン含有酸塩、リン含有酸エステルまたはそれらのイオウ含有類似物および/またはそれらの混合物を含有する。

【0026】

さらに他の実施態様では、上記リン含有酸は、85%リン酸である。

40

【0027】

さらに他の実施態様では、上記組成物は、さらに、0.1～10重量%の摩擦調整剤またはそれらの混合物を含有する。

【0028】

さらに他の実施態様では、上記リン含有酸は、85%リン酸である。

【0029】

さらに他の実施態様では、上記オイルは、その50%より多い量が合成油である。

【0030】

本発明は、耐摩耗性、消泡性および低温粘度特性を改良した潤滑/機能流体組成物を包含する。この組成物は、(A)主要量の潤滑粘性のあるオイルであって、該オイルは、 100 で

50

2 ~ 10 cStの動粘度を有するオイル ; (B)この組成物に適切な耐摩耗性を与えるのに十分な重量パーセントの2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(DMTD)および/またはそれらの誘導体 ; および(C)消泡剤を含有する。この組成物は、ASTM-D-2983で測定した - 40でのブルックフィールド粘度が、20,000 cP未満である。

【0031】

この組成物は、チアゾールにより供されるイオウを含有するだけでなく、ホウ酸塩化分散剤または他のホウ酸塩化合物(例えば、ホウ酸塩化エポキシドまたはそれらの混合物)により供されるホウ素を含有し得る。この組成物は、さらに、リンを含有し得、このリンは、リン含有酸エステル(例えば、亜リン酸ジブチル水素、亜リン酸ジフェニル水素、亜リン酸トリフェニル水素および/またはチオリン酸トリフェニル)により供され得る。

10

【0032】

【発明の実施の形態】

本発明の潤滑剤組成物および機能流体組成物は、潤滑粘性のある多様なオイルをベースにし、これらには、天然潤滑油および合成潤滑油およびそれらの混合物が挙げられる。この潤滑組成物は、工業用途および自動車エンジン、トランスミッションおよびアクセルに有用な潤滑油およびグリースであり得る。これらの潤滑組成物は、種々の用途に効果的であり、これらには、火花点火および圧縮点火の内燃機関(これには、自動車エンジンおよびトラックエンジン、2サイクルエンジン、航空機のピストンエンジン、船舶および低負荷のディーゼルエンジンなどが挙げられる)のためのクランク室潤滑油が含まれる。また、自動変速機油、トランスアクセル潤滑剤、ギア潤滑剤、金属加工潤滑剤、油圧作動液および他の潤滑油およびグリース組成物も、本発明の組成物を配合することが有益であり得る。本発明の機能流体は、自動変速機油として、特に効果的である。

20

【0033】

本発明の潤滑剤組成物および機能流体組成物は、潤滑粘性のあるオイルを使用し、これは、一般に、主要量(すなわち、約50重量%より多い量)で存在する。一般に、この潤滑粘性のあるオイルは、この組成物の約80重量%より多い量で存在する。

【0034】

本発明の潤滑剤および機能流体を製造する際に有用な天然油には、動物油および植物油(例えば、ラード油、ヒマシ油)、ならびに鉱物性の潤滑油(例えば、液状の石油オイル、およびパラフィンタイプ、ナフテンタイプまたは混合したパラフィン-ナフテンタイプであって、かつ溶媒処理された鉱物性潤滑油または酸処理された鉱物性潤滑油)が包含され、これらは、水素化分解工程および水素化精製工程により、さらに精製され得、そして脱ろうされる。石炭またはけつ岩から誘導される潤滑粘性のあるオイルもまた、有用である。合成の潤滑油には、以下の炭化水素油および八口置換炭化水素油が包含される。この炭化水素油および八口置換炭化水素油には、例えば、重合されたオレフィンおよびインターポリマー化されたオレフィン(例えば、ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレン共重合体、塩素化されたポリブチレンなど); ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン)など、およびそれらの混合物; アルキルベンゼン(例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ(2-エチルヘキシル)ベンゼンなど); ポリフェニル(例えば、ピフェニル、テルフェニル、アルキル化されたポリフェニルなど); アルキル化されたジフェニルエーテルおよびアルキル化されたジフェニルスルフィドおよびその誘導体、それらの類似物および同族体などがある。

30

40

【0035】

アルキレンオキシド重合体およびインターポリマーおよびそれらの誘導体(この誘導体では、その末端水酸基は、エステル化、エーテル化などにより修飾されている)は、用いられ得る公知の合成潤滑油の他のクラスを構成する。これらは、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合により調製されるオイル、これらポリオキシアルキレン重合体のアルキルエーテルおよびアリールエーテル(例えば、約1000の平均分子量を有するメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、約500~1000の分子量を有するポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、約1000~1500の分子量を有するポリプロピレングリコー

50

ルのジエチルエーテルなど)、またはそれらのモノ - およびポリカルボン酸エステル(例えば、テトラエチレングリコールの酢酸エステル、混合した C_{3-8} 脂肪酸エステルまたは C_{13} オキソ酸ジエステル)により例示される。

【0036】

用いられ得る合成潤滑油の他の適切なクラスには、ジカルボン酸(例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、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、リノール酸ダイマー、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸など)と、種々のアルコール(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、プロピレングリコールなど)とのエステルが包含される。これらエステルの特定の例には、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、リノール酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、セバシン酸1モルとテトラエチレングリコール2モルおよび2-エチルヘキサン酸2モルとの反応により形成される複合エステルなどが包含される。

10

【0037】

合成油として有用なエステルには、 $C_5 \sim C_{12}$ モノカルボン酸と、ポリオールおよびポリオールエーテル(例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなど)とから製造した

20

【0038】

シリコンベースのオイル(例えば、ポリアルキル - 、ポリアリール - 、ポリアルコキシ - 、またはポリアリールオキシ - シロキサンオイルおよびシリケートオイル)は、合成潤滑剤(例えば、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ(2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ(4-メチルヘキシル)シリケート、テトラ(p-tert-ブチルフェニル)シリケート、ヘキシル(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、ポリ(メチルフェニル)シロキサンなど)の他の有用なクラスを構成する。他の合成潤滑油には、リン含有酸の液状エステル(例えば、リン酸トリクレシル、リン酸トリオクチル、デカンホスホン酸のジエチルエステルなど)、重合したテトラヒドロフランなど

30

【0039】

未精製油、精製油および再精製油(これは、この上で開示のタイプの天然油または合成油のいずれか、およびこれらのいずれかの2種またはそれ以上の混合物である)は、本発明の潤滑剤中で用いられ得る。未精製油とは、天然原料または合成原料から、さらに精製処理することなく、直接得られるオイルである。例えば、レトルト操作から直接得られるけつ岩油、第1段の蒸留から直接得られる石油オイル、またはエステル化工程から直接得られ、かつさらに処理せずに用いられるエステル油は、未精製油である。精製油は、1種またはそれ以上の特性を改良するべく、1段またはそれ以上の精製段階でさらに処理されたこと以外は、未精製油と類似している。このような精製方法の多くは、当業者には周知である。この方法には、例えば、溶媒抽出、二次蒸留、酸または塩基抽出、濾過、浸透などがある。再精製油は、すでに使用された精製油に、精製油を得るのに用いた工程と類似の工程を適用することにより、得られる。このような再精製油もまた、再生された油または再生加工された油として知られており、そして消費された添加剤および油の分解生成物を除去するべく指示された方法により、しばしばさらに処理される。

40

【0040】

1実施態様では、この潤滑粘性のあるオイルは、ポリ - - オレフィン(PAO)である。典型的には、このポリ - - オレフィンには、約4個~約30個の炭素原子、または約4個~約20個の炭素原子、または約6個~約16個の炭素原子を有するモノマーから誘導される。有用なPAOの例には、1-デセンから誘導したのものがある。これらのPAOは、100 で、約2~

50

約150 cStの粘度を有し得る。

【0041】

好ましい基油には、ポリ- - オレフィン(例えば、1-デセンのオリゴマー)が挙げられる。これらの合成基油は、水素化されており、その結果、酸化に対して安定なオイルが得られる。この合成油は、単一の粘度範囲を有するか、100 で約2~8 cStまたは10 cStの動粘度が得られる限り、高粘度範囲油および低粘度範囲油の混合物を包含し得る。この最終の機能流体組成物では、また、ASTM-D-2983で測定した-40 でのブルックフィールド粘度が20,000 cP未満でなければならない。また、好ましい基油としては、100 で約2~8 cStまたは10 cStの動粘度を有する、高度に水素分解した油および脱ろう油が挙げられる。これらの石油オイルは、一般に、精製されて、低温粘度性能および酸化防止性能が高められる。100 で約3.5~6 cStの粘度を有する混合物を得るには、100 で約3.5~6 cStの粘度の単一油、またはそれより高い粘度の油およびそれより低い粘度の油の混合物が使用され得る。合成油と精製鉱油との混合物もまた、使用され得る。また、この最終の機能流体組成物では、ASTM D-2983で測定した-40 でのブルックフィールド粘度が20,000 cP未満から5,000 cP未満でなければならない。

10

【0042】

本発明では、潤滑粘性のあるオイルにて、この潤滑組成物の重量を基準にしたオイルを含まない基準で、0.025~5重量%の2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール(DMTD)またはその誘導体が含有される。DMTDの誘導体には、以下の化合物およびそれらの混合物がある：

20

- a) 2-ヒドロカルビルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、または2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、およびそれらの混合物；
- b) DMTDのカルボン酸エステル；
- c) - ハロゲン化脂肪族モノカルボン酸とDMTDとの縮合生成物；
- d) 不飽和環状炭化水素および不飽和ケトンとDMTDとの反応生成物；
- e) アルデヒドおよびジアリールアミンとDMTDとの反応生成物；
- f) DMTDのアミン塩；
- g) DMTDのジチオカーバメート誘導体；
- h) アルデヒドおよびアルコールまたは芳香族ヒドロキシ化合物とDMTDとの反応生成物；
- i) アルデヒドおよびメルカプタンおよびDMTDの反応生成物；
- j) 2-ヒドロカルビルチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール；
- k) 油溶性分散剤とDMTDとの反応生成物。

30

【0043】

組成物a)~k)は、米国特許第4,612,129号、および本明細書中で引用した特許参考文献に記載されている。これらの内容は、本明細書中で参考として援用されている。

【0044】

本発明で用いる好ましいチアジアゾールには、上記のa)、h)およびk)で挙げたものがある。2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾールおよびそのモノ置換等価物である2-ヒドロカルビルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾールは、約85%のビスヒドロカルビルと15%のモノヒドロカルビルとの割合の2種の化合物の混合物として、Ethyl CorporationからHitec 4313として市販されている。

40

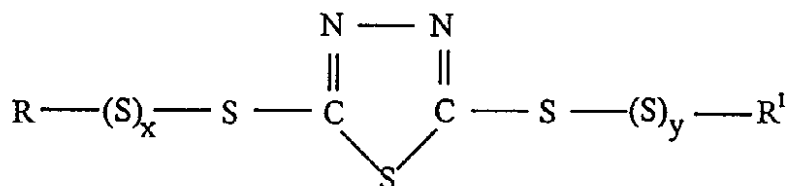
【0045】

米国特許第2,719,125号、第2,719,126号および第3,087,937号は、種々の2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾールの調製を記載している。その炭化水素基は、脂肪族または芳香族であり得、これには、環状基、脂環基、アラルキル基、アリール基およびアルカリール基が含まれる。このような組成物は、銀、銅、銀合金および類似の金属に対し、効果的な腐食防止剤である。このようなポリスルフィドは、以下の一般式により、表わされ得る：

【0046】

【化1】

50



【0047】

ここで、RおよびR¹は、同一または異なる炭化水素基であり、そしてxおよびyは、0～約8の整数であり得、xおよびyの合計は、少なくとも1である。このような誘導体を調製する方法は、米国特許第2,191,125号に記載され、これは、DMTDと適切な塩化スルフェニルとの反応を包含するか、またはこのジメルカプトジアチアゾールと塩素とを反応させ、得られた塩化ジスルフェニルと第一級または第三級メルカプタンとを反応させることにより、得られる。第一の方法で有用な適切な塩化スルフェニルは、四塩化炭素中にて、メルカプタン(RSHまたはR¹SH)を塩素で塩素化することにより、得られる。第二の方法では、DMTDは塩素化されて、所望の塩化ビススルフェニルを形成し、これは、次いで、少なくとも1種のメルカプタン(RSHおよび/またはR¹SH)と反応される。米国特許第2,719,125号、第2,719,126号および第3,087,937号の開示内容は、本発明の組成物で有用なDMTDの誘導体の記載について、本明細書中で参考として援用されている。

10

【0048】

米国特許第3,087,932号は、2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾールを調製する一段階方法を記載している。この方法は、過酸化水素および溶媒の存在下にて、DMTDまたはそのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩のいずれかとメルカプタンとの反応を包含する。DMTDの油溶性または油分散性の反応生成物もまた、DMTDとメルカプタンおよびギ酸との反応により、調製され得る。この方法で調製した組成物は、米国特許第2,749,311号に記載されている。この反応では、いずれのメルカプタンも使用され得るが、1個～30個の炭素原子を含有する脂肪族および芳香族のモノメルカプタンおよびポリメルカプタンが好ましい。米国特許第3,087,932号および第2,749,311号の開示内容は、本発明の組成物の成分として使用され得るDMTD誘導体の記載について、本明細書中で参考として援用されている。当業者には、上で概説した反応により、一定量のモノヒドロカルビルジチオ-チアジアゾール化合物およびビス-ヒドロカルビル化合物を生じることが分かる。2種の化合物の割合は、これらの反応物の量を変えることにより、調整され得る。

20

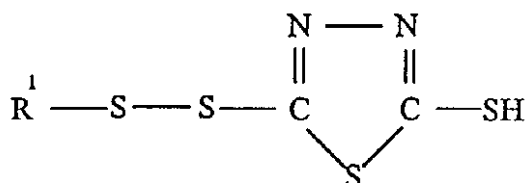
30

【0049】

次式を有する2-ヒドロカルビルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾールの調製は、米国特許第3,663,561号に記載されている：

【0050】

【化2】



40

【0051】

ここで、R¹は、ヒドロカルビル置換基である。この組成物は、等モル部分のヒドロカルビルメルカプタンおよびDMTDまたはそのアルカリ金属メルカプチドを酸化的にカップリングすることにより、調製される。この組成物は、優れたイオウスカベンジャーであると報告されており、活性イオウによる銅腐食を防止するのに有用である。この化合物の調製に用いられるモノメルカプタンは、式R¹SHにより表わされ、ここで、R¹は、1個～約28個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基である。この酸化的なカップリングを促進するには、

50

過酸化合物、ハイポハライドまたは空気、またはそれらの混合物が使用され得る。このモノメルカプタンの特定の例には、メチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、デシルメルカプタン、および長鎖アルキルメルカプタン(例えば、1分子あたり、3個~約70個のプロペン単位またはイソブチレン単位を有するプロペン重合体およびイソブチレン重合体(特に、ポリイソブチレン)から誘導したメルカプタン)が含まれる。米国特許第3,663,561号の内容は、本発明の組成物の成分として有用なDMTD誘導体の確認について、本明細書中で参考として援用されている。

【0052】

米国特許第2,850,453号は、DMTD、アルデヒドおよびアルコールまたは芳香族ヒドロキシ化合物を、1:2:1~1:6:5のモル比で反応させることにより得られる生成物を記載している。使用されるアルデヒドは、1個~20個の炭素原子を含有する脂肪族アルデヒド、または約5個~約30個の炭素原子を含有する芳香族アルデヒドまたは複素環アルデヒドであり得る。適切なアルデヒドの例には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドが含まれる。この反応は、適切な溶媒の存在下または非存在下にて、(a)全ての反応物を一緒に混合し、加熱することにより、(b)まず、アルデヒドとアルコールまたは芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させ、次いで、得られた中間体をチアジアゾールと反応させることにより、または(c)まず、このアルデヒドとチアジアゾールとを反応させ、得られた中間体をこのヒドロキシ化合物と反応させることにより、行われ得る。米国特許第2,850,453号の開示内容は、本発明の組成物の成分として有用なチアジアゾール誘導体の確認について、本明細書中で参考として援用されている。本発明で用いる上記方法により生成される好ましい生成物は、DMTD、ホルムアルデヒドおよびヘプチルフェノールを反応させることにより、得られる。このフェノールのアルキル部分の詳細は、重要ではなく、その多くは、上で参照した米国特許第2,850,453号に挙げられている。

【0053】

本発明の組成物の成分として有用な他の物質は、希釈剤中にて、チアジアゾール(好ましくは、DMTD)と油溶性カルボン酸分散剤とを混合し、この混合物を、約100 以上に加熱することにより、得られる。この方法、およびそれにより生成した誘導体は、米国特許第4,136,043号に記載され、その開示内容は、本明細書中で参考として援用されている。このチアジアゾールとの反応で使用される油溶性分散剤は、しばしば、「無灰分散剤」と確認されている。この反応で有用な種々のタイプの適切な無灰分散剤は、第'043号特許に記載されている。

【0054】

本発明の組成物に含有させるためのチアジアゾール-分散剤物質に好ましい生成物には、窒素含有ポリエステル分散剤と組合わせたDMTDがある。この分散剤は、ポリイソブテニル無水コハク酸、ペンタエリスリトールおよびポリエチレンアミンを、1個のC=O:1.8個のOH:0.26個のNの割合で反応させることにより、形成される。この分散剤は、次いで、DMTDと反応される。この分散剤のポリイソブチレン部分は、約1000の数平均分子量を有する。

【0055】

上で挙げたDMTDおよびその誘導体は、本発明の組成物に、0.0075~0.5重量%の量でイオウを付加する。

【0056】

本発明の完全に配合した流体では、上記のDMTDおよびDMTD誘導体に加えて、トリルトリアゾールもまた、0.005~0.5重量%のレベルで含有され得る。このトリルトリアゾールは、本発明の流体では、腐食防止剤として用いられ、PCM Specialities Group(Rocky River, Ohio)から市販されている。

【0057】

上記のように、本発明の組成物にて、DMTDおよびそれらの誘導体および混合物として含有されるイオウと同様に、この組成物はまた、0.002~0.2重量%の量で、ホウ素を含有する。このホウ素は、ホウ酸塩化エポキシドまたはホウ酸塩化分散剤として、この組成物に添

10

20

30

40

50

加される。この組成物では、他のホウ酸塩化摩擦調整剤も、含有され得る。このホウ酸塩化化合物は、本発明の組成物の0.1～10重量%を構成する。好ましいホウ酸塩化エポキシドには、ホウ酸塩化脂肪エポキシドがある。

【0058】

このホウ酸塩化エポキシドは、米国特許第4,584,115号に詳細に記載され、その内容は、本明細書中で参考として援用されている。ホウ酸または三酸化ホウ素と反応させるのに用いるエポキシドは、 C_{14-16} エポキシドまたは C_{14-18} エポキシドの市販混合物であり得る。この混合物は、ELF-ATOCHEMまたはUnion Carbideから購入し得る。このホウ酸塩化化合物は、ホウ素含有化合物およびエポキシド化合物を配合し、それらを約80～250まで加熱することにより、調製される。この反応を行う際には、不活性液体が使用され得る。この液体は、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミドなどであり得る。反応中に水が形成され、留去される。この反応を触媒するために、アルカリ試薬が使用され得る。精製したエポキシ化合物(例えば、1,2-エポキシヘキサデカン)は、Aldrich Chemicalsから購入し得る。

10

【0059】

亜リン酸ジブチル水素(DBPH)は、本発明の組成物の他の重要な成分であり、Mobil Chemicals、およびAlbright and Wilsonから購入し得る。このDBPHは、オイルを含まない基準で、0.05～2重量%で、この組成物に添加される。この最終配合物では、亜リン酸ジフェニル水素または2種の亜リン酸エステルの混合物が同じ重量パーセントで含有され得る。

【0060】

本発明の他の重要な成分は、消泡剤である。消泡剤は、シリコーン組成物またはフルオロシリコーン組成物として、当該技術分野で周知である。このような消泡剤は、Dow Corning Chemical CorporationおよびUnion Carbide Corporationから入手できる。好ましいフルオロシリコーン消泡生成物には、Dow FS-1265がある。好ましいシリコーン消泡生成物には、Dow Corning DC-200およびUnion Carbide UC-L45がある。この組成物に、単独でまたは混合して含有され得る、他の消泡剤には、Monsanto Polymer Products Co.(Nitro, West Virginia)から入手できるポリアクリレート消泡剤があり、これは、PC-1244として知られている。また、OSI Specialties, Inc.(Farmington Hills, Michigan)から入手できるシロキサンポリエーテル共重合体消泡剤もまた、含有され得る。このような物質の1つは、SILWET-L-7220として販売されている。この消泡生成物は、本発明の組成物にて、百万部あたり5～80部のレベルで含有され、その活性成分はオイルを含まない基準である。

20

【0061】

本発明で使用が意図される完全に配合された組成物は、上で挙げた成分に加えて、以下の1、2、3、4、5、6、7および8を含有し得る：

- 1．ホウ酸塩化分散剤および/または非ホウ酸塩化分散剤；
- 2．酸化防止化合物；
- 3．シール膨潤組成物；
- 4．摩擦調整剤；
- 5．極圧/耐摩耗剤；
- 6．粘度改良剤；
- 7．流動点降下剤；
- 8．清浄剤。

40

【0062】

1．無灰分散剤

非ホウ酸塩化無灰分散剤は、この最終の流体組成物中に、オイルを含まない基準で、10重量%までの量で配合され得る。以下で挙げる多くの種類の無灰分散剤は、当該技術分野で公知である。ホウ酸塩化無灰分散剤もまた、含有され得る。

【0063】

(1)「カルボン酸分散剤」は、少なくとも約34個の炭素原子、好ましくは、少なくとも約54個の炭素原子を含有するカルボン酸アシル化剤(カルボン酸、その無水物、エステルなど

50

)と、窒素含有化合物(例えば、アミン)、有機ヒドロキシ化合物(例えば、一価アルコールおよび多価アルコールを含めた脂肪族化合物、またはフェノールおよびナフトールを含めた芳香族化合物)および/または塩基性無機物質の反応生成物である。これらの反応生成物には、カルボン酸アシル化剤のイミド、アミドおよびエステル反応生成物が挙げられる。これらの物質の例には、スクシンイミド分散剤およびカルボン酸エステル分散剤が包含される。

【0064】

このカルボン酸アシル化剤には、アルキルコハク酸およびその無水物が挙げられ、ここで、このアルキル基は、ポリブチル部分、脂肪酸、イソ脂肪酸(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との付加(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、Hystrene(登録商標) 5460およびUnidyme(登録商標) 60)、および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に由来している)が挙げられる。1実施態様では、この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個から約30個までの炭素原子、または約12個から約24個までの炭素原子を含有する。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、その開示内容は、本明細書中で参考として援用されている。

10

【0065】

このアミンは、モノアミンまたはポリアミンであり得る。このモノアミンは、一般に、1個~約24個の炭素原子、好ましくは、1個~約12個の炭素原子を含有する、少なくとも1個のヒドロカルビル基を有する。モノアミンの例には、脂肪(C₈₋₃₀)アミン、第一級エーテルアミン(SURFAM(登録商標)アミン)、第三級脂肪族第一級アミン(「Primes」)、ヒドロキシアミン(第一級、第二級または第三級の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」)が包含される。このポリアミンには、アルコキシ化ジアミン(「Ethoduomeens」)、脂肪ジアミン(「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個の第一級アミノ基または第二級アミノ基を含有する少なくとも1種のポリアミン反応物との間の縮合反応)、および複素環ポリアミンが挙げられる。有用なアミンには、米国特許第4,234,435号(Meinhart)および米国特許第5,230,714号(Steckel)に開示のものが挙げられ、これらの内容は、本明細書中で参考として援用されている。

20

30

【0066】

これらの「カルボン酸分散剤」の例は、英国特許第1,306,529号および以下を含む多くの米国特許に記載されている：第3,219,666号、第3,316,177号、第3,340,281号、第3,351,552号、第3,381,022号、第3,433,744号、第3,444,170号、第3,467,668号、第3,501,405号、第3,542,680号、第3,576,743号、第3,632,511号、第4,234,435号、および再発行特許第26,433号。これらの特許の内容は、本明細書中で参考として援用されている。

【0067】

(2)「アミン分散剤」は、比較的高分子量の脂肪族または脂環族ハロゲン化物およびアミン(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。それらの例は、例えば、以下の米国特許に記載されている：第3,275,554号、第3,438,757号、第3,454,555号、および第3,565,804号。これらの特許の内容は、本明細書中で参考として援用されている。

40

【0068】

(3)「マンニツヒ分散剤」は、アルキルフェノール(ここで、このアルキル基は、少なくとも約30個の炭素原子を含有する)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。以下の米国特許に記載の物質は、例示である：第3,036,003号、第3,236,770号、第3,414,347号、第3,448,047号、第3,461,172号、第3,539,633号、第3,586,629号、第3,591,598号、第3,634,515号、第3,725,4

50

80号、第3,726,882号、および第3,980,569号。これらの特許の内容は、本明細書中で参考として援用されている。

【0069】

(4)後処理分散剤は、カルボン酸分散剤、アミン分散剤またはマンニヒ分散剤と、以下のような試薬とを反応させることにより、得られる：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、ホウ素含有化合物、リン含有化合物など。この種の例示物質は、以下の米国特許に記載されている：第3,200,107号、第3,282,955号、第3,367,943号、第3,513,093号、第3,639,242号、第3,649,659号、第3,442,808号、第3,455,832号、第3,579,450号、第3,600,372号、第3,702,757号、および第3,708,422号。これらの特許の内容は、本明細書中で参考として援用されている。

10

【0070】

(5)重合体分散剤は、油溶性モノマー(例えば、メタクリル酸デシル、ビニルデシルエーテルおよび高分子量オレフィン)と、極性置換基含有モノマー(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。重合体分散剤の例は、以下の米国特許に開示されている：第3,329,658号、第3,449,250号、第3,519,656号、第3,666,730号、第3,687,849号、および第3,702,300号。これらの特許の内容は、本明細書中で参考として援用されている。

【0071】

上述の特許の内容は、無灰分散剤の開示について、本明細書中で参考として援用されている。

20

【0072】

ホウ酸塩化分散剤は、米国特許第3,087,936号および第3,254,025号に記載され、その内容は、ホウ酸塩化分散剤の開示について、本明細書中で参考として援用されている。

【0073】

使用可能な分散剤添加剤としては、また、米国特許第5,198,133号および第4,857,214号に開示のものが挙げられ、これらの内容は、本明細書中で参考として援用されている。これらの特許の分散剤は、アルケニルスクシンイミド無灰分散剤またはスクシンイミド無灰分散剤と、リン含有エステルとの反応生成物、または無機リン含有酸またはその無水物およびホウ素含有化合物との反応生成物に匹敵する。

30

【0074】

2. 酸化防止剤

油性の極めて高い組成物は、特に、高温で、空気の存在下にて、この組成物が早期に劣化するのを保護するために、通常量の1種またはそれ以上の酸化防止剤を含有する。典型的な酸化防止剤には、ヒンダードフェノール酸化防止剤、第二級芳香族アミン酸化防止剤、硫化フェノール酸化防止剤、油溶性銅酸化防止剤、リン含有酸化防止剤、有機スルフィド、ジスルフィドおよびポリスルフィドなどが挙げられる。

【0075】

立体的に障害のあるフェノール酸化防止剤の例には、オルトアルキル化フェノール化合物(例えば、2,6-ジ第三級ブチルフェノール、4-メチル-2,6-ジ第三級ブチルフェノール、2,4,6-トリ第三級ブチルフェノール、2-第三級ブチルフェノール、2,6-ジイソプロピルフェノール、2-メチル-6-第三級ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-第三級ブチルフェノール、4-(N,N-ジメチルアミノメチル)-2,6-ジ第三級ブチルフェノール、4-エチル-2,6-ジ第三級ブチルフェノール、2-メチル-6-スチリルフェノール、2,6-ジスチリル-4-ノニルフェノール)、およびそれらの類似物および同族体が挙げられる。このような一核性のフェノール化合物の2種またはそれ以上の混合物もまた、適切である。

40

【0076】

本発明の組成物で用いる他のフェノール酸化防止剤には、メチレン架橋アルキルフェノールがあり、これらは、単独で、または互いに組み合わせて、または立体的に障害のある非架橋フェノール化合物と組み合わせて、使用され得る。メチレン架橋化合物の例には、4,

50

4'-メチレンビス(6-第三級ブチル-o-クレゾール)、4,4'-メチレンビス(2-第三級アミル-o-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三級ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ第三級ブチルフェノール)、および類似の化合物が挙げられる。メチレン架橋アルキルフェノールの混合物(例えば、米国特許第3,211,652号に記載のものは、特に好ましく、この特許の全ての内容は、本明細書中で参考として援用されている。

【0077】

アミン酸化防止剤(特に、油溶性の芳香族第二級アミン)もまた、本発明の組成物で使用され得る。芳香族第二級モノアミンが好ましいものの、芳香族第二級ポリアミンもまた、適切である。芳香族第二級モノアミンの例には、ジフェニルアミン、アルキルジフェニルアミン(これは、それぞれ、約16個までの炭素原子を有する1個または2個のアルキル置換基を含有する)、フェニル- -ナフチルアミン、フェニル- -ナフチルアミン、アルキル置換またはアラルキル置換フェニル- -ナフチルアミン(これは、それぞれ、約16個までの炭素原子を有する1個または2個のアルキル基またはアラルキル基を含有する)、アルキル置換またはアラルキル置換フェニル- -ナフチルアミン(これは、それぞれ、約16個までの炭素原子を有する1個または2個のアルキル基またはアラルキル基を含有する)、および類似の化合物が挙げられる。

10

【0078】

好ましい種類の芳香族アミン酸化防止剤には、以下の一般式のアルキル化ジフェニルアミンがある：

【0079】

【化3】



20

【0080】

ここで、 R_1 は、8個~12個の炭素原子(さらに好ましくは、8個または9個の炭素原子)を有するアルキル基(好ましくは、分枝したアルキル基)であり、そして R_2 は、水素原子、または8個~12個の炭素原子(さらに好ましくは、8個または9個の炭素原子)を有するアルキル基(好ましくは、分枝したアルキル基)である。最も好ましくは、 R_1 および R_2 は、同じである。このような好ましい化合物の1種は、Nugalube 438Lとして市販されており、これは、主として、4,4'-ジノニルジフェニルアミン(すなわち、ビス(4-ノニルフェニル)アミン)であると分かっており、ここで、このノニル基は分枝している。

30

【0081】

本発明の組成物に含有させる他の有用な種類の酸化防止剤は、1種またはそれ以上の液状の部分硫化フェノール化合物(例えば、一塩化イオウと、フェノールの液状混合物(このフェノール混合物の少なくとも約50重量%は、1種またはそれ以上の反応性のヒンダードフェノールから構成されている)とを、この反応性のヒンダードフェノール1モルあたり、約0.3~約0.7グラム原子の一塩化イオウを提供する割合で反応させて液状生成物を生成することにより、調製したもの)から構成される。このような液状生成物を製造するのに有用な典型的なフェノール混合物には、約75重量%の2,6-ジ第三級ブチルフェノール、約10重量%の2-第三級ブチルフェノール、約13重量%の2,4,6-トリ第三級ブチルフェノール、および約2重量%の2,4-ジ第三級ブチルフェノールを含有する混合物が挙げられる。この反応は発熱的であり、それゆえ、好ましくは、約15 ~ 約70 の範囲、最も好ましくは、約40 と約60 の間の範囲で保持される。

40

【0082】

異なる酸化防止剤の混合物もまた、使用され得る。ある適切な混合物は、(i)少なくとも3種の異なる立体的に障害のある第三級ブチル化一価フェノールの油溶性混合物(これは、25 で液体状態である)、(ii)少なくとも3種の異なる立体的に障害のある第三級ブチル化したメチレン架橋ポリフェノールの油溶性混合物、および(iii)少なくとも1種のビス(4-アルキルフェニル)アミン(ここで、このアルキル基は、8個~12個の炭素原子を有

50

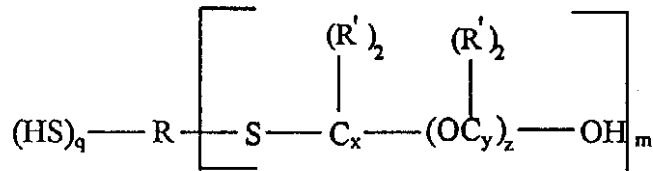
する分枝したアルキル基である)の配合物から構成され、重量基準での(i)、(ii)および(iii)の割合は、成分(iii)1重量部あたり、成分(i)3.5~5.0重量部および成分(ii)0.9~1.2重量部の範囲に入る。上記酸化防止剤の論述は、米国特許第5,328,619号に示され、その内容は、本明細書中で参考として援用されている。

【0083】

他の有用な酸化防止剤には、米国特許第4,031,023号の開示に含まれるものがあり、その内容は、本明細書中で参考として援用されている。この第'023号特許で参照した酸化防止剤は、次いで、以下の式に含まれる：

【0084】

【化4】



10

【0085】

ここで、Rは、約30個までの炭素原子を含有し、かつm + qの原子価を有するヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである；R'は、独立して、水素、および約20個までの炭素原子を有する炭化水素ベースの基から選択される；xおよびyは、独立して、2~5である；zは、0~5である；qは、0~4であり、そしてmは、1~5であるが、但し、m + qは、1~6である。この酸化防止剤は、酸化劣化に対する耐性および耐摩耗性が高い。酸化防止剤は、この組成物にて、約0.1~5重量%で含有される。

20

【0086】

3. シール膨潤組成物

シールを柔軟に保つように設計された組成物は、当該技術分野で周知である。好ましいシール膨潤組成物には、イソデシルスルホランがある。このシール膨潤剤は、この組成物に、約0.1~3重量%で配合される。置換された3-アルコキシスルホランは、米国特許第4,029,587号に開示され、その内容は、本明細書中で参考として援用されている。

30

【0087】

4. 摩擦調整剤

摩擦調整剤もまた、当業者に周知である。有用な摩擦調整剤のリストは、米国特許第4,792,410号にあり、その内容は、本明細書中で参考として援用されている。米国特許第5,110,488号は、脂肪酸の金属塩、特に、亜鉛塩を開示しており、その内容は、本明細書中で参考として援用されている。該摩擦調整剤のリストには、以下が挙げられる：脂肪亜リン酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪エポキシド、ホウ酸塩化脂肪エポキシド、脂肪アミン、グリセロールエステル、ホウ酸塩化グリセロールエステル、アルコキシ化脂肪アミン、ホウ酸塩化アルコキシ化脂肪アミン、脂肪酸の金属塩、硫化オレフィン、脂肪イミダゾリン、およびそれらの混合物。

40

【0088】

好ましい摩擦調整剤には、先に述べたようなホウ酸塩化脂肪エポキシドがあり、この記載は、ホウ素含量も含んでいる。摩擦調整剤は、この組成物に、0.1~10重量%の量で含有され、単一の摩擦調整剤または2種またはそれ以上の混合物であり得る。

【0089】

摩擦調整剤には、また、脂肪酸の金属塩が挙げられる。好ましいカチオンには、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、およびナトリウムがあり、他のアルカリ金属またはアルカリ土類金属は、使用され得る。この塩は、アミン1当量あたり、過剰のカチオンを含有させることにより、オーバーベース化されていてよい。この過剰のカチオンは、次いで、二酸化炭素で処理されて、炭酸塩を形成する。この金属塩は、適切な塩を酸と反応させて塩を

50

形成し、適切には、この反応混合物に二酸化炭素を添加して、この塩を形成するのに必要な量を越えるカチオンの炭酸塩を形成することにより、調製される。好ましい摩擦調整剤には、オレイン酸亜鉛がある。

【0090】

5. 耐摩耗/極圧剤

亜鉛塩は、耐摩耗保護を与えるために、潤滑組成物に、0.1~5重量%の量で添加される。この亜鉛塩は、通常、ホスホロジチオ酸の亜鉛塩として添加される。好ましい化合物には、ジソオクチルジチオリン酸亜鉛およびジベンジルジチオリン酸亜鉛がある。潤滑組成物には、また、耐摩耗/極圧性能を与える亜鉛塩として、同じ重量パーセントで、亜リン酸ジブチル水素(DBPH)およびモノチオリン酸トリフェニル、およびジチオカルバミン酸エステル(これは、ジブチルアミン - 二硫化炭素とアクリル酸のメチルエステルとを反応させることにより、形成した)が含有される。このジチオカルバミン酸エステルは、米国特許第4,758,362号に記載され、そしてこのリン含有金属塩は、米国特許第4,466,894号に記載されている。両方の特許の内容は、本明細書中で参考として援用されている。

10

【0091】

6. 粘度改良剤

粘度改良剤(VM)および分散剤 - 粘度改良剤(DVM)は、周知である。VMおよびDVMの例には、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリオレフィン、スチレン - マレイン酸エステル共重合体、および類似の重合体物質(単体重合体、共重合体およびグラフト共重合体を含めて)がある。

20

【0092】

市販のVM、DVMおよびそれらの化学的な種の例を以下の表1で挙げる。このDVMは、その番号の後に(D)と表わす。

【0093】

【表1】

粘度改良剤商品名および市販企業

| | | | |
|------------------------------------|---|----------------------|----|
| 1. ポリイソブチレン | Indopol [®] | Amoco | |
| | Parapol [®] | Exxon (Paramins) | |
| | Polybutene [®] | Chevron | |
| | Hyvis [®] | British Petroleum | 10 |
| 2. オレフィン共重合体 | Lubrizol [®] 7060, 7065, 7067 | Lubrizol | |
| | Paratone [®] 8900, 8940, 8452 8512 | Exxon (Paramins) | |
| | ECA-6911 | Exxon (Paramins) | |
| | TLA 347E, 555(D), 6723(D) | Texaco | |
| | Trilene [®] CP-40, CP-60 | Uniroyal | |
| 3. 水素化スチレン-ジエン共重合体 | Shellvis [®] 50, 40 | Shell | 20 |
| | LZ [®] 7341, 7351, 7441 | Lubrizol | |
| 4. スチレン, マレイン酸エステル共重合体 | LZ [®] 3702, 3715, 3703 | Lubrizol | |
| 5. ポリメタクリル酸エステル | Acryloid [®] 702, 954(D), 985(D), 1019, 1265(D) | Rohm & Haas | |
| | TLA 388, 407, 5010(D), 5012(D) | Texaco | |
| | Viscoplex [®] 4-950(D), 6-500(D), 5151(D) | Rohm GmbH | 30 |
| 6. オレフィン-グラフト-ポリメタクリル酸 エステル 重合体 | Viscoplex [®] 2-500, 2-600 | Rohm GmbH | |
| 7. 水素化ポリイソブレンスター重合体 | Shellvis [®] 200, 260 | Shell | |

【 0 0 9 4 】

粘度改良剤の最近の概略は、米国特許第5,157,088号、第5,256,752号および第5,395,539号に挙げられており、これらの内容は、本発明に関する開示について、本明細書中で参考として援用されている。これらのVMおよび/またはDVMは、この完全に配合した組成物に 40

【 0 0 9 5 】

7. 流動点降下剤

これらの組成物は、潤滑油の低温特性を改良するのに、特に有用である。好ましい流動点降下剤には、アルキルナフタレンがある。流動点降下剤は、米国特許第4,880,553号および第4,753,745号に開示され、これらの内容は、本明細書中で参考として援用されている。PPDは、一般的に、低温および低せん断速度で測定した粘度を低減するために、潤滑組成物に適用される。この流動点降下剤は、通常、0.1~5重量%の範囲で用いられる。潤滑流体の低温低せん断速度のレオロジーを評価するのに用いる試験の例には、ASTM D97(流動点)、ASTM D2983(ブルックフィールド粘度)、D4684(ミニ回転粘度計)およびD5133(ス 50

キャンニングブルックフィールド)が包含される。

【0096】

市販の流動点降下剤およびそれらの化学的な種の例を、以下の表2に挙げる：

【0097】

【表2】

| <u>流動点降下剤</u> | <u>商品名</u> | <u>市販企業</u> | |
|---|--|---------------------|----|
| 1. ポリメタクリル酸エステル | Acryloid [®] 154-70, 3004, 3007 | Rohm & Haas | |
| | LZ [®] 7749B, 7742 7748 | Lubrizol | 10 |
| | TC 5301, 10314 | Texaco | |
| | Viscoplex [®] 1-31, 1-330, 5-557 | Rohm GmbH | |
| 2. 酢酸ビニル / アマル酸エステル またはマレイン酸エステル共重合体 | ECA 11039, 9153 | Exxon (Paramins) | |
| 3. ステレン, マレイン酸エステル 共重合体 | LZ [®] 6662 | Lubrizol | 20 |

【0098】

8. 清浄剤

潤滑組成物は、多くの場合、また、清浄剤を含有する。本明細書中で用いる清浄剤には、有機酸の金属塩がある。清浄剤の有機酸部分は、スルホン酸塩、カルボン酸塩、フェネート、サリチル酸塩である。清浄剤の金属部分は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である。好ましい金属には、ナトリウム、カルシウム、カリウムおよびマグネシウムがある。典型的には、この清浄剤はオーバーベース化されており、オーバーベース化とは、その中性金属塩を形成するのに必要な量を越える化学量論的に過剰な金属が存在することを意味する。

30

【0099】

好ましいオーバーベース化有機塩には、実質的に親油性で有機物質から形成したスルホン酸塩がある。有機スルホン酸塩は、潤滑剤および清浄剤の技術分野で周知の物質である。このスルホン酸塩化合物は、平均して、約10個～約40個の炭素原子、好ましくは、約12個～約36個の炭素原子、さらに好ましくは、約14個～約32個の炭素原子を含有するべきである。同様に、フェネート、オキシレートおよびカルボン酸塩は、実質的に親油性である。

【0100】

本発明は、その炭素原子を芳香族またはパラフィン性のいずれかの立体配置にすることが可能であるものの、アルキル化芳香族化合物を使用することは、非常に好ましい。ナフタレンベースの物質は使用され得るものの、特に好ましい芳香族化合物は、ベンゼン部分である。

40

【0101】

それゆえ、最も好ましい組成物は、オーバーベース化モノスルホン化アルキル化ベンゼンであり、好ましくは、モノアルキル化ベンゼンである。典型的には、アルキルベンゼン留分は、残留ボトムス源から得られ、モノアルキル化またはジアルキル化されている。本発明では、このモノアルキル化芳香族化合物は、その全体的な特性において、このジアルキル化芳香族化合物よりも優れていると考えられている。

【0102】

本発明において、このモノアルキル化塩(ベンゼンスルホン酸塩)を得るには、モノアルキ

50

ル化芳香族化合物(ベンゼン)の混合物を使用するのが望ましい。これらの混合物(ここで、その組成の相当部分は、そのアルキル基の原料として、プロピレン重合体を含む)は、この塩の溶解性を促進する。一官能性(例えば、モノスルホン化)物質の使用により、この分子の架橋が回避され、この潤滑剤からこの塩が沈殿しにくくなる。

【0103】

この塩は、「オーバーベース化されている」ことが好ましい。オーバーベース化とは、この塩のアニオンを中和するのに必要な量よりも化学量論的に過剰な金属が存在することを意味する。オーバーベース化による過剰な金属は、この潤滑剤中に蓄積し得る酸を中和する効果を有する。第二の利点には、このオーバーベース化塩が、動摩擦係数を上昇させるということがある。典型的には、この過剰な金属は、当量基準で、約30:1まで、好ましくは、5:1~18:1の割合で、このアニオンを中和するのに必要な量より多く存在する。

10

【0104】

この組成物で使用されるオーバーベース化塩の量は、典型的には、オイルを含まない基準で、約0.1~約10重量%である。このオーバーベース化塩は、通常、オイルを含まない基準で10~600のTBN範囲で、約50%オイル中で調製される。ホウ酸塩化または非ホウ酸塩化オーバーベース化清浄剤は、米国特許第5,403,501号および第4,792,410号に記載され、これらの内容は、このことに関する開示について、本明細書中で参考として援用されている。

【0105】

9. リン含有酸

この潤滑組成物はまた、少なくとも1種のリン含有酸、リン含有酸塩、リン含有酸エステルまたはそれらの誘導体(イオウ含有類似物を含めて)を、0.002~1.0重量%の量で含有し得る。このリン含有酸、それらの塩、エステルまたは誘導体には、リン含有酸エステルまたはそれらの塩、亜リン酸エステル、リン含有アミド、リン含有カルボン酸またはそれらのエステル、リン含有エーテル、およびそれらの混合物からなる群から選択した化合物が挙げられる。

20

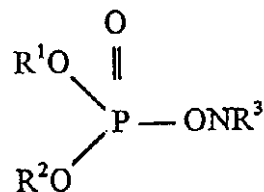
【0106】

1実施態様では、このリン含有酸、そのエステルまたは誘導体は、リン含有酸、リン含有酸エステル、リン含有酸塩、またはそれらの誘導体であり得る。このリン含有酸には、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、およびチオリン酸(モノチオリン酸およびジチオリン酸を含めて)、チオホスフィン酸およびチオホスホン酸が挙げられる。リン含有化合物の好ましい群には、次式により表わされるジアルキルリン酸モノアルキル第一級アミン塩がある:

30

【0107】

【化5】



40

【0108】

ここで、R¹、R²およびR³は、アルキル(ヒドロカルビル)基である。このタイプの化合物は、米国特許第5,354,484号に記載され、その内容は、本明細書中で参考として援用されている。

【0109】

85%リン酸は、この完全に配合したATFパッケージに添加するための好ましい化合物であり、このATFの重量を基準にして、約0.01~0.3重量%のレベルで含有される。

【0110】

50

【実施例】

本発明に従った試料組成物を調製し、気泡巻き込みおよび摩耗について試験した。行った試験は、本発明の組成物を試験するために改良した、ASTM D-3427-93（石油オイルの放気性に関する標準試験方法）およびASTM D 5182-91（オイルのスcaffing（焼付き）負荷容量を評価するための標準試験方法）であった。これらのASTM方法の内容は、本明細書中で参考として援用されている。

【0111】

試験した組成物は、以下の実施例1および2で挙げたもの、およびDexron III-ATF参照組成物（これは、Southwest Research Institute, San Antonio, Texas U.S.A.から、TX-1863として入手できる）であった。これらの実施例では、これらの添加剤に対する重量%は、10
 オイルを含まない基準であり、配合した流体の重量を基準にしている。オイル含量に関係なく、赤色染料を購入して用いる。

【0112】

実施例1

重量%

| | | |
|---------|--|----|
| 基油 | 4 cStのPAO、または78%の2 cStのPAO / 22%の100 cStのPAO | |
| 2.4 | スクシンイミド分散剤 | |
| 0.2 | ホウ酸塩化エポキシド | |
| 0.5 | イオウ含有酸化防止剤 | |
| 0.65 | ジ(パラ-ノニルフェニル)アミン | 20 |
| 0.1 | 亜リン酸ジアルキル水素 | |
| 0.2 | アルキルナフタレン | |
| 0.34 | 希釈油 | |
| 0.6 | スルホランシール膨潤剤 | |
| 0.5 | アルキルチオジメルカプトチアジアゾール | |
| 40 ppm | シリコーン/フルオロシリコーン消泡剤ミックス | |
| 250 ppm | 赤色染料。 | |

【0113】

実施例2

アルキルチオジメルカプトチアジアゾールに代えて、ジメルカプトチアジアゾールで処理した分散剤0.5重量%を用いること以外は、実施例1と同じである。30

【0114】

気泡分離試験、D 3427、および改良したD 5182スcaffing試験の結果を、以下の表3に示す：

【0115】

【表3】

| 試料 | 100°Cでの動粘度 | -40°Cでのフルックアウト | | 改良した D 5182) |
|---------|------------|----------------|---------------|--------------|
| | (cSt) | 粘度 (cP) | D-3427 (50°C) | |
| 実施例 1 | 4.63 | 2110 | 207 秒 | 12段階合格 |
| 実施例 2 | 4.71 | 2210 | 294 秒 | 12段階合格 |
| TX-1863 | 8.05 | 16690 | 590 秒 | 10段階合格 |

【0116】

改良したASTM D 5182は、電動機速度を1450 rpmよりもむしろ3600 rpmに上げたこと以外は、その標準試験と同じである。この速度が高くなるほど、オイルが機能すべき滑り速度が高くなるので、このオイルの試験の過酷性が上がる。この試験結果により、明らかに、本発明の組成物は、標準的なDexron(登録商標) III自動変速機油よりも優れていることが40

立証される。このことは、TX-1863と比較したとき、実施例1および2の組成物の粘度が低いという点でも、明らかである。

【0117】

本発明のチアジアゾールを含有する組成物を、ASTM D 5182試験に従って試験したとき、両方の組成物は、12段階の手順のうちの12段階に合格した。

【0118】

Dexron(登録商標) III変速機油のさらに他の必要条件は、せん断後の最低動粘度標準を満たすことである。ある種の基油を使用すると、この標準を満たすためには、粘度改良剤が、この完全に配合した流体の必須成分であり得る。このせん断後の動粘度標準は、最低で、100 で約6.5 cStである。他の値は、4 cStより高い範囲であれば、ある種の用途に使用できる。せん断後の最低の粘度値はまた、20時間のKRLせん断試験後の、100 での動粘度の低下割合を基準にしてもよい。粘度低下の値が75%以下であれば、充分である。この粘度標準を満たすために、粘度改良剤を使用することに加えて、高粘度の基油を、単独でまたは粘度改良剤と組み合わせて、使用し得る。せん断後の100 での動粘度について、せん断後の粘度最低値を満たす組成物の例を、以下の表4に挙げる。表4の添加剤の数値は、オイルを含まない基準であり、配合した流体の重量を基準にしている。この基油の重量パーセント値は、その基油にのみ関連している。行ったせん断試験は、20時間のKRLせん断試験DIN 51 350 part 6であった。これらの流体の全重量は、基油に添加剤を足した値に等しく、添加剤の重量パーセントは、この値を基準にしている。

10

【0119】

【表4】

20

| <u>実施例番号</u> | 1 | 2 | 3 | 4 | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|----|
| <u>基油(重量%)</u> | | | | | |
| 100N | | | 25 | 25 | |
| 70N | | 50 | 50 | 50 | |
| 6cSt PAO | 100 | 50 | 25 | 25 | |
| <u>粘度改良剤</u> | | | | | |
| ポリメタクリル酸エステル | 0.25 | 3.5 | 2.3 | 2.3 | |
| エチレンプロピレン | | | 1.5 | 1.5 | |
| <u>分散剤</u> | | | | | 10 |
| スクシンイミド | 2.4 | 2.4 | 2.1 | 2.1 | |
| DMTD/スクシンイミド | 0.5 | 0.5 | 0.25 | 0.25 | |
| ホウ酸塩化スクシンイミド | | | | 0.35 | |
| <u>酸化防止剤</u> | | | | | |
| ジアリールアミン | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.25 | |
| スルフィド | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | |
| ジスルフィド | | | | 0.75 | |
| <u>摩擦調整剤</u> | | | | | 20 |
| ホウ酸塩化エポキシド | 0.2 | 0.2 | 0.2 | | |
| エトキシ化脂肪アミン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | | |
| 亜リン酸ジアルキル | | | | 0.2 | |
| <u>耐摩耗剤</u> | | | | | |
| 亜リン酸ジアルキル水素 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.1 | |
| チオカーバメート | | | | 0.5 | |
| <u>シール膨潤剤</u> | | | | | |
| アルキルスルホラン | 1.8 | 1.8 | 0.9 | 0.8 | |
| <u>リン含有化合物</u> | | | | | 30 |
| リン酸ジアルキルエステル のアミン塩 | | | | 0.4 | |
| 85%のリン酸 | 0.03 | 0.03 | 0.1 | | |
| <u>希釈剤</u> | 0.34 | 0.34 | 0.34 | | |
| <u>赤色染料</u> | 0.025 | 0.025 | 0.025 | | |
| <u>流動点降下剤</u> | | | | | |
| アルキルナフタレン | 0.65 | 0.65 | 0.65 | | |
| <u>消泡剤</u> | | | | | |
| フルオロシリコーン | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | |
| ポリジメチルシロキサン | | | | 0.004 | 40 |
| <u>腐食防止剤</u> | | | | | |
| トリルトリゾール | | | 0.02 | | |
| DMTDベースの銅 | | | | 0.05 | |

【 0 1 2 0 】

【 発明の効果 】

本発明は、耐摩耗性および気泡巻き込み性を改良した機能/潤滑流体組成物を提供することができる。本発明の組成物は、スカuffingおよび気泡巻き込み性に関するASTM試験に従って評価したとき、優れた性能を示す。

フロントページの続き

| | | | |
|----------------|-----------|----------------|---|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| C 1 0 M 155/02 | (2006.01) | C 1 0 M 155/02 | |
| C 1 0 N 20/00 | (2006.01) | C 1 0 N 20:00 | Z |
| C 1 0 N 20/02 | (2006.01) | C 1 0 N 20:02 | |
| C 1 0 N 30/06 | (2006.01) | C 1 0 N 30:06 | |
| C 1 0 N 30/18 | (2006.01) | C 1 0 N 30:18 | |
| C 1 0 N 40/04 | (2006.01) | C 1 0 N 40:04 | |
| C 1 0 N 40/08 | (2006.01) | C 1 0 N 40:08 | |

- (72)発明者 ウィリアム シー . ワード
 アメリカ合衆国 オハイオ 44081, ベリー, ブリッジウォーター アベニュー 460
 0
- (72)発明者 クレイグ ディー . ティプトン
 アメリカ合衆国 オハイオ 44081, ベリー, コール ロード 3595
- (72)発明者 キャサリン エイ . マーレイ
 アメリカ合衆国 オハイオ 44132, ユークリッド, プリアーデール アベニュー 25
 371

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 特開平4 - 264198 (JP, A)
 英国特許出願公開第2267098 (GB, A)
 特開昭57 - 200496 (JP, A)
 特表昭63 - 502598 (JP, A)
 国際公開第94 / 04637 (WO, A1)
 特開平8 - 209174 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C10M 101/00-177/00
 C10N 10/00-80/00