

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4321963号  
(P4321963)

(45) 発行日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(24) 登録日 平成21年6月12日(2009.6.12)

(51) Int.Cl.

F I

<b>C 1 O M 161/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 161/00
<b>C 1 O M 141/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 141/10
C 1 O M 125/22	(2006.01)	C 1 O M 125/22
C 1 O M 129/16	(2006.01)	C 1 O M 129/16
C 1 O M 129/38	(2006.01)	C 1 O M 129/38

請求項の数 16 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-522186 (P2000-522186)
(86) (22) 出願日	平成10年11月24日 (1998.11.24)
(65) 公表番号	特表2004-500440 (P2004-500440A)
(43) 公表日	平成16年1月8日 (2004.1.8)
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/025071
(87) 国際公開番号	W01999/027040
(87) 国際公開日	平成11年6月3日 (1999.6.3)
審査請求日	平成17年6月13日 (2005.6.13)
(31) 優先権主張番号	60/066,540
(32) 優先日	平成9年11月26日 (1997.11.26)
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	60/066,534
(32) 優先日	平成9年11月26日 (1997.11.26)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	594209382
	グレート・レークス・ケミカル・コーポレーション
	Great Lakes Chemical Corporation
	アメリカ合衆国インディアナ州47906
	, ウェスト・ラファイエット, ノース・ウェスト, ハイウェイ 52, ポスト・オフィス・ボックス 2200
	Post Office Box 2200
	O, Highway 52 N. W., West Lafayette, Indiana 47906, United States of America

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸エステル潤滑剤組成物および金属成形用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の：

- (a) 1重量%～50重量%の少なくとも1種のトリアリールリン酸エステル；
- (b) 5重量%～35重量%の非イオン界面活性剤；
- (c) 2重量%～15重量%の、成形工程に必要な力を低減する、有機硫黄含有極圧添加剤；
- (d) カルボン酸のアミン塩類、ポリアクリル酸のアミン塩類、およびリン酸とエトキシ化アルコールの部分中和エステルのアミン塩類、から成る群から選ばれるアミン塩；および

(e) チオ硫酸ナトリウム

を含み、ここで、トリアリールリン酸エステル対アミン塩類の比が0.50：1～10：1である、金属成形用濃厚潤滑剤組成物。

【請求項 2】

該組成物が非水系エマルションである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

該組成物が水系エマルションである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

該組成物が、5.0重量%から50.0重量%までのトリアリールリン酸エステルを含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 5】

該トリアリールリン酸エステルが、アルキル化トリアリールリン酸エステルである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 6】

該有機硫黄含有極圧添加剤が、硫黄化オレフィン類、ホスフィノチオ（チオ）プロピオン酸アルキルエステル類、ホスホロチオネート・エステル類、およびアルキル化フェニルホスホロチオネート類、から成る群から選ばれる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 7】

該非イオン界面活性剤が、アルキルフェノールのモル当たり少なくとも 6 モルのエチレンオキシドを含むエトキシ化アルキルフェノールおよびエトキシ化ひまし油、から成る群から選ばれる、界面活性剤を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

10

## 【請求項 8】

該アミン塩類が、少なくとも 6 個の炭素原子を含む、脂肪族モノ およびポリカルボン酸のアミン塩類、少なくとも 6 個の炭素原子を含む、芳香族モノ およびポリカルボン酸のアミン塩類、ポリアルケニルポリエーテルで橋架けされた高分子量ポリアクリル酸のアミン塩類、およびエトキシ化リン酸のアミン塩類、から成る群から選ばれる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 9】

次の：

20

(a) 1.0 重量% ~ 20.0 重量%のトリ（ブチルフェニル）ホスフェート；10.0 重量% ~ 50.0 重量%のジ（ブチルフェニル）モノフェニルホスフェート；15.0 重量% ~ 60.0 重量%のモノ（ブチルフェニル）ジフェニルホスフェートおよび5.0 重量%より少ないトリフェニルホスフェートを含む、0.01 重量% ~ 5 重量%のアルキル化トリアリールリン酸エステルの混合物；

(b) 0.05 重量% ~ 3.5 重量%の非イオン界面活性剤；

(c) 0.02 重量% ~ 1.5 重量%の、成形工程に必要な力を低減する有機硫黄含有極圧添加剤；および、

(d) カルボン酸のアミン塩類、ポリアクリル酸のアミン塩類、およびリン酸とエトキシ化アルコールの部分中和エステルのアミン塩類、から成る群から選ばれるアミン塩類；

30

を含み、ここで、トリアリールリン酸エステル対アミン塩類の比が0.50 : 1 ~ 10 : 1である、金属成形用の稀釈潤滑剤組成物。

## 【請求項 10】

該有機硫黄含有極圧添加剤が、硫黄化オレフィン類、ホスフィノチオ（チオ）プロピオン酸アルキルエステル類、ホスホロチオネート・エステル類、およびアルキル化フェニルホスホロチオネート類、から成る群から選ばれる、請求項 9 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

該非イオン界面活性剤が、アルキルフェノールのモル当たり少なくとも 6 モルのエチレンオキシドを含むエトキシ化アルキルフェノールおよびエトキシ化ひまし油、から成る群から選ばれる界面活性剤を含む、請求項 9 または請求項 10 に記載の組成物。

40

## 【請求項 12】

該アミン塩類が、少なくとも 6 個の炭素原子を含む、脂肪族モノ およびポリカルボン酸のアミン塩類、少なくとも 6 個の炭素原子を含む、芳香族モノ およびポリカルボン酸のアミン塩類、ポリアルケニルポリエーテルで橋架けされた高分子量ポリアクリル酸のアミン塩類、およびエトキシ化リン酸のアミン塩類、から成る群から選ばれる、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 13】

チオ硫酸ナトリウムをさらに含む、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 14】

50

次の：

(1) 金型の使用表面を、請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の稀釈潤滑剤組成物と接触させる工程；

(2) その金型の中で、成形工作物を作製するために、予備加熱された金属工作物を形成する工程；および

(3) この成形工作物を、その金型から取外す工程；  
を含む、金属を成形する方法。

【請求項 15】

該金型が少なくとも 250 に予備加熱され、そして該工作物が少なくとも 800 に予備加熱される、請求項 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

該工作物が炭素鋼を含む請求項 14 または請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

#### 技術分野

本発明は潤滑剤組成物に関する。特に本発明は、高温金属成形工程、特に金属鍛造工程で使用する稀釈潤滑剤組成物を調製するために稀釈することができる、濃厚リン酸エステル組成物に関する。

【0002】

#### 背景

20

金属成形法は、希望の形状の工作物を得るために、金属に塑性変形を受けさせる操作として説明される。典型的には、金属は成形工程中に除去されない。金属成形法の例に含まれるのは、熱間および冷間圧延法、鍛造法（鉄金属と非鉄金属の両方）、鋳造法(molding)、打抜き加工法(stamping)、鋳込み法(casting)、しごき成形法(ironing)、延伸および押出成形法である。金属成形法は、金属工作法とは異なる。金属工作法では、希望形状の工作物を得るために金属が取り除かれる。金属工作法の実例は、切削加工、穴あけ加工、旋削加工(turning)、およびフライス削り加工である。

【0003】

全ての金属成形法で、金属の表面および金属を成形する工具の表面を潤滑化することが必要である。最も普通に用いられる潤滑剤組成物は、微細粒子状黒鉛のオイルもしくは水中懸濁物からなる。これらの懸濁物は、取扱いおよび加工面への送達が不便なことが多く、操作員の健康障害の原因になり、そして金属上または工具上に黒鉛の沈着物が生成する傾向がある。

30

【0004】

金属成形操作に使用するために、多くの他の潤滑剤が提案されている。これらに含まれるのは、無機塩類、脂肪酸金属石けん、および有機エステルを含む、半合成または合成エマルジョンがある。

【0005】

米国特許第 3,978,908 号明細書 [発明者：クラウス(Klaus)]には、金型(die)もしくは鋳型(mold)の表面に、気化した潤滑剤組成物を導入することが記載されている。この特許に記載されている、一つの推奨されるクラスの潤滑剤は、トリアリールホスフェート、特にトリクレジルホスフェートである。

40

【0006】

米国特許第 5,584,201 号明細書 [発明者：グラハム(Graham)]には、金属成形用金型の表面を潤滑化するために、トリ（アルキルアリール）フェニルホスフェートと離型剤を含む水系潤滑剤組成物を利用することが記載されている。この離型剤は、リグノスルホン酸塩、水溶性セルロース化合物のようなバインダー、または脂肪酸石けんのいずれかである。好適なリン酸エステルは、ブチル化フェニルリン酸エステルである。

【0007】

金属成形用潤滑剤組成物は普通、濃厚物として販売されている。これらの濃厚物はエマル

50

ションで、使用する前に使用者により希釈される。この濃厚物は、製造業者により製造され、そしてドラム詰めで使用者に出荷され、使用者は、その濃厚物のドラムを使用する前に数週間から数か月貯蔵して置くこともある。この金属成形用潤滑剤組成物の潤滑性は、普通、その潤滑剤の乳化が壊れると失われるから、このエマルションは、室温（約 25）で、少なくとも一か月、望ましくは数か月、そしてより望ましくは、少なくとも一年の貯蔵寿命（安定性）を有していなければならない。少なくとも一か月の高温（約 75）貯蔵寿命が望ましい。

#### 【 0 0 0 8 】

グラハムの特許に記載されている、水系のエマルション濃厚物およびエマルションは不安定である。これらのエマルション濃厚物は、有意量の脂肪酸のナトリウム塩を含んでなり、そして放置して置くと分離する。この不安定性は、無機の極圧剤の存在によってさらに悪化する。この劣化により、その潤滑性が低下し、しばしば、そのエマルションを棄てる必要がある。かくして、長期の貯蔵で良好な安定性を示し、そして実用性能において、有意の利点をも提供する金属成形用の潤滑剤組成物に対する需要が存在する。

#### 【 0 0 0 9 】

##### 本発明の開示

一つの態様において、本発明は、長期の貯蔵で良好な安定性を示し、そして実用性能においても、有意の利点を提供する金属成形用の濃厚な潤滑剤組成物である。本発明は：

（ a ）トリアリールリン酸エステル；

（ b ）非イオン界面活性剤；

（ c ）成形工程に必要な力を低減する、有機硫黄含有極圧添加剤：および

（ d ）カルボン酸のアミン塩類、ポリアクリル酸のアミン塩類、およびリン酸とエトキシル化アルコールの部分中和エステルのアミン塩類、から成る群から選ばれる一つのアミン塩；

から構成される。

#### 【 0 0 1 0 】

別の態様では、本発明は、希釈された潤滑剤組成物である。さらに別の態様では、本発明は、この潤滑剤組成物を使用して金属を成形するための方法である。

#### 【 0 0 1 1 】

これらの潤滑剤組成物は、非揮発性で、且つ非腐食性である。これらは、非常に優れた離型性および部品移動性さらにまた改善された金属移動性を提供する。スケール(scale)の発生が抑えられ、そしてビルドアップが排除される。これらは、部品の成形に必要な力（トン）を低減し、そしてまた、そのトン数の変動を減らす。部品寸法の変動は、トン数の変動の関数であるから、部品の変動率と不良率が低下する。

#### 【 0 0 1 2 】

脂肪酸金属石けんと極圧添加剤を含むリン酸エステル・エマルションは本来不安定である。しかし、このエマルション中に、有機硫黄含有極圧添加剤と共に非イオン界面活性剤が用いられると、得られるエマルションは、より安定になる。

#### 【 0 0 1 3 】

有用なリン酸エステルは、液体であり、そして望ましくは、揮発性が比較的小さいトリアリールリン酸エステルである。これらのホスフェート類は、普通、天然源もしくは合成源から得られるアルキルフェノール類のリン酸化によって得られる。合成源から得られるこれらは、フェノールと、アルケン、普通プロピレンもしくはイソブチレンとの反応で、フェノールとアルキル置換フェノールの混合物（しばしば“フェノールアルキレート”と名付けられる）を製造し、そしてこのようなフェノールアルキレートのリン酸化により得られる。これらの混合リン酸エステルは、典型的には、トリフェニルホスフェート、ジフェニル（モノアルキルフェニル）ホスフェート、フェニルジ（アルキルフェニル）ホスフェート、およびトリ（アルキルフェニル）ホスフェートを含む。混合合成トリアリールリン酸エステルの調製については、米国特許第 4, 0 9 3, 6 8 0 号明細書 [ 発明者：ランデル(Randell) ] に説明されている。アリールリン酸エステル類の精製については、米国特

10

20

30

40

50

許第 5, 206, 404 号明細書 [ 発明者 : ガンケル (Gunkel) ] に説明されている。

【 0014 】

推奨されるリン酸エステルは、約 1 ~ 約 35 重量%、好ましくは約 15 ~ 約 35 重量%、のトリ (アルキルフェニル) ホスフェート ; 約 10 ~ 約 55 重量%、好ましくは約 30 ~ 約 55 重量%、のジ (アルキルフェニル) モノフェニルホスフェート ; 約 10 ~ 約 60 重量%、好ましくは約 10 ~ 25 重量%、のモノ (アルキルフェニル) ジフェニルホスフェート、および約 5 重量%より少ない、好ましくは約 2 重量%より少ない、トリフェニルホスフェートを含む混合アルキル化トリフェニルホスフェートである。好ましくは、このアルキル置換基は、イソ プロピル (即ち、フェノールのプロピレンによるアルキル化で得られるフェノールアルキレート) もしくは、t-ブチル (即ち、フェノールのイソ ブチレンによるアルキル化で得られるフェノールアルキレート) である。最も好ましくは、このアルキル置換基は、t-ブチル基である。これらのリン酸エステルは、市場から入手できる。

10

【 0015 】

この界面活性剤は、非イオン界面活性剤もしくは乳化剤である。それは、非揮発性であり、加水分解に対し安定であり、そして高温の金属表面との接触で分解した時に残留物を生成しないことが望ましい。それは、安定な濃厚物および安定な稀釈潤滑剤組成物の両方を生成できる性能を有しなければならない。それは、少なくとも希望される水準のエマルション安定性を提供するように選ばれる。このエマルションの安定性は、そのリン酸エステルの性質および、その組成物に混和される任意の他の構成成分の性質と量に影響される。

20

【 0016 】

非イオン界面活性剤に含まれるのは、脂肪アルコール・エトキシレート、脂肪アミン・エトキシレート、アルカノールアミン・エトキシレート、[ トゥイーン<sup>R</sup> 20 (Tween<sup>R</sup> 20)、Tween<sup>R</sup> 40、Tween<sup>R</sup> 60、Tween<sup>R</sup> 80 および Tween<sup>R</sup> 85 の商品名で入手できる物のような ] ソルビタンエステル・エトキシレート類、アルキルフェノール・エトキシレートおよび、界面活性剤の工業的応用 (Industrial Applications of Surfactants) : D.R.Karsa, ed., The Royal Society of Chemistry, London, 1987, および類似の教科書に記載されているような他の化合物である。

【 0017 】

推奨されるクラスの界面活性剤は、アルキルフェノール・エトキシレート、特に、アルキルフェノールのモル当たり少なくとも 6 モルのエチレンオキシドを含むエトキシ化アルキルフェノール類である。これらの界面活性剤は、セリング (Selling) 06-100、Selling 08-100、Selling 09-100、Selling 011-100、Selling 012-100、(トリトン<sup>R</sup>) Triton<sup>R</sup> X-100、Triton<sup>R</sup> X-114 および Triton<sup>R</sup> X-120 のような商品名で入手できる。もう一つの群の望ましい界面活性剤は、サーファクトール (Surfactol) 365 および ウィットコノール (Witconol) CO-360 という商品名で入手できる物のようなエトキシ化ひまし油である。

30

【 0018 】

極圧添加剤は、成形工程で必要な力を低減させる。これは、機械および金型での損耗を減らす。

【 0019 】

有用な有機硫黄含有極圧添加剤に含まれるのは、潤滑剤組成物中の極圧添加剤として有用なことが知られている硫黄含有化合物である。これらの添加剤は、“有機”添加剤、即ち、水系媒体中で、有意な程度のイオン性種を生成するまで解離しない化合物である。有用な硫黄含有添加剤の例に含まれるのは、硫黄化オレフィン類 ; イルガルーベ<sup>R</sup> (Irgalube<sup>R</sup>) 63 (Ciba) として販売されている物のような、ホスフィノチオ (チオ) プロピオン酸アルキルエステル類 ; イルガルーベ<sup>R</sup> TPPT (Ciba) として販売されている、トリフェニルホスホロチオネートのようなホスホロチオネート・エステル類 ; および イルガルーベ<sup>R</sup> 211 (Ciba) として販売されている物のような他のアルキル化フェニルホスホロチオネート類、である。

40

【 0020 】

50

この極圧添加剤として、ホスホロチオネートを用いる場合、結果として得られるエマルションが、推奨される程度の安定性を持つ必要があるなら、非イオン界面活性剤の選択に注意を払わなければならない。使用する量は、その濃厚物を希釈することにより生成するエマルションを不安定にするような量であってはならない。特定のエマルションの安定性が許容できる程度より小さい場合には、他の有機硫黄含有極圧添加剤を選ぶか、または異なる量の添加剤を使用することが望ましい。

【 0 0 2 1 】

グラハムの米国特許第 5 , 5 8 4 , 2 0 1 号明細書に提案されている、リグノスルホン酸カルシウム（またはナトリウム）のような“無機”添加剤、チオホスホン酸亜鉛のような亜鉛塩および、ナトリウム・ポリスルフィドのようなポリスルフィド類は、有用でない。リグノスルホン酸塩は、安定性がより小さく、且つ、潤滑剤としての有効性がより小さい可能性があるエマルションを生成する。亜鉛塩は重金属を含んでいる。ポリスルフィド類は、臭いに問題がある。

10

【 0 0 2 2 】

この金属成形用潤滑剤組成物は、カルボン酸のアミン塩、ポリアクリル酸のアミン塩、もしくは、リン酸とエトキシ化アルコールの部分中和エステルのアミン塩を含む。これらのアミン塩は、この組成物の安定性と潤滑性の両方を向上させる。

【 0 0 2 3 】

適したカルボン酸に含まれるのは、金属加工潤滑の技術分野で有用であることが知られている、少なくとも 6 個の炭素原子を含むモノ およびポリ脂肪族もしくは芳香族カルボン酸である。適したカルボン酸は、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、アジピン酸、セバシン酸およびイソフタル酸である。適したポリアクリル酸に含まれるのは、B.F.Goodrich 社で、カーボポール<sup>®</sup> (Carbopol<sup>®</sup>) およびペムリン (Pemulin) という商品名で製造されている物のような、ポリアルケニルポリエーテルで橋架けされた高分子量ポリアクリル酸である。適したエトキシ化リン酸に含まれるのは、アクトロフォス (Actrophos) SP407 という商品名で販売されている物のような、モノ およびジアルキル またはアリアル リン酸エトキシレートである。この塩を調製するのに適したアミン類に含まれるのは、例えば、アンモニアおよびアルカノールアミン類、特にトリエタノールアミンである。

20

【 0 0 2 4 】

一般に、無機化合物の添加は避けるべきである。無機のカチオンは、エマルションを不安定化する傾向があるが、驚くべきことに、チオ硫酸ナトリウムは、エマルションの安定性を破壊することなしに、高性能助剤として、そのエマルションに添加できることが見いだされた。チオ硫酸アンモニウム、アルキルチオ硫酸アンモニウム、などのような他の同等のチオ硫酸塩も用いられる。チオ硫酸ナトリウムを例外として、この濃厚物および希釈エマルションは、実質的に、無機イオンを含んでいないのが望ましい。

30

【 0 0 2 5 】

この潤滑剤組成物は、防カビ剤、抗菌剤、染料、腐蝕抑制剤など、のようなこの技術分野で常用されている一種またはそれ以上の追加の成分をさらに含むことができる。これらの成分の性質とそれらが存在する量は、その組成物の意図される用途により左右される。一般に、これらの追加の成分は、その濃厚物の 5 重量パーセント以下を構成する。これらの追加の成分は、可能な限り、その濃厚物に添加されるのが望ましい。或いはまた、それらは、その濃厚物が希釈された後で、それが使用される前に、そのエマルションに混合されることもある。

40

【 0 0 2 6 】

これらの潤滑剤組成物は、濃厚物として上手く製造されそして販売され、使用する前に水で希釈される。この濃厚物は水系および非水系のいずれかである。この濃厚物の pH はアルカリ性で、好ましくは約 8 . 0 ~ 約 9 . 0、そしてより好ましくは 8 . 5 である。必要なら、追加の有機塩基を添加して、その pH を、望ましい範囲に調節してもよい。標準的には、pH を調節するために約 3 % ~ 約 5 % の有機塩基が添加される。推奨される有機塩基は、アルカノールアミン、特にトリエタノールアミンである。無機の塩基は、この濃厚

50

物の pH を上げるために使用すべきでない。

【 0 0 2 7 】

この濃厚物は、典型的には、長期間の貯蔵に安定なエマルションである。これらエマルションは、少なくとも 20 日、好ましくは少なくとも 45 日、そしてより好ましくは、100 日以上貯蔵寿命（安定性）を示す。

【 0 0 2 8 】

この濃厚物は、典型的には、約 1 から約 50 重量%、好ましくは約 5 から約 30 重量%のリン酸エステルを含んでいる。この濃厚物中の極圧添加剤の量は、その濃厚物の約 2 から約 15 重量%であるのが好ましい。非イオン界面活性剤（一種または複数）の量は、一般に、リン酸エステルの量に比例する。リン酸エステルの重量と界面活性剤（一種または複数）の重量の比は、普通約 0.5 : 1 から 200 : 1、より普通には 1 : 1 から 10 : 1 である。この非イオン界面活性剤（一種または複数）の量は、典型的には、約 5 から約 35 重量%である。リン酸エステルとアミン塩の比は、約 0.5 : 1 から 10 : 1 である。有機酸としてポリアクリル酸が用いられる場合、典型的には、約 0.4% から約 1.5% のポリアクリル酸が添加される。約 7% まで、典型的には約 2% から約 7%、より典型的には約 5% のチオ硫酸ナトリウムが存在してもよい。

10

【 0 0 2 9 】

使用に際して、この濃厚物を希釈して希釈潤滑剤組成物が調製される。希釈は、典型的には、約 100 部の希釈された組成物に対して濃厚物約 1 部（即ち、希釈された組成物中に約 1% の濃厚物）、から、約 10 部の希釈された組成物に対して濃厚物約 1 部（即ち、希釈された組成物中に約 10% の濃厚物）までである。この希釈の程度は、その濃厚物の組成（即ち、その濃厚物中のトリアリールリン酸エステルの量、など）、その金属成形操作の性質と厳密さ、およびその潤滑剤が用いられるであろう方式、により変動する。

20

【 0 0 3 0 】

希釈潤滑剤組成物は、その濃厚物を、慣用のインペラーまたは超音波装置で提供される強い掻き混ぜの助けをかりて水中に分散することにより調製される。この組成物は、“希釈された潤滑剤組成物”として説明されているが、勿論、前調製された潤滑剤濃厚物を希釈する代りに、必要量の成分を混合することにより、直接調製することもできる。この希釈潤滑剤組成物は、典型的には、それが調製された後すぐに、比較的迅速に使用されるから、長い貯蔵寿命を持たねばならないことはない。普通、数日のエマルション安定性で十分である。

30

【 0 0 3 1 】

希釈潤滑剤組成物は、典型的には、0.01% から 5.0 重量%、好ましくは 0.5% から 1.5 重量%のトリアリールリン酸エステルを含む。他の成分は、そのトリアリールリン酸エステルの濃度に比例する。

【 0 0 3 2 】

産業上の利用性

この組成物は、特に、高温金属成形法における潤滑剤として有用である。これらの潤滑剤は、一般に、鉄金属と非鉄金属および合金、特に炭素鋼の成形に利用できる。この組成物は、液圧プレスもしくはハンマ・プレスのいずれかによる成形に有用である。

40

【 0 0 3 3 】

鍛造潤滑法における基本的工程は：（1）金型の使用表面を、希釈潤滑剤組成物と接触させる工程；（2）その金型の中で、予備加熱金属工作物を成形する工程；および（3）この成形工作物を、その金型から取外す工程、である。スプレー、塗布などの慣用の方法で、大量の希釈潤滑剤組成物によってこの金型の全面を覆うことが好ましい。この金型は、普通、少なくとも 250 に予備加熱され、そして、その工作物は、普通、少なくとも 800 に予備加熱される。これは、極端にストレスの多い環境であり、そして本発明者達は、本潤滑剤組成物は、その向上した熱安定性により、明らかに、このような条件下でも、改善された潤滑を提供することを見いだした。

【 0 0 3 4 】

50

本発明を例示するが、限定するものではない以下の実施例を参照することにより、本発明の有利な特性が認識されるであろう。

#### 【 0 0 3 5 】

##### 実施例

##### 用語

BPP	Durad 6000 [ トリ ( t-ブチルフェニル ) ホスフェート、ジ ( t-ブチルフェニル ) モノフェニルホスフェート、モノ ( t-ブチルフェニル ) ジフェニルホスフェートおよびトリフェニルホスフェート、の混合物 ] ( FMC 社 )	
Irgalube <sup>R</sup> TPPT	トリフェニル・ホスホルチオネート ( Ciba 社 )	
Surfactol 365	約40モルのエチレンオキシドを含むエトキシ化ひまし油 ( Caschem 社 )	10
CO-360	Witoconol CO-360 ; 約36モルのエチレンオキシドを含むエトキシ化ひまし油 ( Witco社 )	
Pemulin TR2	ポリアルケニルポリエーテルで橋架けされた高分子量ポリアクリル酸 ( B.F.Goodrich社 )	
SP 407	Actrophos SP 407 ; エトキシ化アリアル酸ホスフェート ( Climax L ubricants 社 )	
Triton <sup>R</sup> X-100	ノニルフェノール・エトキシレート ( Union Carbide 社 )	
Tween <sup>R</sup> 20	ポリオキシエチレンソルビタン・モノラウレート ( ICI社 )	
Tween <sup>R</sup> 80	ポリオキシエチレンソルビタン・モノオレエート ( ICI社 ) 。	20

#### 【 0 0 3 6 】

##### 実施例 1 1 6

##### 濃厚物の調製

表 1 4 に記載した組成を有する一連の組成物を調製した。濃厚物は、次の方法で調製された： ( 1 ) リン酸エステルと極圧添加剤を、弱く加熱 ( 5 0 ) し、そして掻き混ぜながら合わせ、 ( 2 ) カルボン酸、エトキシ化リン酸、またはポリアクリル酸を添加し、そして ( 3 ) 非イオン界面活性剤 ( 一種または複数 ) を添加した。この濃厚物が水性の濃厚物である場合には、水が添加された。最後にアミン塩基が添加された。これら成分を混和して、安定な濃厚物にするのを保証するために、この濃厚物を十分に掻き混ぜ、十分な時間、加熱混合した。

#### 【 0 0 3 7 】

##### 試料の評価

この濃厚物の安定性を、その濃厚物からの固相の分離を記録することにより評価した。この L T / R T ( 低温 / 室温 ) サイクルは、このエマルジョンを低温で 1 6 時間そして室温で 8 時間保存することを意味する。この L T / R T 評価は、最長 5 日間行なわれた。高温評価では、 1 0 0 m L のエマルジョンを含むメスシリンダーを 7 5 のオープンに入れ、 5 m L の溶液が分離してくるのに要する時間を測定した。

#### 【 0 0 3 8 】

鍛造性能を、市販の黒鉛ベースの潤滑剤組成物を、標準試料として用いて評価した。金属移動 ( metal movement ) 、部品の離型および金型ビルドアップが、炭素鋼の長時間の鍛造操作中のこの組成物の実用性能を基に、その鍛造の作業員により評価された。等級付けは次の通り：極良 ( v . good ) 規格内の有用な部品が製造される；良 ( good ) 規格内の有用な部品が製造される；合格 ( okay ) 規格内の有用な部品が製造される；不良 ( poor ) 有用な部品が得られない；重 頻繁な ( シフト毎に ) 作業の中断とスケール除去コスト必要；軽 或る程度の作業の中断とスケール除去コスト必要；極少 作業の中断なく、スケール除去コストも極少；無 作業の中断なく、スケール除去コスト無し。これらの表中、“ n d ” は、“ 測定しなかった ” ことを意味する。

#### 【 0 0 3 9 】

##### 比較例

実施例 1 は、市販の黒鉛 ベースの潤滑剤組成物の一例である。実施例 2 は、グラハムの

10

20

30

40

50



米国特許第 5, 584, 201 号明細書の欄 5 の 12 行目に示されている組成物である。この組成物は、2 部（重量）のアルカノールアミン（トリエタノールアミン）、1 部の殺菌剤、5 部のリグノスルホン酸カルシウム、5 部のチオ硫酸ナトリウム、5 部のブチルアンモニウム・二水素ホスフェート、7 部のデュラド (Durad) 620B リン酸エステル、1 部のセルロース・バインダー（カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩）、42 部の水、1 部の脂肪酸エトキシオキサレート（エトキシ化トール油）、1 部のグリセリド・トール油、および 30 部の脂肪酸石けん（アジピン酸と水酸化ナトリウム）を含んでいる。実施例 3 および 4 は、対照実施例であり、有機酸のアミン塩が存在しない。

【0040】

【表 1】

10

表 1				
成分	1	2	3	4
コロイド状黒鉛	100	--	--	--
対照 <sup>a</sup>	--	100	--	--
<u>金属成形用助剤</u>				
B P P	--	--	50	40
Irgalube <sup>R</sup> TPPT	--	--	--	10
<u>非イオン界面活性剤</u>				
Tween <sup>R</sup> 80	--	--	50	50
<u>濃厚物のタイプ</u>	非水系	非水系	非水系	非水系
<u>濃厚物の安定性（日）</u>				
室温（25℃）	<1	4	3	3
低温／室温（-15℃／25℃）	nd	1	2	2
高温（75℃）	nd	<1	<1	<1
<u>濃度％<sup>b</sup></u>	10	10	1	1
<u>鍛造性能</u>				
成形荷重 <sup>c</sup>	--	11.8	5.9	8.0
金属移動 <sup>d</sup>	16	15	13	nd
部品離型 <sup>e</sup>	0	1	0	0
被膜	良	合格	良	良
部品穴づまり	良	良	良	良
スケール	重	軽	極少	極少
金型ビルドアップ	若干	若干	なし	なし

20

30

<sup>a</sup>：米国特許第 5, 584, 201（上記参照）

40

<sup>b</sup>：稀釈潤滑剤組成物中の濃厚物の濃度％

<sup>c</sup>：黒鉛の場合に比べての低減率

<sup>d</sup>：部品 100 個当たりの問題部品個数

<sup>e</sup>：部品 100 個当たりの問題部品個数

【0041】

【表 2】

表 2

成分	5	6	7	8	
<u>金属成形用助剤</u>					
B P P	20	20	20	20	
Irgalube <sup>R</sup> TPPT	10	10	10	10	
<u>有機酸のアミン塩</u>					
ステアリン酸	--	10	--	--	
オレイン酸	20	--	--	--	10
アジピン酸	--	--	10	--	
セバシン酸	--	--	--	10	
SP 407	5	10	10	10	
トリエタノールアミン	20	20	20	20	
<u>非イオン界面活性剤</u>					
Tween <sup>R</sup> 20	25	--	--	--	
CO-360	--	10	10	10	
Surfactol 365	--	20	20	20	
水 (%)	0	0	0	0	20
<u>濃厚物のタイプ</u>	非水系	非水系	非水系	非水系	
<u>エマルションの安定性 (日)</u>					
室温 (25℃)	100+	100+	25	20	
低温/室温 (-15℃/25℃)	5+	5+	3	3	
高温 (75℃)	5	nd	nd	nd	
<u>濃度 %<sup>b</sup></u>	5	5	5	5	
<u>鍛造性能</u>					
成形荷重 <sup>c</sup>	8.0	8.0	nd	nd	30
部品離型 <sup>c</sup>	0	nd	nd	nd	
被膜	良	nd	nd	nd	
部品穴づまり	良	nd	nd	nd	
スケール	極少	nd	nd	nd	
金型ビルドアップ	なし	nd	nd	nd	

<sup>b</sup> : 稀釈潤滑剤組成物中の濃厚物の%<sup>c</sup> : 黒鉛の場合に比べての低減率<sup>c</sup> : 部品 100 個当たりの問題部品個数

## 【 0 0 4 2 】

実施例 9 11 は、比較例であり、有機酸のアミン塩を含んでいない。実施例 12 は、本発明の水系組成物である。これら組成物の各々はチオ硫酸ナトリウムを含んでいる。

## 【 0 0 4 3 】

## 【 表 3 】

表 3

成分	9	1 0	1 1	1 2	
<u>金属成形用助剤</u>					
B P P	--	8	8	8	
Irgalube <sup>R</sup> TPPT	--	--	2	2	
チオ硫酸ナトリウム	--	5	5	5	
<u>有機酸のアミン塩</u>					
Pemulin TR2	--	--	--	0. 75	10
トリエタノールアミン	--	--	--	3. 5	
<u>非イオン界面活性剤</u>					
Triton <sup>R</sup> X100	--	5	5	7. 5	
CO-360	5	--	--	2. 5	
Surfactol 365	5	5	5	--	
水 (%)	90	77	75	70. 25	
<u>濃厚物のタイプ</u>	水系	水系	水系	水系	
<u>エマルションの安定性 (日)</u>					
室温 (2 5℃)	100+	24	24	45+	20
低温／室温 (−15℃／25℃)	5+	5+	5+	5+	
高温 (75℃)	3	<1	<1	45+	
<u>濃度 %<sup>b</sup></u>	10	10	10	10	
<u>鍛造性能</u>					
成形荷重 <sup>c</sup>	11. 8	13. 6	14. 1	14. 3	
金属移動 <sup>d</sup>	32	11	1	1	
部品離型 <sup>e</sup>	5	0	0	0	30
被膜	合格	良	良	良	
部品穴づまり	不良	良	極良	極良	
スケール	重	極少	極少	極少	
金型ビルドアップ	なし	なし	なし	なし	

<sup>b</sup> : 稀釈潤滑剤組成物中の濃厚物の濃度 %

<sup>c</sup> : 黒鉛の場合に比べての低減率

<sup>d</sup> : 部品 1 0 0 個当たりの問題部品個数

<sup>e</sup> : 部品 1 0 0 個当たりの問題部品個数

40

## 【 0 0 4 4 】

実施例 1 3 1 6 は本発明の組成物である。これら実施例の各々はチオ硫酸ナトリウムを含んでいる。

## 【 0 0 4 5 】

## 【 表 4 】

表 4

成分	1 3	1 4	1 5	1 6
<u>金属成形用助剤</u>				
B P P	8	8	8	8
Irgalube <sup>R</sup> TPPT	2	2	2	2
チオ硫酸ナトリウム	5	5	5	5
<u>有機酸</u>				
Pemulin TR2	0.5	0.25	0.25	0.75
トリエタノールアミン	3.5	3.5	3.5	3.5
<u>非イオン界面活性剤</u>				
Triton <sup>R</sup> X	5	2.5	7.5	2.5
CO-360	5	2.5	7.5	7.5
水 (%)	71	76.25	66.25	70.75
<u>濃厚物のタイプ</u>	水系	水系	水系	水系
<u>濃厚物の安定性 (日)</u>				
室温 (25℃)	45+	26	(f)	13
低温/室温 (-15℃/25℃)	5+	3	(f)	2
高温 (75℃)	2	2	(f)	1

f : エマルションが生成しなかった。

## 【 0 0 4 6 】

実施例 1 7

数種の稀釈潤滑剤組成物について、トン数（成形に要する力）標準偏差を測定した。これら実施例のいずれも、アミン塩を含んないが、実施例 4 と 1 0 は、有機硫黄含有極圧添加剤を添加した場合の改善を示している。実施例 1 1 は、チオ硫酸ナトリウムを添加した

## 【 0 0 4 7 】

## 【表 5】

表 5

実施例	トン数 - 標準偏差		部品 - 標準偏差	
	(トン)	(メートル・トン)	(インチ)	(c m)
1	9 5	9 5	0.008	0.020
2	5 1	5 1	0.003	0.008
4	4 2	4 2	0.002	0.005
1 0	3 7	3 7	0.002	0.005
1 1	3 3	3 3	0.001	0.003

## 【 0 0 4 8 】

図 1 に、実施例 1（黒鉛）および実施例 1 1 の潤滑剤組成物でのトン数変動ヒストグラムを示している。実施例 1 1 の潤滑剤組成物は、遥かにより小さいトン数変動と遥かにより小さい平均トン数を示す。部品寸法の変動はトン数変動の関数であるから、実施例 1 1 の潤滑剤組成物により、部品寸法の変動が、遥かに小さくなる。

## 【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

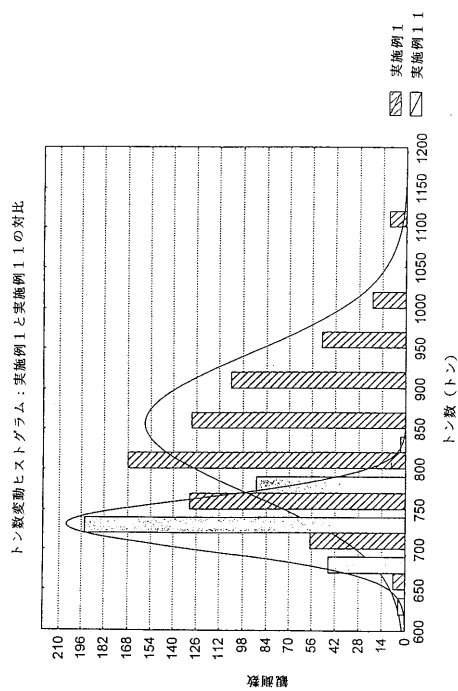
50

本発明を説明したが、さて、本発明者達は、以下の項目およびそれらと同等の項目について権利を請求する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、二つの異なる金属成形潤滑剤組成物について、トン数（成形に要する力）の変動を示している。

【図 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 1 0 M	135/02	(2006.01)	C 1 0 M	135/02
C 1 0 M	137/04	(2006.01)	C 1 0 M	137/04
C 1 0 M	137/08	(2006.01)	C 1 0 M	137/08
C 1 0 M	137/10	(2006.01)	C 1 0 M	137/10
C 1 0 M	145/14	(2006.01)	C 1 0 M	145/14
C 1 0 N	30/00	(2006.01)	C 1 0 N	30:00 A
C 1 0 N	30/06	(2006.01)	C 1 0 N	30:06
C 1 0 N	40/24	(2006.01)	C 1 0 N	40:24

(31)優先権主張番号 09/196,720

(32)優先日 平成10年11月20日(1998.11.20)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100089705

弁理士 社本 一夫

(74)代理人 100071124

弁理士 今井 庄亮

(74)代理人 100076691

弁理士 増井 忠式

(74)代理人 100075236

弁理士 栗田 忠彦

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 ブラセック, ダグラス

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19067, ヤードリー, ポーナル・ドライブ 1508

(72)発明者 ラオ, アーヴィンド・エム

アメリカ合衆国ニュージャージー州08852, モンマウス・ジャンクション, ノース・アンバー  
ランド・ウェイ 1209

審査官 坂井 哲也

(56)参考文献 特開昭61-141793(JP, A)

特開平03-131690(JP, A)

特開平04-202297(JP, A)

特開昭64-047441(JP, A)

特開昭60-130692(JP, A)

特開平02-269197(JP, A)

特開平07-258680(JP, A)

特開平01-207397(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 101/00-177/00

C10N 40/20-40/24