

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5230605号
(P5230605)

(45) 発行日 平成25年7月10日(2013.7.10)

(24) 登録日 平成25年3月29日(2013.3.29)

(51) Int.Cl. F I
C 1 O M 161/00 (2006.01) C 1 O M 161/00
 C 1 O M 145/14 (2006.01) C 1 O M 145/14
 C 1 O M 135/04 (2006.01) C 1 O M 135/04
 C 1 O M 135/36 (2006.01) C 1 O M 135/36
 C 1 O M 137/04 (2006.01) C 1 O M 137/04

請求項の数 13 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-507897 (P2009-507897)
 (86) (22) 出願日 平成19年4月19日(2007.4.19)
 (65) 公表番号 特表2009-534519 (P2009-534519A)
 (43) 公表日 平成21年9月24日(2009.9.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/066943
 (87) 国際公開番号 W02007/127660
 (87) 国際公開日 平成19年11月8日(2007.11.8)
 審査請求日 平成22年4月5日(2010.4.5)
 (31) 優先権主張番号 60/745,420
 (32) 優先日 平成18年4月24日(2006.4.24)
 (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
 (74) 代理人 100062409
 弁理士 安村 高明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 星形ポリマー潤滑組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、星形構造を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含み、

該ポリマーは、

(a) メタクリレートのアシル基が12～15個の炭素原子を有するアシルメタクリレート65重量%～95重量%と、

(b) メタクリレートのアシル基が1～9個の炭素原子を有するアシルメタクリレート5重量%～30重量%と、

(c) 窒素含有モノマー0重量%～5重量%と

を含むモノマー組成物から誘導されるポリメタクリレートであり、

該ポリマーは、RAFT重合法から得られる、

潤滑組成物。

【請求項 2】

前記ポリマーが、8,000～150,000の重量平均分子量を有する、請求項1に記載の潤滑組成物。

10

20

【請求項 3】

前記ポリマーが、15,000～75,000の重量平均分子量を有する、請求項1に記載の潤滑組成物。

【請求項 4】

前記ポリマーが、25,000～70,000の重量平均分子量を有する、請求項1に記載の潤滑組成物。

【請求項 5】

線状ポリマー鎖の成分をさらに含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 6】

前記ポリマーが、ランダム、テーパード、ジブロック、トリブロック、またはマルチブロックの構造を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 7】

前記リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルが、摩耗防止剤または極圧添加剤である、請求項1～6のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 8】

前記リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルが無灰である、請求項1～7のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 9】

リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の前記極圧添加剤が、ホウ素含有化合物、硫黄含有化合物、またはそれらの混合物を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 10】

リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の前記極圧添加剤が、硫化オレフィン、ジメルカプトチアジアゾール、またはそれらの混合物を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 11】

前記ジメルカプトチアジアゾールが、2,5-ジメルカプト-1,3-4-チアジアゾール、ヒドロカルビル置換2,5-ジメルカプト-1,3-4-チアジアゾール、またはそれらのオリゴマーを含む、請求項10に記載の潤滑組成物。

【請求項 12】

前記ホウ素化合物が、ポレートエステル、ポレートアルコール、ホウ酸化分散剤またはそれらの混合物を含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の潤滑組成物。

【請求項 13】

ギヤ、ギヤボックスまたはマニュアル変速機である機械装置に、
(a) 50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、星形構造を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含み、

該ポリマーは、

(a) メタクリレートのアシル基が12～15個の炭素原子を有するアシルメタクリレート65重量%～95重量%と、

(b) メタクリレートのアシル基が1～9個の炭素原子を有するアシルメタクリレート5重量%～30重量%と、

(c) 窒素含有モノマー0重量%～5重量%と

を含むモノマー組成物から誘導されるポリメタクリレートであり、

該ポリマーは、RAFT重合法から得られる、潤滑組成物を供給することを含む、機械装置の潤滑方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、星形ポリマーなどのポリマー、リン含有化合物および極圧添加剤を含有する潤滑組成物に関する。本発明は、潤滑組成物を使用する、機械装置の潤滑方法も提供する。

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

潤滑組成物中に星形ポリマーを使用することは、知られている。潤滑組成物において知られる星形ポリマーは、以下の従来技術に要約されている。

【0003】

特許文献1は、RAFT(可逆的付加開裂連鎖移動)またはATRP(原子移動ラジカル重合)重合法から調製されるブロックコポリマーを含有する潤滑組成物を開示している。このポリマーは、摩擦特性を有する。このブロックコポリマーは、ジブロック、トリブロック、マルチブロック、櫛状および/または星形の構造を有し得る。しかし、星形コポリマーを調製するのに適する方法について示されている指針はない。グリース、モーター油、ギヤボックス油、タービン油、油圧油、ポンプ油、伝熱油、絶縁油、切削油およびシリンダー油に適するポリマーも開示されている。

【0004】

特許文献2は、(i)多価(メタ)アクリルモノマー、そのオリゴマーもしくはポリマーまたは多価ジビニル非アクリルモノマー、そのオリゴマーもしくはポリマーを含むコア部分、および(ii)重合アルキル(メタ)アクリレートエステル少なくとも2つのアームから誘導される星形ポリマーを開示している。これらのポリマーは、RAFT、ATRPまたは窒素酸化物媒介技法によって調製できる。

【0005】

特許文献3は、アクリルモノマーまたはメタクリルモノマーから調製される星形分枝ポリマーを開示している。これらのポリマーは、ポリオールのアクリレートエステルまたはメタクリレートエステルから誘導されるコアまたは核を有する。更に、これらのポリマーは、潤滑油組成物用にこれらのポリマーを有用にする分子量および他の物理特性も有する。開示されている星形分枝ポリマーは、アニオン重合技法によって調製される。

【0006】

特許文献4の星形ポリマーは、C16~C30のアルキル(メタ)アクリレートを5~10重量パーセント、ブチルメタクリレートを5~15重量パーセント必要とする。C16~C30のアルキル(メタ)アクリレートモノマーが5重量パーセント以上で存在する粘度指数向上剤により低温粘度性能が低下したが、その理由は、そのポリマーがろう質を有するからである。

【0007】

特許文献5は、ギヤ油、重合性共役ジオレフィンモノマー単位を水素化前に含み、約3000~約15,000の範囲内の数平均分子量を有する少なくとも4つのアームを含む水素化星形ポリマーを含む粘度指数向上剤から本質的になる、改良されたせん断安定度指数を有するギヤ油組成物を開示している。

【0008】

上記の従来技術の参考文献には、ギヤ、またはマニュアル変速機などの機械装置に適する潤滑性能を維持しながら、許容可能な粘度指数(VI)、オイルブレンド増粘能力、改良された燃費(企業平均燃費(CAFE))、せん断安定度、良好な低温粘度性能、および低い粘度調整剤処理レベルを同時に達成する、完全配合された潤滑組成物を開示しているものはない。

【0009】

10

20

30

40

50

従来技術の観点から、機械装置に適する潤滑性能を維持しながら、許容可能な粘度指数（VI）、オイルブレンド増粘能力、せん断安定度、良好な低温粘度性能、および低い粘度調整剤処理レベルを与え得るポリマーを含有する潤滑組成物を有することは有利であろう。

【特許文献1】国際公開第04/087850号パンフレット

【特許文献2】米国特許出願公開第05/038146号明細書

【特許文献3】国際公開第96/23012号パンフレット

【特許文献4】欧州特許第979834号明細書

【特許文献5】米国特許第5070131号明細書

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、機械装置に適する潤滑性能を維持しながら、許容可能な粘度指数（VI）、オイルブレンド増粘能力、せん断安定度、良好な低温粘度性能、および低い粘度調整剤処理レベルを与え得る潤滑組成物を提供する。

【0011】

従来技術の参考文献、特にWO96/23012およびUS5070131は、ポリマーを調製するためにアニオン重合技法を採用している。アニオン重合技法は、実質的に水、酸、酸素が含まれず、乾式であり、清浄であり、非汚染容器を有するべき系を必要とする複雑なプロセスを伴うと考えられる。特定の一実施形態では、酸素が含まれず、乾式であり、清浄である非汚染容器を必要とする複雑なプロセスを使用して調製されるポリマーを必要としない潤滑組成物を有することが有利であろう。一実施形態では、潤滑組成物は、アニオン重合技法による調製を必要としないポリマーを含有する。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

（発明の要旨）

一実施形態では、本発明は、

（a）50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、約2000～約200,000の重量平均分子量を有し、約0～約25のせん断安定度指数を有するポリマーと、

（b）リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

30

（c）リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

（d）潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物を提供する。

【0013】

一実施形態では、本発明は、

（a）50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、約2000～約200,000の重量平均分子量を有し、約0～約25のせん断安定度指数を有するポリマー約0.1～約50重量%と、

（b）リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル約0.01重量%～約20重量%と、

40

（c）リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤約0.01重量%～約20重量%と、

（d）潤滑粘性油約10重量%～約99.88重量%と

を含む潤滑組成物を提供する。

【0014】

一実施形態では、本発明は、

（a）50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、放射状形構造または星形構造を有するポリマーと、

（b）リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

（c）リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

50

(d) 潤滑粘性油と
を含む潤滑組成物を提供する。

【0015】

一実施形態では、本発明は、

(a) 50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、約2000～約200,000の重量平均分子量を有し、放射状形構造または星形構造を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物を提供する。

10

【0016】

一実施形態では、本発明は、少なくとも1つの内燃エンジン、油圧系統、ギヤ、ギヤボックス、自動変速機またはマニュアル変速機を含む機械装置に、

(a) 50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、約2000～約200,000の重量平均分子量を有し、約0～約25のせん断安定度指数を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物を供給することを含む、機械装置の潤滑方法を提供する。

20

【0017】

一実施形態では、本発明は、少なくとも1つの内燃エンジン、油圧系統、ギヤ、ギヤボックス自動変速機またはマニュアル変速機を含む機械装置に、

(a) 50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、放射状形構造または星形構造を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物を供給することを含む、機械装置の潤滑方法を提供する。

【0018】

一実施形態では、本発明は、少なくとも1つの内燃エンジン、油圧系統、ギヤ、ギヤボックス自動変速機またはマニュアル変速機を含む機械装置に、

(a) 50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、約2000～約200,000の重量平均分子量を有し、放射状形構造または星形構造を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物を供給することを含む、機械装置の潤滑方法を提供する。

30

【0019】

一実施形態では、本発明は、ギヤ、ギヤボックスまたはマニュアル変速機である機械装置に、

(a) 50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、約2000～約200,000の重量平均分子量を有し、約0～約25のせん断安定度指数を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物を供給することを含む、機械装置の潤滑方法を提供する。

40

【0020】

一実施形態では、本発明は、ギヤ、ギヤボックスまたはマニュアル変速機である機械装置に、

(a) 50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、放射状形構造または星形構

50

造を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物を供給することを、機械装置の潤滑方法を提供する。

【0021】

一実施形態では、本発明は、ギヤ、ギヤボックスまたはマニュアル変速機である機械装置に、

(a) 50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、約2000～約200,000の重量平均分子量を有し、放射状形構造または星形構造を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物を供給することを、機械装置の潤滑方法を提供する。

本発明は、例えば以下の項目を提供する。

(項目1)

(a) 50重量%超以上の非ジエンモノマーから誘導され、約2000～約200,000の重量平均分子量を有し、約0～約25のせん断安定度指数を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物。

(項目2)

前記ポリマーが、50重量%超、または約55重量%以上、または約95重量%以上の非ジエンモノマーから誘導される、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目3)

前記ポリマーが、約8,000～約150,000、または約15,000～約75,000、または約25,000～約70,000の重量平均分子量を有する、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目4)

前記ポリマーが、約0～約20、または約0～約10、または約0～約5のせん断安定度指数を有する、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目5)

前記ポリマーがコポリマーである、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目6)

前記ポリマーが、分枝、櫛状、放射状形または星形の構造を有する、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目7)

前記ポリマーが放射状形構造または星形構造を有する、項目6に記載の潤滑組成物。

(項目8)

線状ポリマー鎖の成分をさらに含む、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目9)

前記ポリマーが、ランダム、テーパード、ジブロック、トリブロック、またはマルチブロックの構造を有する、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目10)

前記ポリマーが、RAFT、ATRP、窒素酸化物媒介、またはアニオン重合法から得られる、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目11)

前記ポリマーが、RAFT、ATRP、またはアニオン重合法から得られる、項目10に記載の潤滑組成物。

10

20

30

40

50

(項目12)

前記ポリマーが、RAFTまたはATRP重合法から得られる、項目11に記載の潤滑組成物。

(項目13)

前記ポリマーが、RAFT重合法から得られる、項目12に記載の潤滑組成物。

(項目14)

前記ポリマーが、(a)(i)ビニル芳香族モノマー、および(ii)カルボン酸モノマー(通常、無水マレイン酸、マレイン酸、(メタ)アクリル酸、無水イタコン酸もしくはイタコン酸)またはそれらの誘導体を含むモノマーから誘導されるポリマー、(b)ポリ(メタ)アクリレート、(c)官能化ポリオレフィン、(d)エチレン酢酸ビニルコポリマー、(e)フマレートコポリマー、(f)(i) - オレフィンおよび(ii)カルボン酸モノマー(通常、無水マレイン酸、マレイン酸、(メタ)アクリル酸、無水イタコン酸もしくはイタコン酸)またはそれらの誘導体から誘導されるコポリマー、あるいは(g)それらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、項目1に記載の潤滑組成物。

10

(項目15)

前記ポリマーが、ポリメタクリレート、またはその混合物である、項目14に記載の潤滑組成物。

(項目16)

前記ポリメタクリレートが、

(a)そのメタクリレートのアルキル基が約10~約20個、または約12~約15個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート約50重量%~約100重量%と、

20

(b)そのメタクリレートのアルキル基が約1~約9個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート約0重量%~約40重量%と、

(c)窒素含有モノマー約0重量%~約10重量%と

を含むモノマー組成物から誘導される、項目15に記載の潤滑組成物。

(項目17)

前記ポリマーが、潤滑組成物の約0.1~約50重量%、または約1~約25重量%、または約2~約10重量%で存在する、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目18)

前記リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルが、摩耗防止剤または極圧添加剤である、項目1に記載の潤滑組成物。

30

(項目19)

前記リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルが灰を含有する、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目20)

前記リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルが無灰である、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目21)

前記リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルが、(i)非イオン性リン化合物、(ii)リン化合物のアミン塩、(iii)リン化合物のアンモニウム塩、(iv)リン化合物の一価金属塩、または(v)(i)、(ii)、(iii)もしくは(iv)の混合物のうちの少なくとも1つを含む、項目1に記載の潤滑組成物。

40

(項目22)

前記リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルが、前記潤滑組成物の約0.01重量%~約20重量%、または約0.1重量%~約5重量%で存在する、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目23)

リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の前記極圧添加剤が、ホウ素含有化合物、硫黄含有化合物、またはそれらの混合物を含む、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目24)

50

リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の前記極圧添加剤が、硫化オレフィン、ジメルカプトチアジアゾール、またはそれらの混合物を含む、項目 1 に記載の潤滑組成物。

(項目 25)

前記ジメルカプトチアジアゾールが、2,5-ジメルカプト-1,3-4-チアジアゾール、ヒドロカルビル置換2,5-ジメルカプト-1,3-4-チアジアゾール、またはそれらのオリゴマーを含む、項目 24 に記載の潤滑組成物。

(項目 26)

前記ホウ素化合物が、ポレートエステル、ポレートアルコール、ホウ酸化分散剤またはそれらの混合物を含む、項目 1 に記載の潤滑組成物。

10

(項目 27)

リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の前記極圧添加剤が、前記潤滑組成物の約 0.01 重量% ~ 約 20 重量%、または約 0.1 重量% ~ 約 5 重量% で存在する、項目 1 に記載の潤滑組成物。

(項目 28)

(a) 50 重量% 超以上の非ジエンモノマーから誘導され、約 2000 ~ 約 200,000 の重量平均分子量を有し、約 0 ~ 約 25 のせん断安定度指数を有するポリマー約 0.1 ~ 約 50 重量% と、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル約 0.01 重量% ~ 約 20 重量% と、

20

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤約 0.01 重量% ~ 約 20 重量% と、

(d) 潤滑粘性油約 10 重量% ~ 約 99.88 重量% とを含む潤滑組成物。

(項目 29)

ギヤ、ギヤボックスまたはマニュアル変速機である機械装置に、

(a) 50 重量% 超以上の非ジエンモノマーから誘導され、約 2000 ~ 約 200,000 の重量平均分子量を有し、約 0 ~ 約 25 のせん断安定度指数を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

30

(d) 潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物を供給することを含む、機械装置の潤滑方法。

(項目 30)

(a) 50 重量% 超以上の非ジエンモノマーから誘導され、放射状形構造または星形構造を有するポリマーと、

(b) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステルと、

(c) リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル以外の極圧添加剤と、

(d) 潤滑粘性油と

を含む潤滑組成物。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0022】

(発明の詳細な説明)

本発明は、上記に開示した潤滑組成物および機械装置の潤滑方法を提供する。

【0023】

ポリマー

本明細書で使用される場合、「ポリマーは、からなるモノマーを有する(または含有する)」などの用語は、ポリマーが、言及される特定のモノマーから誘導される単位を含むことを意味する。

【0024】

異なる実施形態では、ポリマーは、50 重量% 超、または約 55 重量% 以上、または約

50

70重量%以上、または約90重量%以上、または約95重量%以上、または約100重量%の非ジエンモノマー（即ち、非ジエンモノマー単位または1つもしくは複数の非ジエンモノマーの重合から誘導される単位）を含有し得る。ジエンモノマーの例には、1,3-ブタジエンまたはイソプレンが挙げられる。非ジエンモノマーまたはモノビニルモノマーの例には、スチレン、メタクリレート、またはアクリレートが挙げられる。

【0025】

ポリマーが放射状形または星形ポリマーである場合、上記のような非ジエンモノマーの量は、ポリマーアームの組成物のみを指し、即ち、示される重量%の値は、ポリマーコア中に見つかる任意の二官能性（または高次の）モノマーを除く。

【0026】

以下に記載するように、粘度調整剤の分子量は、ポリスチレン標準試料を使用するGPC分析などの公知の方法を使用して決定されてきた。ポリマーの分子量を決定する方法は、周知である。それらの方法は、例えば(i) P. J. Flory, 「Principles of Polymer Chemistry」、Cornell University Press 91953)、第VII章、266~315頁、または(ii) 「Macromolecules, an Introduction to Polymer Science」、F. A. BoveyおよびF. H. Winslow編、Academic Press (1979年)、296~312頁に記載されている。本明細書で使用される場合、本発明のポリマーの重量平均分子量および数重量平均分子量は、希釈剤、不純物、非カップリングポリマー鎖および他の添加剤と関連するピークを除き、通常、高分子量を主とするピークである、本発明のポリマーに相当するピーク下の面積を積分することによって得られる。通常、本発明のポリマーは、放射状形構造または星形構造を有する。

【0027】

ポリマーの重量平均分子量は、約8,000~約150,000、または約10,000~約100,000または約15,000~約75,000、または約25,000~約70,000の範囲内にあり得る。

【0028】

本明細書で使用される場合、せん断安定度指数(SS I)は、20時間KRL試験(Volkswagen Tapered Bearing Roller Test)によって決定できる。この試験手順は、CEC-L-45-A-99およびDIN 51350-6-KRL/Cの双方に提示されている。

【0029】

ポリマーのSS Iは、約0~約20、または約0~約15、または約0~約10、または約0~約5の範囲内にあり得る。SS Iについての適切な範囲の例には、約1~約5が挙げられる。

【0030】

ポリマーは、ホモポリマーまたはコポリマーであり得る。一実施形態では、ポリマーはコポリマーである。このポリマーは、分枝、櫛状、放射状形または星形の構造を有し得る。一実施形態では、ポリマーは、放射状形もしくは星形ポリマー、またはそれらの混合物であり得る。このポリマーは、ランダム、テーパード(tapered)、ジブロック、トリブロックまたはマルチブロックの構造を有するポリマーであり得る。通常、このポリマーは、ランダム構造またはテーパード構造を有する。

【0031】

このポリマーは、分枝、櫛状、放射状形または星形の構造を有する場合、ポリマーアームを有する。そのような物質の場合、そのポリマーアームは、ブロックアーム構造、もしくはヘテロアーム構造、またはテーパードアーム構造を有し得る。テーパードアーム構造は、ポリマーアーム長にわたって可変組成を有する。例えば、テーパードアームは、一方の端部にある相対的に純粋な第1のモノマーと他方の端部にある相対的に純粋な第2のモノマーとからなり得る。そのアームの中央は、ほぼ、その2つのモノマーの傾斜組成であ

10

20

30

40

50

る。

【0032】

ブロックアームから誘導されるポリマーは、通常、同アーム内のブロック構造中の2つ以上のモノマーから誘導されるポリマーアームを1つまたは複数含有する。ブロックアームのより詳細な説明は、Henry HsiehおよびRoderic Quirkによる「Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications」の第13章(333~368頁)(Marcel Dekker, Inc, New York, 1996年)(以下ではHsiehらと称する)に示されている。

【0033】

ヘテロアーム、または「ミクトアーム」のポリマーアーム構造は、通常、上記引用したHsiehらに定義されているように、分子量、組成物またはその双方のいずれかが互いに異なり得る各アームを含有する。例えば、所与のポリマーのアームの部分は、1つのポリマー種および第2のポリマー種の部分を有してもよい。より複雑なヘテロアームポリマーは、3つ以上のポリマーアームの部分とカップリング剤とを組み合わせることによって形成できる。

【0034】

ポリマーが放射状形構造または星形構造を有する場合、そのポリマーアームはコア部分に化学結合され得る。このコア部分は、多価(メタ)アクリルモノマー、そのオリゴマー、ポリマー、もしくはコポリマー、または多価ジビニル非アクリルモノマー、そのオリゴマーポリマー、もしくはコポリマーであり得る。一実施形態では、多価ジビニル非アクリルモノマーは、ジビニルベンゼンである。一実施形態では、多価(メタ)アクリルモノマーは、ポリオールのアクリレートエステルもしくはメタクリレートエステルまたはポリアミンのアミドなどのポリアミンのメタクリルアミド、例えばメタクリルアミドもしくはアクリルアミドである。異なる実施形態では、多価(メタ)アクリルモノマーは、(i)アクリル酸もしくはメタクリル酸とポリオールとの縮合反応生成物または(ii)アクリル酸もしくはメタクリル酸とポリアミンとの縮合反応生成物である。

【0035】

アクリル酸またはメタクリル酸と縮合し得るポリオールは、一実施形態では2~20個の炭素原子を含有し、別の実施形態では3~15個の炭素原子を含有し、別の実施形態では4~12個の炭素原子を含有し;存在するヒドロキシル基の数は、一実施形態では2~10であり、別の実施形態では2~4であり、別の実施形態では2である。ポリオールの例には、エチレングリコール、ポリ(エチレングリコール)、1,6ヘキサンジオールなどのアルカンジオールまたはトリメチロールプロパン、Perstorp Polyolにより販売されているBoltorn(登録商標)材料などのオリゴマー化トリメチロールプロパンなどのトリオールが挙げられる。ポリアミンの例には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンおよびそれらの混合物などのポリアルキレンポリアミンが挙げられる。

【0036】

多価不飽和(メタ)アクリルモノマーの例には、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、マンニトールヘキサアクリレート、4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタクリレート、分子量200~4000のポリエチレングリコールのビス-アクリレートおよびメタクリレート、ポリカプロラクトンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコール

10

20

30

40

50

ジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパントリメタクリレート、ヘキサメチレンジオールジアクリレートもしくはヘキサメチレンジオールジメタクリレートまたはアルキレンビス-(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

【0037】

多価カップリング剤の量は、アームとして予め調製されたポリマーを、モノマー、オリゴマー、またはポリマー形態でカップリング剤を含むコア上にカップリングさせることにより星形ポリマーを与えるのに適する量であり得る。上記のように、適切な量は、いくつかの変数が関与し得るとしても、当業者によって最低限の実験で容易に決定できる。例えば、過剰量のカップリング剤を採用する場合、またはポリマーアームの形成からの過剰の未反応モノマーがこの系中に残存している場合、星形形成ではなく架橋が生じ得る。通常、ポリマーアームとカップリング剤とのモル比は、約50:1~約1.5:1(もしくは1:1)、または約30:1~約2:1、または約10:1~約3:1、または約7:1~約4:1、または約4:1~約1:1であり得る。他の実施形態では、ポリマーアームとカップリング剤とのモル比は、約50:1~約0.5:1、または約30:1~約1:1、または約7:1~約2:1であり得る。所望の比は、アーム長を考慮するように調整することもでき、より長いアームは、より短いアームよりカップリング剤を多く許容しまたは多く必要とすることがある。通常、調製される材料は、潤滑粘性油に溶ける。

10

【0038】

一実施形態では、ポリマーのポリマーアームは、放射状形もしくは星形ポリマーの形成前または非カップリング単位上で測定される場合、約2以下、または約1.7以下、または約1.5以下、例えば約1~約1.4の多分散度を有する。一実施形態では、放射状形構造または星形構造を有するポリマーを含むポリマー組成物全体は、二様式または高次様式の分布を有する多分散度を有する。この組成物全体中の二様式または高次様式の分布は、一つには、そのポリマーが調製される際に形成される、可変量の非カップリングポリマー鎖および/または非カップリング放射状形もしくは星形ポリマーあるいはスター(star-to-star)カップリングの存在が原因であると考えられる。

20

【0039】

したがって、放射状形構造または星形構造を有するポリマーを含有する組成物全体は、存在する非カップリングポリマーアーム(ポリマー鎖または線状ポリマーとも称する)も有し得る。ポリマー鎖が放射状形または星形ポリマーに変換される比率(%)は、少なくとも約10%、または少なくとも約20%、または少なくとも約40%、または少なくとも約55%、例えば少なくとも約70%、少なくとも約75%または少なくとも約80%であり得る。一実施形態では、ポリマー鎖の放射状形または星形ポリマーへの変換率は、約90%、約95%または約100%であり得る。一実施形態では、ポリマー鎖の部分は、星形ポリマーを形成せず、線状ポリマーとして残存する。一実施形態では、このポリマーは、(i)放射状形構造または星形構造を有するポリマー、および(ii)線状ポリマー鎖(非カップリングポリマーアームとも称する)の混合物である。異なる実施形態では、ポリマー組成物中の放射状形構造または星形構造の量は、ポリマーの量の約10重量%~約85重量%、または約25重量%~約70重量%であり得る。異なる実施形態では、線状ポリマー鎖は、ポリマーの量の約15重量%~約90重量%、または約30重量%~約75重量%で存在し得る。

30

40

【0040】

分枝、櫛状、放射状形または星形の構造を有するポリマーは、約2以上のアーム、または約5以上のアーム、または約7以上のアーム、または約10以上のアーム、例えば約12~約100、または約14~約50、または約16~約40のアームを有し得る。分枝、櫛状、放射状形または星形の構造を有するポリマーは、約120以下のアーム、または約80以下のアーム、または約60以下のアームを有し得る。

【0041】

ポリマーは、制御ラジカル重合技法から得ることができる/得ることが可能である。制御ラジカル重合技法の例には、RAFT、ATRPまたは窒素酸化物媒介法が挙げられる

50

。ポリマーは、アニオン重合から得ることができる／得ることが可能である。一実施形態では、ポリマーは、RAFT、ATRPまたはアニオン重合から得ることができる／得ることが可能である。一実施形態では、ポリマーは、RAFTまたはATRP重合から得ることができる／得ることが可能である。一実施形態では、ポリマーは、RAFT重合から得ることができる／得ることが可能である。

【0042】

ATRP、RAFTまたは窒素酸化物媒介技法を使用する、ポリマーの調製方法は、米国特許出願US05/038146の実施例の項の実施例1~47に開示されている。

【0043】

重合メカニズムおよび関連する化学のより詳細な説明は、John Wiley and Sons Incにより出版されているHandbook of Radical Polymerization、Krzysztof MatyjaszewskiおよびThomas P. Davis編、2002年(以下で「Matyjaszewskiら」と称する)の、窒素酸化物媒介重合(第10章、463~522頁)、ATRP(第11章、523~628頁)およびRAFT(第12章、629~690頁)に論じられている。

【0044】

このポリマーのATRP重合メカニズムの議論は、Matyjaszewskiらの524頁の反応スキーム11.1、566頁の反応スキーム11.4、571頁の反応スキーム11.7、572頁の反応スキーム11.8および575頁の反応スキーム11.9に示されている。

【0045】

ATRP重合では、ラジカルメカニズムにより移動され得る基には、ハロゲン(ハロゲン含有化合物からの)または種々のリガンドが挙げられる。移動され得る基のより詳細な総説は、US6391996、または米国特許出願US05/038146のパラグラフ61~65に記載されている。

【0046】

ATRP重合に使用し得るハロゲン含有化合物の例には、p-クロロメチルスチレン、
-ジクロロキシレン、
-ジクロロキシレン、
-ジブromoキシレン、ヘキサキス(
-プロモメチル)ベンゼン、塩化ベンジル、臭化ベンジル、1-プロモ-1-フェニルエタンおよび1-クロロ-1-フェニルエタンなどのハロゲン化ベンジル; プロピル2-プロモプロピオネート、メチル2-クロロプロピオネート、エチル2-クロロプロピオネート、メチル2-プロモプロピオネート、およびエチル2-プロモイソブチレートなどの、
位でハロゲン化されているカルボン酸誘導体; 塩化p-トルエンシルホニルなどのハロゲン化トシル; テトラクロロメタン、トリプロモメタン、塩化1-ビニルエチル、および臭化1-ビニルエチルなどのハロゲン化アルキル; ならびにジメチルリン酸などのリン酸エステルのハロゲン誘導体が挙げられる。

【0047】

ハロゲン化合物が採用される場合の一実施形態では、銅などの遷移金属も存在する。この遷移金属は、塩形態であり得る。この遷移金属は金属-リガンド結合を形成することができ、リガンドと金属との比率はリガンドの配座数および金属の配位数に依存する。リガンドは、窒素含有またはリン含有リガンドであり得る。

【0048】

適切なリガンドの例には、トリフェニルホスフィン、2,2-ビピリジン、4,4-ジ-(5-ヘプチル)-2,2-ビピリジンなどのアルキル-2,2-ビピリジン、トリス(2-アミノエチル)アミン(TREN)、N,N,N',N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、4,4-ジ-(5-ノニル)-2,2-ビピリジン、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントトラミンおよび/またはテトラメチルエチレンジアミンが挙げられる。更に適切なリガンドは、例えば国際特許出願WO97/47661に記載されている。リガンドは、単独で、または混合物として使用してもよい。

10

20

30

40

50

一実施形態では、窒素含有リガンドは銅の存在下で採用される。一実施形態では、リガンドはリンを含有し、トリフェニルホスフィン (PPh_3) は汎用されるリガンドである。トリフェニルホスフィンリガンドに適切な遷移金属には、Rh、Ru、Fe、Re、Ni またはPdが挙げられる。

【0049】

RAFT重合では、連鎖移動剤が重要である。適切な連鎖移動剤のより詳細な総説は、米国特許出願US 05 / 038146のパラグラフ66～71に見られる。適切なRAFT連鎖移動剤の例には、ベンジル1-(2-ピロリジノン)カルボジチオエート、ベンジル(1,2-ベンゼンジカルボキシミド)カルボジチオエート、2-シアノプロブ-2-イル1-ピロールカルボジチオエート、2-シアノブト-2-イル1-ピロールカルボジチオエート、ベンジル1-イミダゾールカルボジチオエート、N,N-ジメチル-S-(2-シアノプロブ-2-イル)ジチオカルバメート、N,N-ジエチル-S-ベンジルジチオカルバメート、シアノメチル1-(2-ピロリドン)カルボジチオエート、クミルジチオベンゾエート、2-ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニル-2-メチル-プロピオン酸ブチルエステル、O-フェニル-S-ベンジルキサンテート、N,N-ジエチルS-(2-エトキシ-カルボニルプロブ-2-イル)ジチオカルバメート、ジチオ安息香酸、4-クロロジチオ安息香酸、O-エチル-S-(1-フェニルエチル)キサンテート、O-エチル-S-(2-(エトキシカルボニル)プロブ-2-イル)キサンテート、O-エチル-S-(2-シアノプロブ-2-イル)キサンテート、O-エチル-S-(2-シアノプロブ-2-イル)キサンテート、O-エチル-S-シアノメチルキサンテート、O-ペンタフルオロフェニル-S-ベンジルキサンテート、3-ベンジルチオ-5,5-ジメチルシクロヘキサ-2-エン-1-チオンまたはベンジル3,3-ジ(ベンジルチオ)プロブ-2-エンジチオエート、S,S'-ビス-(, ' -二置換 - " -酢酸) -トリチオカルボネート、S,S'-ビス-(, ' -二置換 - " -酢酸) -トリチオカルボネートまたはS-アルキル-S'- (, ' -二置換 - " -酢酸) -トリチオカルボネート、ベンジルジチオベンゾエート、1-フェニルエチルジチオベンゾエート、2-フェニルプロブ-2-イルジチオベンゾエート、1-アセトキシエチルジチオベンゾエート、ヘキサキス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン、1,4-ビス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン、1,4-ビス-(2-(チオベンゾイルチオ)-プロブ-2-イル)ベンゼン、1-(4-メトキシフェニル)エチルジチオベンゾエート、ベンジルジチオアセテート、エトキシカルボニルメチルジチオアセテート、2-(エトキシカルボニル)プロブ-2-イルジチオベンゾエート、2,4,4-トリメチルペント-2-イルジチオベンゾエート、2-(4-クロロフェニル)プロブ-2-イルジチオベンゾエート、3-ピニルベンジルジチオベンゾエート、4-ピニルベンジルジチオベンゾエート、S-ベンジルジエトキシホスフィニルジチオホルメート、tert-ブチルトリチオペルベンゾエート、2-フェニルプロブ-2-イル4-クロロジチオベンゾエート、2-フェニルプロブ-2-イル1-ジチオナフタレート、4-シアノペンタン酸ジチオベンゾエート、ジベンジルテトラチオテレフタレート、ジベンジルトリチオカルボネート、カルボキシメチルジチオベンゾエートもしくはジチオベンゾエート末端基を有するポリ(エチレンオキシド)またはそれらの混合物が挙げられる。

【0050】

一実施形態では、適切なRAFT連鎖移動剤には、2-ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニル-2-メチル-プロピオン酸ブチルエステル、クミルジチオベンゾエートまたはそれらの混合物が挙げられる。

【0051】

ポリマーのRAFT重合メカニズムの議論は、Matyjaszewskiらの12.4.4項の664～665頁に示されている。

【0052】

ポリマーがアニオン重合技法から調製される場合、開始剤には、例えば、アルキルリチ

10

20

30

40

50

ウム化合物（例：メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム）、シクロアルキルリチウム化合物（例：シクロヘキシルリチウムならびにアリアルリチウム化合物（例：フェニルリチウム、1-メチルスチリルリチウム、*p*-トリルリチウム、ナフチルリチウムおよび1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウムなどのヒドロカルビルリチウム開始剤が挙げられる。また、有用な開始剤には、ナフタレンナトリウム、1,4-ジソジオ-1,1,4,4-テトラフェニルブタン、ジフェニルメチルカリウムまたはジフェニルメチルナトリウムが挙げられる。

【0053】

この重合法は、水分および酸素の不在下でも、少なくとも1つの不活性溶媒の存在下でも行うことができる。一実施形態では、アニオン重合は、アニオン触媒系に不利である任意の不純物の不在下で行われる。不活性溶媒には、炭化水素、芳香族溶媒またはエーテルが挙げられる。適切な溶媒には、イソブタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジグリム、テトラグリム、オルトテルフェニル、ピフェニル、デカリンまたはテトラリンが挙げられる。

【0054】

アニオン重合法は、約0 ~ 約78 の温度で行うことができる。

【0055】

アニオン法から誘導されるポリマーの調製方法のより詳細な説明は、国際特許出願WO 96/23012、3頁11行目~5頁8行目に論じられている。WO 96/23012の7頁25行目~10頁15行目には、アニオン重合技法によるポリマーの調製方法も記載されている。アニオン重合法の詳細な説明は、Textbook of Polymer Science、Fred W. Billmeyer Jr. 編、第3版、1984年、第4章、88~90頁に示されている。

【0056】

ポリマーは、(a)(i)ビニル芳香族モノマー、および(ii)カルボン酸モノマー（通常、無水マレイン酸、マレイン酸、(メタ)アクリル酸、無水イタコン酸もしくはイタコン酸）またはそれらの誘導体を含むモノマーから誘導されるポリマー、(b)ポリ(メタ)アクリレート、(c)官能化ポリオレフィン、(d)エチレン酢酸ビニルコポリマー、(e)フマレートコポリマー、(f)(i)-オレフィンおよび(ii)カルボン酸モノマー（通常、無水マレイン酸、マレイン酸、(メタ)アクリル酸、無水イタコン酸もしくはイタコン酸）またはそれらの誘導体から誘導されるコポリマー、あるいは(g)それらの混合物を少なくとも1つ含む得る。一実施形態では、ペンダント基を有するポリマーは、ポリメタクリレートまたはその混合物を含む。

【0057】

ポリマーは、ポリメタクリレートである場合、

(a) そのメタクリレートのアルキル基が約10~約30個、または約10~約20個、または約12~約18個、または約12~約15個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート約50重量%~約100重量%（または約65重量%~約95重量%）と、

(b) そのメタクリレートのアルキル基が約1~約9個、または約1~約4個の炭素原子（例えばメチル、ブチル、または2-エチルヘキシル）を有するアルキルメタクリレート約0重量%~約40重量%（または約5重量%~約30重量%）と、

(c) 窒素含有モノマー約0重量%~約10重量%（または約0重量%~約5重量%）と

を含むモノマー組成物から誘導され得る。

【0058】

本明細書で使用される場合、用語(メタ)アクリレートは、アクリレート単位またはメタクリレート単位を意味する。アルキル(メタ)アクリレートには、例えば、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-メチルペンチル、2-プロピルヘブチル、2-ブチルオクチル、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(

10

20

30

40

50

メタ)アクリレート、2 - tert - ブチルヘブチル(メタ)アクリレート、3 - イソプロピルヘブチル(メタ) - アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、5 - メチルウンデシル(メタ) - アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2 - メチルドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、5 - メチルトリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、2 - メチルヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、5 - イソプロピルヘプタデシル(メタ)アクリレート、4 - tert - ブチルオクタデシル(メタ)アクリレート、5 - エチルオクタデシル(メタ)アクリレート、3 - イソプロピルオクタデシル - (メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、セチルエイコシル(メタ)アクリレート、ステアリルエイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレートおよび/またはエイコシルテトラトリアコンチル(メタ)アクリレートなどの、飽和アルコールから誘導される化合物；オレイル(メタ)アクリレートなどの、不飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート；ならびに3 - ビニル - 2 - ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートまたはボルニル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。

10

【0059】

長鎖アルコール誘導基を有するアルキル(メタ)アクリレートは、例えば、(メタ)アクリル酸(直接エステル化による)またはメチルメタクリレート(エステル交換による)と長鎖脂肪アルコールとの反応によって得ることができ、その反応では、様々な鎖長のアルコール基を有する(メタ)アクリレートなどのエステルの混合物が通常得られる。これらの脂肪アルコールには、MonsantoのOxo Alcohol(登録商標)7911、Oxo Alcohol(登録商標)7900およびOxo Alcohol(登録商標)1100；ICIのAlphanol(登録商標)79；Condea(現在Sasol)のNafol(登録商標)1620、Alfol(登録商標)610およびAlfol(登録商標)810；Ethyl CorporationのEpal(登録商標)610およびEpal(登録商標)810；Shell AGのLinevol(登録商標)79、Linevol(登録商標)911およびDobanol(登録商標)25L；Condea Augusta, MilanのLial(登録商標)125；Henkel KGaA(現在Cognis)のDehydad(登録商標)およびLorol(登録商標)ならびにUgine KuhlmannのLinopol(登録商標)7~11およびAcropol(登録商標)91が挙げられる。

20

30

【0060】

一実施形態では、星形ポリマーは、窒素含有モノマーを使用してそのコアまたはポリマーアーム中で更に官能化される。窒素含有モノマーには、ビニル置換窒素複素環モノマー、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートモノマー、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドモノマー、第3級 - (メタ)アクリルアミドモノマーまたはそれらの混合物を挙げることができる。

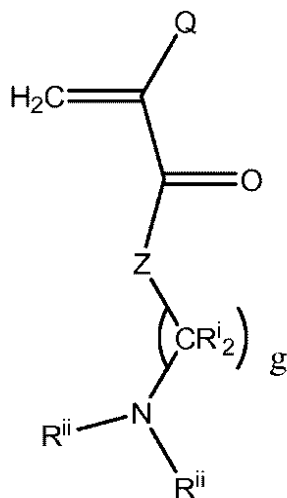
【0061】

一実施形態では、コアまたはポリマーアームは、式

40

【0062】

【化 1】



10

(式中、

Qは水素またはメチルであり、一実施形態では、Qはメチルであり、

Zは、N-H基またはO(酸素)であり、

各Rⁱは、独立に、水素または約1～約8個、もしくは約1～約4個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、

20

各Rⁱは、独立に、水素または1～2個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、一実施形態では、各Rⁱは水素であり、

gは約1～約6の整数であり、一実施形態では、gは約1～約3である)

により表すことができる(メタ)アクリルアミドまたは窒素含有(メタ)アクリレートモノマーも更に含む。

【0063】

適切な窒素含有モノマーの例には、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニル-ホルムアミドなどのN-ビニルカルボンアミド、ビニルピリジン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-n-プロピオンアミド、N-ビニル-i-プロピオンアミド、N-ビニルヒドロキシアセトアミド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリジノン、N-ビニルカプロラクタム、ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、ジメチルアミノブチルアクリルアミド、ジメチルアミン-プロピルメタクリレート(DMAPMA)、ジメチルアミン-プロピル-アクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチル-アクリルアミドまたはそれらの混合物が挙げられる。

30

【0064】

ポリマーは、約0.1～約50重量%、または約1～約25重量%、または約2～約10重量%を含めた範囲で潤滑組成物中に存在し得る。

【0065】

リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステル

リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルは、摩耗防止剤および/または極圧添加剤であり得る。一実施形態では、リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルは、混合物の形態である。

40

【0066】

リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルは、灰を含有してもよいし(即ち、金属を含有する)無灰(即ち、(他の成分と混合される前に)金属を含有しない)でもよい。

【0067】

リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルには、(i)非イオン性リン化合物、

50

(i i) リン化合物のアミン塩、(i i i) リン化合物のアンモニウム塩、(i v) 金属ジアルキルジチオホスフェートもしくは金属ジアルキルホスフェートなどのリン化合物の一価金属塩、または(v) (i)、(i i)、(i i i) もしくは(i v) の混合物が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

一実施形態では、リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルは、金属ジアルキルジチオホスフェートを含む。このジアルキルジチオホスフェートのアルキル基は、約 2 ~ 約 2 0 個の炭素原子を含有する直鎖または分枝であり得るが、但し、全炭素数は、金属ジアルキルジチオホスフェートを油溶性にするのに十分であるとする。金属ジアルキルジチオホスフェートの金属は、通常、一価または二価の金属を含む。適切な金属の例には、ナトリウム、カリウム、銅、カルシウム、マグネシウム、バリウムまたは亜鉛が挙げられる。一実施形態では、リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルは、亜鉛ジアルキルジチオホスフェートである。適切な亜鉛ジアルキルホスフェート(Z D D P、Z D PまたはZ D T Pとよく称される)の例には、亜鉛ジ - (2 - メチルプロピル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ - (アミル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ - (1 , 3 - ジメチルブチル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ - (ヘプチル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ - (オクチル)ジチオホスフェートジ - (2 - エチルヘキシル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ - (ノニル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ - (デシル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ - (ドデシル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ - (ドデシルフェニル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ - (ヘプチルフェニル)ジチオホスフェート、またはそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

一実施形態では、リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルは、金属ジアルキルジチオホスフェート以外である。

【 0 0 7 0 】

一実施形態では、リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルは、リン含有酸またはリン含有エステルのアンモニウム塩またはアミン塩を含む。

【 0 0 7 1 】

リン酸またはエステルのアミン塩には、リン酸エステルおよびそのアミン塩；ジアルキルジチオリン酸エステルおよびそのアミン塩；ホスファイトのアミン塩；ならびにリン含有カルボン酸エステル、エーテル、およびアミドのアミン塩；ならびにそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

リン酸またはエステルのアミン塩は、単独または組合せで使用してもよい。一実施形態では、リン化合物のアミン塩は、リン化合物のアミン塩、またはそれらの混合物から誘導される。

【 0 0 7 3 】

一実施形態では、リン酸またはエステルのアミン塩は、部分アミン塩 - 部分金属塩化合物またはそれらの混合物を含める。一実施形態では、リン酸またはエステルのアミン塩は、その分子中に硫黄原子も更に含む。

【 0 0 7 4 】

アミン塩としての使用に適し得るアミンには、第 1 級アミン、第 2 級アミン、第 3 級アミン、およびそれらの混合物が挙げられる。アミンには、少なくとも 1 つのヒドロカルビル基、またはある種の実施形態では 2 つもしくは 3 つのヒドロカルビル基を有するアミンが挙げられる。ヒドロカルビル基は、約 2 ~ 約 3 0 個の炭素原子、または他の実施形態では約 8 ~ 約 2 6 個、もしくは約 1 0 ~ 約 2 0 個、もしくは約 1 3 ~ 約 1 9 個の炭素原子を含有し得る。

【 0 0 7 5 】

第 1 級アミンには、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、2 - エチルヘキシルアミン、オクチルアミン、およびドデシル - アミン、ならびに n - オクチルアミン、n - デシルアミン、n - ドデシルアミン、n - テトラデシルアミン、n - ヘキサデシルアミ

ン、n - オクタデシルアミンおよびオレイルアミンのような脂肪アミンが挙げられる。他の有用な脂肪アミンには、Armeen C、Armeen O、Armeen OL、Armeen T、Armeen HT、Armeen SおよびArmeen SDなどの「Armeen (登録商標)」のアミン(Akzo Chemicals、Chicago、Illinoisより入手できる製品)などの市販の脂肪アミンが挙げられ、この場合、文字の記号表示は、ココ、オレイル、獣脂、またはステアリルの各基などの脂肪基に関する。

【0076】

適切な第2級アミンの例には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、メチルエチルアミン、エチルブチルアミンおよびエチルアミルアミンが挙げられる。第2級アミンは、ピペリジン、ピペラジンおよびモルホリンなどの環式アミンであってもよい。

10

【0077】

アミンは、第3級 - 脂肪族第1級アミンでもあってもよい。この場合の脂肪族基は、約2 ~ 約30個、または約6 ~ 約26個、または約8 ~ 約24個の炭素原子を含有するアルキル基であり得る。第3級アルキルアミンには、tert - ブチルアミン、tert - ヘキシルアミン、1 - メチル - 1 - アミノ - シクロヘキサン、tert - オクチルアミン、tert - デシルアミン、tert - ドデシルアミン、tert - テトラデシルアミン、tert - ヘキサデシルアミン、tert - オクタデシルアミン、tert - テトラコサニルアミン、およびtert - オクタコサニルアミンなどのモノアミンが挙げられる。

20

【0078】

一実施形態では、リン酸またはエステルのアミン塩は、C11 ~ C14の第3級アルキル第1級基を有するアミンまたはそれらの混合物を含める。一実施形態では、リン化合物のアミン塩は、C14 ~ C18の第3級アルキル第1級アミンを有するアミンまたはそれらの混合物を含める。一実施形態では、リン化合物のアミン塩は、C18 ~ C22の第3級アルキル第1級アミンを有するアミンまたはそれらの混合物を含める。

【0079】

アミンの混合物も、本発明に使用してもよい。一実施形態では、アミンの有用な混合物は、「Primene (登録商標) 81R」および「Primene (登録商標) JMT」である。Primene (登録商標) 81RおよびPrimene (登録商標) JMT (Rohm & Haasにより製造、販売共にされている)は、それぞれC11 ~ C14の第3級アルキル第1級アミンおよびC18 ~ C22の第3級アルキル第1級アミンの混合物である。

30

【0080】

一実施形態では、リン酸またはエステルのアミン塩は、C14 ~ C18のアルキル化リン酸とC11 ~ C14の第3級アルキル第1級アミンの混合物であるPrimene 81R^{T M} (Rohm & Haasにより製造、販売されている)との反応生成物である。

【0081】

リン酸またはエステルのアミン塩の例には、イソプロピル、メチル - アミル(4 - メチル - 2 - ペンチルもしくはその混合物)、2 - エチルヘキシル、ヘプチル、オクチルまたはノニルジチオリン酸とエチレンジアミン、モルホリン、またはPrimene 81R^{T M}との反応生成物(複数も)、およびそれらの混合物が挙げられる。

40

【0082】

一実施形態では、ジチオリン酸はエポキシドまたはグリコールと反応され得る。この反応生成物は、リン酸、無水物、または低級エステル(ここで「低級」は、エステルのアルコール誘導部分中の約1 ~ 約8個、または約1 ~ 約6個、または約1 ~ 約4個、または1 ~ 約2個の炭素原子を表す)と更に反応する。エポキシドには、脂肪族エポキシドまたはスチレンオキシドが挙げられる。有用なエポキシドの例には、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

50

ドなどが挙げられる。一実施形態では、エポキシドはプロピレンオキシドである。グリコールは、1～約12個、または約2～約6個、または約2～約3個の炭素原子を有する脂肪族グリコールであり得る。ジチオリン酸、グリコール、エポキシド、無機リン試薬およびそれらと反応させる方法は、米国特許第3197405号および第3544465号に記載されている。次いで、この生じた酸は、アミンで塩にしてもよい。適切なジチオリン酸の例は、約514グラムのヒドロキシプロピルO, O-ジ(4-メチル-2-ペンチル)ホスホロジチオエート(ジ(4-メチル-2-ペンチル)-ホスホロジチオ酸と約1.3モルのプロピレンオキシドとを約25 で反応させることにより調製される)にリン五酸化物(約64グラム)を約58 で約45分間かけて添加することによって調製される。この混合物は、約75 で約2.5時間加熱され、珪藻土と混合され、約70 で濾過される。この濾過物は、約11.8重量%のリン、約15.2重量%の硫黄を含有し、酸価87を有する(プロモフェノールブルー)。

10

【0083】

一実施形態では、リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルは、非イオン性リン化合物を含む。通常、非イオン性リン化合物は、+3または+5の酸化数を有し得る。異なる実施形態は、ホスファイトエステル、ホスフェートエステル、またはそれらの混合物を含む。非イオン性リン化合物のより詳細な説明には、US6103673のカラム9、48行目～カラム11、8行目が挙げられる。

【0084】

リン含有酸、リン含有塩またはリン含有エステルは、潤滑組成物の約0.01重量%～約20重量%、または約0.05重量%～約10重量%、または約0.1重量%～約5重量%で潤滑組成物中に存在し得る。

20

【0085】

極圧添加剤

極圧添加剤は、リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル(即ち、本発明の成分(b))以外である。

【0086】

極圧添加剤には、ホウ素含有化合物、硫黄含有化合物、またはそれらの混合物を挙げることができる。

【0087】

一実施形態では、極圧添加剤はホウ素含有化合物またはそれらの混合物を含む。

30

【0088】

一実施形態では、極圧添加剤は硫黄含有化合物またはそれらの混合物を含む。

【0089】

一実施形態では、極圧添加剤は硫黄含有化合物およびホウ素含有化合物を含む。

【0090】

極圧添加剤は、潤滑組成物の約0.01重量%～約20重量%、または約0.05重量%～約10重量%、または約0.1重量%～約8重量%で潤滑組成物中に存在し得る。

【0091】

硫黄含有化合物

一実施形態では、極圧添加剤は硫黄含有化合物である。一実施形態では、硫黄含有化合物は、硫化オレフィン、ポリスルフィド、またはそれらの混合物である。

40

【0092】

硫化オレフィンの例には、プロピレン、イソブチレン、ペンテン、ベンジルジスルフィド、ビス-(クロロベンジル)ジスルフィド、ジブチルテトラスルフィド、ジ-3級ブチルポリスルフィド、およびオレイン酸の硫化メチルエステル、硫化アルキルフェノール、硫化ジペンテン、硫化テルペン、ディールスアルダー硫化付加物、アルキルスルフェニルN,N'-ジアルキルジチオカルバメートを含めた有機スルフィドおよび/もしくは有機ポリスルフィドまたはそれらの混合物から誘導されるオレフィンが挙げられる。一実施形態では、硫化オレフィンは、プロピレン、イソブチレン、ペンテンまたはそれらの混合物か

50

ら誘導されるオレフィンを含める。

【0093】

一実施形態では、極圧添加剤硫黄含有化合物は、ジメルカプトチアジアゾール、またはそれらの混合物を含む。ジメルカプトチアジアゾールの例には、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3 - 4 - チアジアゾールもしくはヒドロカルビル置換 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3 - 4 - チアジアゾール、またはそれらのオリゴマーが挙げられる。ヒドロカルビル置換 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3 - 4 - チアジアゾールのオリゴマーは、通常、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3 - 4 - チアジアゾール単位間で硫黄 - 硫黄結合を形成することにより前記チアジアゾール単位の 2 つ以上のオリゴマーを形成することによって形成される。適切な 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3 - 4 - チアジアゾール化合物には、2, 5 - ビス (t e r t - ノニルジチオ) - 1, 3, 4 - チアジアゾールまたは 2 - t e r t - ノニルジチオ - 5 - メルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールが挙げられる。

10

【0094】

ヒドロカルビル置換 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3 - 4 - チアジアゾールのヒドロカルビル置換基上の炭素原子の数は、通常、約 1 ~ 約 30、または約 2 ~ 約 20、または約 3 ~ 約 16 を含める。

【0095】

ボレートエステルまたはボレートアルコール

一実施形態では、極圧添加剤はホウ素含有化合物を含む。このホウ素含有化合物には、ボレートエステル、ボレートアルコール、ホウ酸化分散剤またはそれらの混合物を含める。

20

【0096】

一実施形態では、ホウ素含有化合物はボレートエステルまたはボレートアルコールである。ボレートエステルまたはボレートアルコール化合物は、ボレートアルコールがエステル化されないヒドロキシル基を少なくとも 1 つ有することを除き、実質的に同じである。したがって、本明細書で使用される場合、用語「ボレートエステル」は、ボレートエステルまたはボレートアルコールのいずれかを指すために使用される。

【0097】

ボレートエステルは、ホウ素化合物とエポキシ化合物、ハロヒドリン化合物、エピハロヒドリン化合物、アルコールおよびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの化合物との反応によって調製することができる。アルコールには、二価アルコール、三価アルコールまたはより多価のアルコールが挙げられるが、但し、一実施形態の場合、ヒドロキシル基は、隣接した炭素原子上にあり、即ち近接している。以下では、「エポキシ化合物」は、「エポキシ化合物、ハロヒドリン化合物、エピハロヒドリン化合物およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの化合物」を指す場合に使用される。

30

【0098】

ボレートエステルを調製するのに適するホウ素化合物には、ホウ酸 (メタホウ酸、 HBO_2 、オルトホウ酸、 H_3BO_3 、およびテトラホウ酸、 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を含めた)、酸化ホウ素、三酸化ホウ素ならびにアルキルボレートからなる群から選択される種々の形態が挙げられる。ボレートエステルは、ハロゲン化ホウ素からも調製することができる。

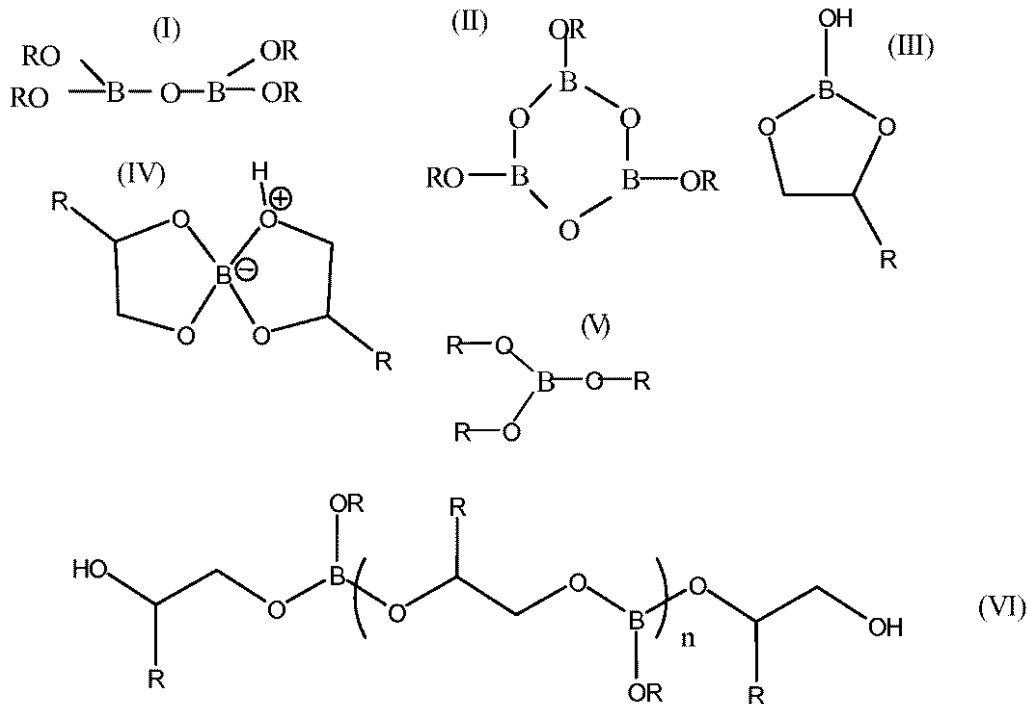
40

【0099】

一実施形態では、ボレートエステルは、ホウ素化合物とエポキシ化合物、二価アルコール、三価アルコールまたはより多価のアルコールとの反応によって形成される。ボレートエステルは、式 (I) ~ (V I)

【0100】

【化2】



10

20

(式中、各Rは水素またはヒドロカルビル基であり得るが、但し、このボレートエステルは油溶性である)

の少なくとも1つによって表すことができる。

【0101】

一実施形態では、上式ごとにR基の少なくとも2つはヒドロカルビル基である。このヒドロカルビル基は、アルキル、アリールであり、または任意の2つの隣接したR基が環内で結合されている場合シクロアルキルであり得る。Rがアルキルである場合、この基は飽和または不飽和であり得る。一実施形態では、ヒドロカルビル基は不飽和アルキルである。一実施形態では、ヒドロカルビル基は環式である。一実施形態では、ヒドロカルビル基は、アルキルおよびシクロアルキルの混合物である。

30

【0102】

全般的に、分子中の炭素原子の数に関する上限はないが、実際的な限界には、約500、または約400、または約200、または約100、または約60を挙げることができる。例えば、各R中に存在する炭素原子の数は、約1~約60、または約1~約40、または約1~約30であり得るが、但し、R基上の炭素原子の全数は、通常、約9以上から、または約10以上から、または約12以上から、または約14以上からの範囲にある。

【0103】

一実施形態では、全R基は、約1~約30個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であるが、但し、炭素原子の全数は約9以上である。

40

【0104】

一実施形態では、ホウ素含有化合物は上記式(I)によって表される。この実施形態では、式(I)により表されるボレートエステルは、3つのヒドロカルビルR基を含有し、その各々は、異なる実施形態では、約1~約8個、または約2~約7個、または約3~約6個の炭素原子を含有するが、但し、R基上の炭素原子の全数は、少なくとも約4以上、または約6以上、または約8以上であり得る。

【0105】

R基の例には、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、アミル、2-ペンテニル、4

50

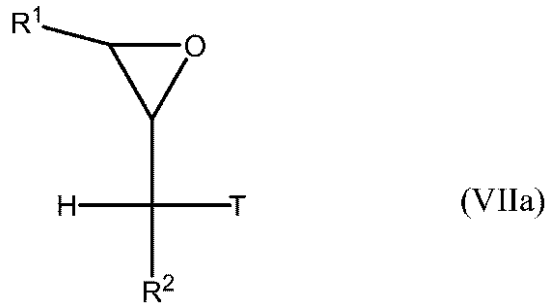
- メチル - 2 - ペンチル、2 - エチルヘキシル、ヘプチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデセニル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシルおよびエイコシルの各基が挙げられる。

【0106】

本発明のボレートエステルを調製するのに有用なエポキシ化合物は、式(VIIa)または(VIIb)

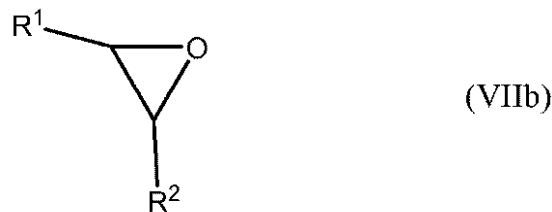
【0107】

【化3】



10

または



20

(式中、

R^1 は、独立に、Hまたは1~約4個、もしくは約1~約2個の炭素原子を含有するアルキル鎖であり、

R^2 は、約8~約30個、または約10~約26個、または約12~約22個の炭素原子を含有するアルキル鎖であり、

Tは、独立に、水素またはハロゲンである)によって表すことができる。

30

【0108】

一実施形態では、Tは、塩素、臭素、ヨウ素もしくはフッ素またはそれらの混合物などのハロゲンであり、エポキシ化合物はエピハロヒドリン化合物である。一実施形態では、Tは塩素である。一実施形態では、Tは水素である。

【0109】

一実施形態では、本発明のエポキシ化合物は、 C_{14} ~ C_{16} エポキシドまたは C_{14} ~ C_{18} エポキシドの市販の混合物を含める。一実施形態では、本発明のエポキシ化合物は精製されている。適切な精製エポキシ化合物の例には、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリデカン、1,2-エポキシブタデカン、1,2-エポキシペンタデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシヘプタデカン、1,2-エポキシオクタデカン、1,2-エポキシノナデカンおよび1,2-エポキシイコサンを挙げることができる。一実施形態では、精製エポキシ化合物は、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシペンタデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシヘプタデカン、1,2-エポキシオクタデカンを含める。一実施形態では、精製エポキシ化合物は1,2-エポキシヘキサデカンを含める。

40

【0110】

50

二価アルコール、三価アルコールまたはより多価のアルコールは、約2～約30個、または約4～約26個、または約6～約20個の炭素原子を含有し得る。このアルコール化合物には、グリセロールモノオレエートなどのグリセロール化合物を挙げることができる。

【0111】

ボレートエステルは、上記のホウ素化合物およびエポキシ化合物またはアルコールをブレンドし、所望の反応が生じるまで約80～約250、約90～約240、または約100～約230などの適切な温度でこれらを加熱することによって調製することができる。ホウ素化合物とエポキシ化合物とのモル比は、通常、約4：1～約1：4、または約1：1～約1：3、または約1：2である。この反応を行う際に、不活性液体を使用してもよい。この液体は、例えば、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およびそれらの混合物であり得る。通常、水が形成され、これは反応中に蒸留される。アルカリ性試薬を使用することによって、その反応を触媒することができる。

10

【0112】

一実施形態では、適切なボレートエステル化合物は、トリプロピルボレート、トリブチルボレート、トリペンチルボレート、トリヘキシルボレート、トリヘプチルボレート、トリオクチルボレート、トリノニルボレートおよびトリデシルボレートを含める。

【0113】

一実施形態では、ボレートエステル化合物は、トリブチルボレート、トリ-2-エチルヘキシルボレートまたはそれらの混合物を含める。

20

【0114】

ホウ酸化分散剤

別の実施形態では、ホウ素含有化合物は、N-置換長鎖アルケニルスクシンイミドから通常誘導されるホウ酸化分散剤である。一実施形態では、ホウ酸化分散剤はポリイソブレンスクシンイミドを含む。

【0115】

一実施形態では、ホウ酸化分散剤は、硫黄含有化合物またはホウ酸化エステルと組み合わせて使用される。

【0116】

一実施形態では、極圧添加剤はホウ酸化分散剤以外である。

30

【0117】

長鎖アルケニル基の数平均分子量は、約350～約5000、または約500～約3000、または約550～1500の範囲を含める。長鎖アルケニル基は、約550、または約750、または約950～1000の数平均分子量を有し得る。

【0118】

N-置換長鎖アルケニルスクシンイミドは、ホウ酸（例えば、メタホウ酸、 HBO_2 、オルトホウ酸、 H_3BO_3 、およびテトラホウ酸、 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）、酸化ホウ素、三酸化ホウ素、ならびに上記式(I)～(VI)に記載のアルキルボレートを含めた種々の作用物質を使用してホウ酸化される。一実施形態では、ホウ酸化剤は、単独または他のホウ酸化剤との組合せで使用し得るホウ酸である。

40

【0119】

ホウ酸化分散剤は、ホウ素化合物およびN-置換長鎖アルケニルスクシンイミドをブレンドし、所望の反応が生じるまで約80～約250、または約90～約230、または約100～約210などの適切な温度でこれらを加熱することによって調製することができる。ホウ素化合物とN-置換長鎖アルケニルスクシンイミドとのモル比は、約10：1～約1：4、または約4：1～約1：3、または約1：2を含めた範囲を有することができる。この反応を行う際に、不活性液体を使用してもよい。この液体には、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またはそれらの混合物を挙げることができる。

【0120】

50

潤滑粘性油

潤滑組成物は、潤滑粘性油を含む。このような油には、天然油および合成油、水添分解法、水素添加、および水素化精製から誘導される油、未精製油、精製油および再精製油、ならびにこれらの混合油が挙げられる。

【0121】

未精製油は、通常、更に精製処理せずに（またはほとんど精製処理せずに）天然源または合成源から直接得られる油である。

【0122】

精製油は、1つまたは複数の精製ステップで更に処理されることにより1つまたは複数の特性が改良されたことを除き、未精製油に類似している。精製技法は、当技術分野で知られており、溶媒抽出、二次蒸留、酸または塩基抽出、濾過、浸出などが挙げられる。

10

【0123】

再精製油は、再生油または再処理油としても知られており、精製油を得るのに使用されるのと類似の方法によって得られるが、使用済み添加剤および油分解生成物の除去を対象とする技法によって更に処理される場合が多い。

【0124】

本発明の潤滑剤を作製するのに有用な天然油には、動物油、植物油（例：ヒマシ油、ラード油）、パラフィン種、ナフテン種もしくはパラフィン-ナフテン混合種の液化石油および溶媒処理もしくは酸処理された鉱物性潤滑油などの鉱物性潤滑油ならびに石炭もしくはシェールから誘導される油またはそれらの混合物が挙げられる。

20

【0125】

合成潤滑油は有用であり、これには、重合および内部重合（interpolymerised）オレフィン（例：ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレンイソブチレンコポリマー）；ポリ（1-ヘキセン）、ポリ（1-オクテン）、ポリ（1-デセン）、およびそれらの混合物；アルキルベンゼン（例：ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジニルベンゼン、ジ-（2-エチルヘキシル）-ベンゼン）；ポリフェニル（例：ピフェニル、テルフェニル、アルキル化ポリフェニル）；アルキル化ジフェニルエーテルおよびアルキル化ジフェニルスルフィドならびにそれらの誘導体、類似体および同族体またはそれらの混合物などの炭化水素油が挙げられる。

【0126】

他の合成潤滑油には、ポリオールのエステル（Prolube（登録商標）3970などの）、ジエステル、リン含有酸の液状エステル（例：トリクレシルホスフェート、トリオクチルホスフェート、およびデカンホスホン酸のジエチルエステル）、または重合テトラヒドロフランが挙げられる。合成油は、フィッシャートロプシュ反応によって作製でき、通常、水素異性化フィッシャートロプシュ炭化水素またはワックスであり得る。一実施形態では、油は、他のGTL（gas-to-liquid）油と同様に、フィッシャートロプシュGTL合成法によって作製できる。

30

【0127】

潤滑粘性油は、米国石油協会（API）基油互換性指針（Base Oil Interchangeability Guidelines）に分類されるようにも定義できる。5つの基油群は、以下の通りである：I群（硫黄含量 > 0.03重量%、および/または < 90重量%飽和度、粘度指数 80 ~ 120）、II群（硫黄含量 0.03重量%、および 90重量%飽和度、粘度指数 80 ~ 120）、III群（硫黄含量 0.03重量%、および 90重量%飽和度、粘度指数 120）、IV群（全てのポリオレフィン（PAO））、ならびにV群（I群、II群、III群、またはIV群に含まれない他の全て）。潤滑粘性油は、APIのI群、II群、III群、IV群、V群の油またはそれらの混合油を含む。潤滑粘性油は、APIのI群、II群、III群、IV群の油またはそれらの混合油であることが多い。あるいは、潤滑粘性油は、APIのII群、III群もしくはIV群の油またはそれらの混合油であることが多い。

40

【0128】

50

存在する潤滑粘性油の量は、通常、100重量%から、ポリマー、リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル、極圧添加剤および他性能の添加剤の量の合計を引いた後に残る残分である。

【0129】

潤滑組成物は、濃縮物および/または完全配合された潤滑剤の形態としてあり得る。ポリマー、リン含有リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル、および成分(b)以外の極圧添加剤が、濃縮物の形態(追加の油と組み合わせることにより全体としてまたは部分的に最終潤滑剤を形成できる)である場合、成分(a)、(b)および(c)(即ち、ポリマー、リン含有リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル、および成分(b)以外の極圧添加剤)と潤滑粘性油および/または希釈油との比率は、重量で約1:99~約99:1、または重量で約80:20~約10:90の範囲を含める。

10

【0130】

他性能の添加剤

本発明の組成物は、少なくとも1つの他性能の添加剤も任意で含む。他性能の添加剤には、金属不活性剤、洗浄剤、分散剤、粘度指数向上剤(即ち、本発明の星形ポリマー以外の粘度調整剤)、抗酸化剤、腐食防止剤、抑泡剤、乳化破壊剤、流動点降下剤、シール膨潤剤およびそれらの混合物が挙げられる。

【0131】

オイルフリーベースで存在する他性能の添加剤化合物の全合計量は、組成物の0重量%~25重量%、または0.01重量%~20重量%、または0.1重量%~15重量%、または0.5重量%~10重量%、または1~5重量%の範囲を含めることができる。1つまたは複数の他性能の添加剤が存在してもよいが、他性能の添加剤は、互いに対して異なる量で存在するのが普通である。

20

【0132】

抗酸化剤には、モリブデンジチオカルバメートなどのモリブデン化合物、硫化オレフィン、ヒンダードフェノール、アミン化合物(アルキル化ジフェニルアミン(通常、ジ-ノニルジフェニルアミン、オクチルジフェニルアミン、ジ-オクチルジフェニルアミン)などの)が挙げられ、洗浄剤には、中性洗浄剤または過塩基性洗浄剤、即ち、フェネート、硫化フェネート、スルホネート、カルボン酸、リン酸、モノ-および/またはジ-チオリン酸、サリゲニン、アルキルサリチレート、サリキサレート(salixarate)の1種または複数種を有する、ニュートン粘性または非ニュートン粘性の、アルカリ金属、アルカリ土類金属または遷移金属の塩基性塩が挙げられ、分散剤には、N-置換長鎖アルケニルスクシンイミドおよびMannich縮合生成物ならびにそれらの後処理型が挙げられる。後処理型分散剤には、尿素、チオ尿素、ジメルカプトチアジアゾール、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、およびリン化合物との反応による後処理型分散剤が挙げられる。

30

【0133】

ベンジルジスルフィド、ビス-(クロロベンジル)ジスルフィド、ジブチルテトラスルフィド、ジ-3級ブチルポリスルフィド、ジ-tert-ブチルスルフィド、ディールスアルダー硫化付加物またはアルキルスルフェニルN'-N-ジアルキルジチオカルバメートなどの有機スルフィドおよび有機ポリスルフィドを含めたスカuffing防止剤、ならびに塩素化ワックス、亜鉛ジオクチルジチオカルバメートなどの金属チオカルバメートおよびヘブチルフェノール二酸バリウムを含めた極圧(E P)添加剤も、本発明の組成物に使用できる。

40

【0134】

更に、本発明は、成分(b)(即ち、リン含有酸、リン含有塩、またはリン含有エステル)以外の摩擦調整剤も含んでもよく、この摩擦調整剤には、脂肪アミン、ホウ酸化グリセロールエステルなどのエステル、脂肪ホスファイト、脂肪酸アミド、脂肪エポキシド、ホウ酸化脂肪エポキシド、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、脂肪酸の金属塩、または脂肪イミダゾリン、カルボン酸およびポリアルキレン-ポリ

50

アミンの縮合生成物が挙げられる。

【0135】

本発明のポリマー(a)以外の粘度調整剤には、スチレン-ブタジエンの水素化コポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、ポリイソブテン、水素化スチレン-イソブレンポリマー、水素化イソブレンポリマー、ポリメタクリレート酸エステル、ポリアクリレート酸エステル、ポリアルキルスチレン、アルケニルアリアル共役ジエンコポリマー、ポリオレフィン、ポリアルキルメタクリレートおよび無水マレイン酸-スチレンコポリマーのエステルが挙げられる。従来のポリ(メタ)アクリレートポリマーは、そのポリマーアーム用に定められるものと実質的に同じモノマーから誘導できる。しかし、従来のポリ(メタ)アクリレートは、通常、ハロゲン、-O-N=基および-S-C(=S)-基から選

10

【0136】

オクチルアミンオクタノエート、ドデセニルコハク酸またはドデセニル無水コハク酸およびオレイン酸などの脂肪酸とポリアミンとの縮合生成物を含めた腐食防止剤；ベンゾトリアゾールの誘導體(通常、トリルトリアゾール)、1,2,4-トリアゾール、ベンズイミダゾール、2-アルキルジチオベンズイミダゾールまたは2-アルキルジチオベンゾチアゾールを含めた金属不活性剤；エチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートおよび任意の酢酸ビニルのコポリマーを含めた抑泡剤；トリアルキルホスフェート、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドおよび(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)ポリマーを含めた乳化破壊剤；無水マレイン酸-スチレンのエステル、ポリメタクリレート、ポリアクリレートまたはポリアクリルアミドを含めた流動点降下剤；ならびにExxon Necton-37TM(FN 1380)およびExxon Mineral Seal Oil(FN 3200)を含めたシール膨潤剤；ならびに官能化ポリオレフィン、例えば、無水マレイン酸とアミンとの反応生成物で官能化されているエチレン-プロピレンコポリマー、アミンで官能化されているポリメタクリレート、またはアミンと反応したスチレン-無水マレイン酸コポリマーを含めた分散粘度調整剤(DVMとよく称される)などの他性能の添加剤も、本発明の組成物中に使用してもよい。

20

【0137】

(産業上の適用)

本発明の方法は、種々の機械装置の潤滑に有用である。この機械装置は、少なくとも1つの内燃エンジン(クランクケース潤滑用)、油圧系統、ギヤ、ギヤボックス、または変速機を含む。

30

【0138】

変速機には、マニュアル変速機、無段変速機(CVT)、無限変速機(IVT)、Torrifidol変速機、連続滑り式トルクコンバータクラッチ(continuously slipping torque converted clutches)(CSTCC)、自動変速機、有段自動変速機、トラクションドライブ変速機または二段クラッチ変速機(DVT)を挙げることができる。一実施形態では、変速機はマニュアル変速機である。

40

【0139】

ギヤ、ギヤボックスまたはマニュアル変速機などの機械装置に適する潤滑組成物は、約15~約150,000mPa.s、または約15~約100,000mPa.s、または約15~約50000mPa.sを含めた範囲を有する-40でのBrookfield粘度(低粘度(LV)性能を有するレオメーターを使用してASTM D2983により決定される)を有し得る。

【0140】

以下の実施例は、本発明の例示を提示する。これらの実施例は、包括的なものではなく、本発明の範囲を限定しようとするものではない。

50

【実施例】

【0141】

(調製実施例1)(Prep1)

調製実施例1(Prep1)を、約28.3L/hrで流れる窒素注入口、中速機械攪拌機、熱電対および水冷式凝縮器を備え、C₁₂₋₁₅アルキルメタクリレート約70g、2-エチルヘキシルメタクリレート約30g、TrigonoxTM-21(開始剤)約1.08g、ビス-ドデシルトリチオカーボネート(連鎖移動剤)約8.33gおよび油約48.59gを装填した容器中で調製する。この容器の内容物を、窒素ブランケット下で約20分間攪拌することにより十分な混合を確実にする。窒素フローを約14.2L/hrに下げ、この混合物が、約3時間、約90℃に加熱されるように設定する。エチレングリコールジメタクリレート約3.96gをその容器に添加し、その混合物を約90℃で更に約3時間攪拌する。次いで、生じたポリマーを周囲温度に冷却する。このポリマーは、重量平均分子量約34100g/molおよび数平均分子量約29800g/molを有する特徴がある。このポリマーは、少なくとも4つのポリマーアーム(C₁₂₋₁₅アルキルメタクリレート約70重量%、2-エチルヘキシルメタクリレート約30重量%を含有する)を有すると考えられ、星形ポリマーへの変換率は64%であり、36%は非カップリング線状ポリマー鎖である。

10

【0142】

(比較例1)(CE1)

比較例1(CE1)は、約28.3L/hrで流れる窒素注入口、中速機械攪拌機、熱電対および水冷式凝縮器を備え、C₁₂₋₁₅アルキルメタクリレート約496.6g、2-エチルヘキシルメタクリレート約218.4g、油約77.5g、TrigonoxTM21開始剤約36.4gおよびn-ドデシルメルカプタン36.4gを装填した容器中で調製される線状ポリメタクリレートである。この容器の内容物を振盪および混合することにより、十分な混合を確実にする。次いで、その容器の内容物の約3分の1を、オーバーヘッド機械攪拌機、水冷式凝縮器、熱電対、添加用漏斗および窒素注入口を備えた別の容器に移す。この容器は、約13.1gのジメチルアミノプロピルメタクリルアミドを更に含有する。この容器の内容物を、窒素ブランケット(流速約28.3L/hrの下で約30分間攪拌する。次いで、窒素流速を約14.2L/hrとしてこの容器を約110℃に加熱する。反応温度が発熱ピークに達した後、残っているモノマー混合物(第1の容器からの)の2/3の3分の2を、添加用漏斗を介して約90分間かけて添加してから、この容器を反応終了まで約110℃に冷却する。この容器に、油約4.41g中の約0.49gのTrigonoxTM21を装填する。この容器の内容物を、約1時間攪拌してから周囲温度に冷却する。生じたポリマーは、重量平均分子量8400g/molおよび数平均分子量2600g/molを有する特徴がある。

20

30

【0143】

ギヤ油潤滑組成物を、以下の表中の組成に従って調製する。潤滑組成物に約19mm²/sの粘度を与えるように、EX1およびCE2のポリマー処理率を決定する。

【0144】

【表 1】

添加剤	潤滑組成物(重量%)	
	EX1	CE2
Prep1ポリマー	40	-
CE1ポリマー	-	48.4
リン酸エステルのアミン塩	1.8	1.8
極圧添加剤*	6.2	6.2
他性能の添加剤 ⁺	2.2	2.2
基油	49.8	41.4

* この場合、極圧添加剤はホウ酸化分散剤または硫化オレフィンの少なくとも1つを含み、⁺は約0.2重量%のポリアクリレート流動点降下剤を含む。

【0145】

これらの潤滑組成物を、動粘度およびBrookfield粘度を(それぞれ、ASTM法D445を100で、D2983を-40で採用することにより)決定することによって評価する。粘度指数(VI)も、ASTM法D2270を採用することによって決定する。得られた結果は、以下の通りである。

【0146】

【表 2】

試験	EX1	CE2
せん断安定度指数	5	6
100°C動粘度	22.9	20.5
-40°C Brookfield粘度	152,000	1,000,000
粘度指数	179	162

【0147】

得られたデータから、本発明の潤滑組成物と比較例との双方はほぼ等しいせん断安定度指数を有するが、本発明の潤滑組成物は有意に低いBrookfield粘度および高い粘度指数を有することが示唆される。結果として、本発明の潤滑組成物は、ギヤまたはギヤボックスに適する潤滑性能を維持しながら、許容可能な粘度指数(VI)、オイルブレンド増粘能力、せん断安定度、良好な低温粘度性能、および低い粘度調整剤処理レベルを与えることができる。

【0148】

様々な実施形態に関して本発明を説明してきたが、その様々な修正は、本明細書を読めば当業者には明らかとなることは理解されよう。したがって、本明細書に開示される発明は、添付の特許請求の範囲内に入るような修正を包含する意図があることは理解されよう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 1 0 M 139/00	(2006.01)	C 1 0 M 139/00	A
C 1 0 N 10/02	(2006.01)	C 1 0 N 10:02	
C 1 0 N 10/04	(2006.01)	C 1 0 N 10:04	
C 1 0 N 20/04	(2006.01)	C 1 0 N 20:04	
C 1 0 N 30/02	(2006.01)	C 1 0 N 30:02	
C 1 0 N 30/08	(2006.01)	C 1 0 N 30:08	
C 1 0 N 40/02	(2006.01)	C 1 0 N 40:02	

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 ベーカー, マーク アール.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

(72)発明者 ボーム, マリナ

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

(72)発明者 ショーバー, バートン ジェイ.

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400

審査官 内藤 康彰

- (56)参考文献 特開2000-063439(JP,A)
 特表2005-502765(JP,A)
 特開2006-016453(JP,A)
 特表2006-522176(JP,A)
 特表2005-522576(JP,A)
 特開平11-286520(JP,A)
 国際公開第2006/009083(WO,A1)
 特開平11-189782(JP,A)
 特開2000-087068(JP,A)
 特開平04-211498(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0

C 1 0 N 1 0 / 0 0 - 8 0 / 0 0