

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7078604号
(P7078604)

(45)発行日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(24)登録日 令和4年5月23日(2022.5.23)

(51)国際特許分類

C 08 F	8/42 (2006.01)	F I	C 08 F	8/42
C 08 K	9/04 (2006.01)		C 08 K	9/04
C 10 M	155/02 (2006.01)		C 10 M	155/02
C 10 M	145/14 (2006.01)		C 10 M	145/14
C 10 M	125/10 (2006.01)		C 10 M	125/10

請求項の数 21 (全68頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-503690(P2019-503690)

(86)(22)出願日 平成29年7月24日(2017.7.24)

(65)公表番号 特表2019-527280(P2019-527280)

A)

(43)公表日 令和1年9月26日(2019.9.26)

(86)国際出願番号 PCT/EP2017/068671

(87)国際公開番号 WO2018/019783

(87)国際公開日 平成30年2月1日(2018.2.1)

審査請求日 令和2年7月6日(2020.7.6)

(31)優先権主張番号 16181051.0

(32)優先日 平成28年7月25日(2016.7.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 519414848

エボニック オペレーションズ ゲーエム
ベーハードイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
レーリングハウゼ シュトラーゼ 1 - 1 1

100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラ
インハルト

100182534

弁理士 パーナード 正子

100098501

弁理士 森田 拓

100116403

弁理士 前川 純一

100135633

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 潤滑添加剤として有用なポリマー無機粒子

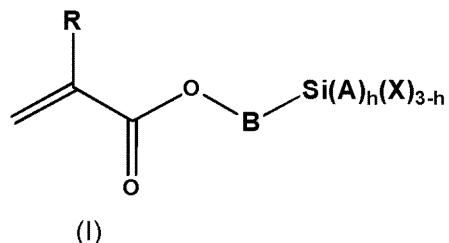
(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー無機ナノ粒子であって、前記ポリマー無機ナノ粒子は、1つまたは複数のポリマーに共有結合した1つの無機ナノ粒子を含み、前記無機ナノ粒子は前記ポリマーによって覆われてあり、前記1つまたは複数のポリマーは、モノマー組成物のモノマーに由来する単位を含み、前記モノマー組成物は、

a) モノマー a) として、式 (I)

【化 1】



[式中、

R は、 H または C H 3 であり、

0 h 2 であり、

S i (A) h (X) 3 - h は、シラン官能基であり、

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族・芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

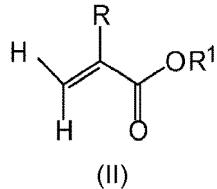
Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、Hであるか、または分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルエーテル基、または分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物を、モノマー組成物の全質量に対して0.1～50質量%と、

b)モノマー b)として、

b1)式(I I)

【化2】

10



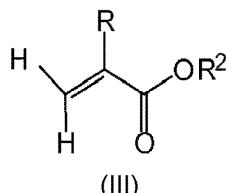
[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R1は、1～8個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して0～30質量%、

b2)式(I I I)

【化3】

20



30

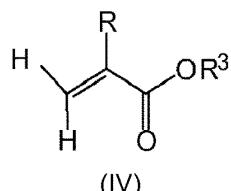
[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R2は、9～15個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して20～99.9質量%、

b3)式(I V)

【化4】

40



[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R3は、16～40個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して0～70質量%

から選択される1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートと
を含み、

50

前記モノマー組成物は、モノマー b 2)、またはモノマー b 2)と b 3)との混合物のいずれかを、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも 50 質量%含み、
モノマー a)、b 1)、b 2)および b 3)の量は、前記モノマー組成物中のモノマー a)、b 1)、b 2)および b 3)の合計が 100 質量%になるように選択されており、
前記 1 つまたは複数のポリマーは、5000 g / モル～200000 g / モルの質量平均分子量を有しており、

前記無機ナノ粒子は酸化チタンではなく、かつ

各ポリマーのモノマー (a) に由来する少なくとも 2 つの単位が前記無機ナノ粒子に共有結合している、ポリマー無機ナノ粒子。

【請求項 2】

前記式 (I) の化合物は、3-(トリエトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートまたは 3-(トリクロロシリル)プロピルメタクリレートから選択される、請求項 1 記載のポリマー無機ナノ粒子。

【請求項 3】

前記無機ナノ粒子は、金属酸化物ナノ粒子、金属酸窒化物ナノ粒子、金属酸炭化物ナノ粒子、非金属酸化物ナノ粒子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 記載のポリマー無機ナノ粒子。

【請求項 4】

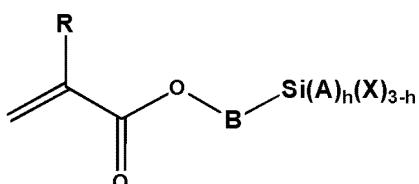
前記無機ナノ粒子は、SiO₂である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のポリマー無機ナノ粒子。

【請求項 5】

前記 1 つまたは複数のポリマーは、モノマー組成物のモノマーに由来する単位を含み、前記モノマー組成物は、

a) モノマー a)として、式 (I)

【化 5】



(I)

[式中、

R は、H または CH₃ であり、

O h 2 であり、

Si(A)_h(X)_{3-h} は、シラン官能基であり、

A は、分岐鎖または非分岐鎖の C 1 ~ C 4 アルキル基であり、

B は、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族 - 芳香族混合型の C 1 ~ C 30 炭素系基であり、

X は、H、C 1 または基 O Y から選択され、Y は、H であるか、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 1 ~ C 30 アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 2 ~ C 30 アルキルエーテル基、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 2 ~ C 30 アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である] の 1 つまたは複数の化合物を、モノマー組成物の全質量に対して 0.1 ~ 50 質量%と、

b 2) 第 1 のモノマー b)として、式 (III)

10

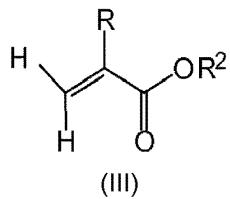
20

30

40

50

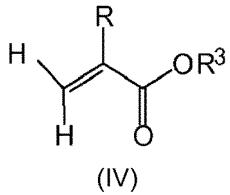
【化6】



[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R²は、9～15個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して20～99.9質量%と、
b3)第2のモノマーb)として、式(IV)

【化7】



10

20

30

40

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して0質量%～70質量%と
からなり、

前記モノマー組成物は、モノマーb2)、またはモノマーb2)とb3)との混合物のいずれかを、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも50質量%含み、
モノマーa)、b2)、およびb3)が存在する場合にはb3)の量は、前記モノマー組成物中のモノマーa)、b2)、およびb3)が存在する場合にはb3)の混合物の合計が100質量%となるように選択されている、請求項1から4までのいずれか1項記載のポリマー無機ナノ粒子。

【請求項6】

前記モノマーb)は、

b1)式(II)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して0～5質量%と、
b2)式(III)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して40～75質量%と、
b3)式(IV)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して5～50質量%と

を含む、請求項1から4までのいずれか1項記載のポリマー無機ナノ粒子。

【請求項7】

前記1つまたは複数のポリマーは、シラン含有連鎖移動剤に由来するポリマー鎖末端を含む、請求項1から6までのいずれか1項記載のポリマー無機ナノ粒子。

【請求項8】

前記1つまたは複数のポリマーは、5000～120000g/molの質量平均分子量を有する、請求項1から7までのいずれか1項記載のポリマー無機ナノ粒子。

【請求項9】

前記無機ナノ粒子と、前記無機ナノ粒子に共有結合している前記1つまたは複数のポリマーとの質量比は、1:0.02～1:1の範囲にある、請求項1から8までのいずれか1

50

項記載のポリマー無機ナノ粒子。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載のポリマー無機ナノ粒子の製造方法であって、(i) 第 1 の工程として、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の式 (I) のモノマー a) と、モノマー b) とを含むモノマー組成物を重合させることによりポリマーを製造する工程と、

(i i) 第 2 の工程として、工程 (i) の前記ポリマーを無機ナノ粒子と共に結合させる工程と

を含む、方法。

【請求項 11】

前記工程 (i i) の反応を、基油または有機溶媒中で行う、請求項 10 記載の方法。

10

【請求項 12】

前記工程 (i i) を、4000 rpm 超の高速での混合と、任意に超音波処理とにより行う、請求項 10 または 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記工程 (i) の重合を、反応性シラン含有連鎖移動剤を使用して行う、請求項 10 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

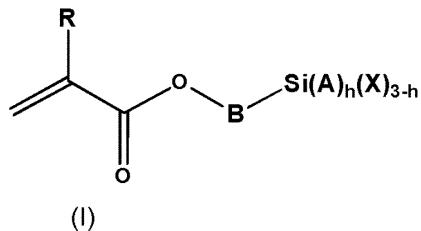
【請求項 14】

ポリマー無機ナノ粒子であって、1つまたは複数のポリマーに共有結合した1つの無機ナノ粒子を含み、前記1つまたは複数のポリマーは、モノマー組成物のモノマーに由来する単位を含み、前記モノマー組成物は、

a) モノマー a) として、式 (I)

20

【化 8】



20

[式中、

R は、H または C₁H₃ であり、

O_h 2 であり、

Si(A)_h(X)_{3-h} は、シラン官能基であり、

A は、分岐鎖または非分岐鎖の C₁ ~ C₄ アルキル基であり、

B は、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族 - 芳香族混合型の C₁ ~ C₃₀ 炭素系基であり、

X は、H、C₁ または基 O_Y から選択され、ここで、Y は、H であるか、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C₁ ~ C₃₀ アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖の C₂ ~ C₃₀ アルキルエーテル基、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C₂ ~ C₃₀ アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である] の 1 つまたは複数の化合物を、モノマー組成物の全質量に対して 0.1 ~ 50 質量 % と、

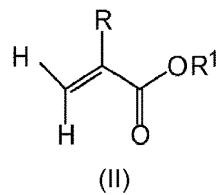
b) モノマー b) として、

b 1) 式 (II)

40

50

【化9】

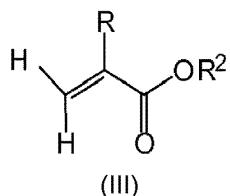


[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R¹は、1～8個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して0～30質量%、

b2)式(III)

【化10】



10

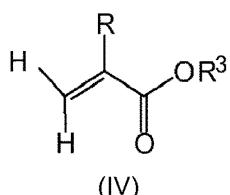
20

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R²は、9～15個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して20～99.9質量%、

b3)式(IV)

【化11】



30

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して0～70質量%

から選択される1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートと
を含み、

前記モノマー組成物は、モノマーb2)、またはモノマーb2)とb3)との混合物のいずれかを、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも50質量%含み、

モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の量は、前記モノマー組成物中のモノマーa)

)、b1)、b2)およびb3)の合計が100質量%になるように選択されており、

前記1つまたは複数のポリマーは、5000g/mol～200000g/molの質量平均分子量を有しており、かつ

各ポリマーのモノマー(a)に由来する少なくとも2つの単位が前記無機ナノ粒子に共有結合しているポリマー無機ナノ粒子を含む濃縮物であって、前記ポリマー無機ナノ粒子が基油または有機溶媒中に前記濃縮物の全質量に対して10～90質量%分散されている、濃縮物。

40

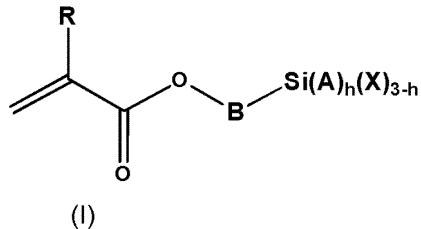
50

【請求項 15】

ポリマー無機ナノ粒子であって、1つまたは複数のポリマーに共有結合した1つの無機ナノ粒子を含み、前記無機ナノ粒子は前記ポリマーによって覆われており、前記1つまたは複数のポリマーは、モノマー組成物のモノマーに由来する単位を含み、前記モノマー組成物は、

a) モノマー a) として、式(I)

【化 1 2】



10

[式中、

R は、H または C H 3 であり、

O h 2 であり、

S i (A) h (X) 3 - h は、シラン官能基であり、

A は、分岐鎖または非分岐鎖の C 1 ~ C 4 アルキル基であり、

B は、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族 - 芳香族混合型の C 1 ~ C 3 0 炭素系基であり、

X は、H、C 1 または基 O Y から選択され、ここで、Y は、H であるか、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 1 ~ C 3 0 アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 2 ~ C 3 0 アルキルエーテル基、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 2 ~ C 3 0 アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である] の1つまたは複数の化合物を、モノマー組成物の全質量に対して 0 . 1 ~ 5 0 質量 % と、

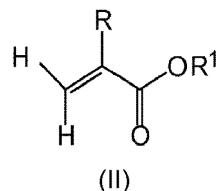
b) モノマー b) として、

b 1) 式(II)

【化 1 3】

20

30



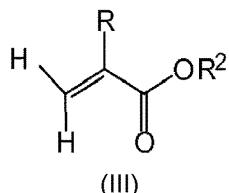
[式中、

R は、水素またはメチルであり、R 1 は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して 0 ~ 3 0 質量 % 、

b 2) 式(III)

【化 1 4】

40



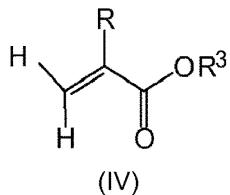
50

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R²は、9～15個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して20～99.9質量%、

b3)式(IV)

【化15】



10

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して0～70質量%

から選択される1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートと
を含み、

前記モノマー組成物は、モノマーb2)、またはモノマーb2)とb3)との混合物のい
ずれかを、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも50質量%含み、

モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の量は、前記モノマー組成物中のモノマーa)
、b1)、b2)およびb3)の合計が100質量%になるように選択されており、

前記1つまたは複数のポリマーは、5000g/モル～200000g/モルの質量平均
分子量を有しており、かつ

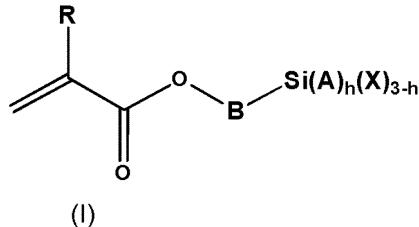
各ポリマーのモノマー(a)に由来する少なくとも2つの単位が前記無機ナノ粒子に共有
結合しているポリマー無機ナノ粒子を含む、粉末。

【請求項16】

無機ナノ粒子を1つまたは複数のポリマーに共有結合させる工程を含む、無機ナノ粒子を
潤滑油中に分散させる方法であって、1つまたは複数のポリマーに共有結合した1つの無
機ナノ粒子を含み、前記1つまたは複数のポリマーは、モノマー組成物のモノマーに由來
する単位を含み、前記モノマー組成物は、

a)モノマーa)として、式(I)

【化16】



30

40

[式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

02であり、

Si(A)_h(X)_{3-h}は、シラン官能基であり、

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族-芳香族混合型のC1～C
30炭素系基であり、

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、Hであるか、または分岐鎖も

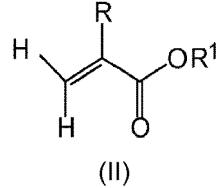
50

しくは非分岐鎖の C 1 ~ C 30 アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 2 ~ C 30 アルキルエーテル基、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 2 ~ C 30 アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である] の 1 つまたは複数の化合物を、モノマー組成物の全質量に対して 0 . 1 ~ 50 質量% と、

b) モノマー b) として、

b 1) 式 (I I)

【化 1 7】



10

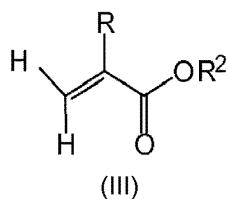
[式中、

R は、水素またはメチルであり、R 1 は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して 0 ~ 30 質量% 、

b 2) 式 (I I I)

【化 1 8】

20



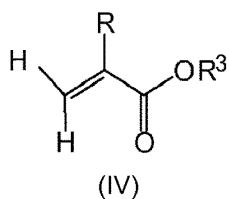
[式中、

R は、水素またはメチルであり、R 2 は、9 ~ 15 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して 20 ~ 99 . 9 質量% 、

30

b 3) 式 (I V)

【化 1 9】



40

[式中、

R は、水素またはメチルであり、R 3 は、16 ~ 40 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して 0 ~ 70 質量% 、

から選択される 1 つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートと
を含み、

前記モノマー組成物は、モノマー b 2) 、またはモノマー b 2) と b 3) との混合物のい
ずれかを、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも 50 質量% 含み、

モノマー a) 、 b 1) 、 b 2) および b 3) の量は、前記モノマー組成物中のモノマー a
) 、 b 1) 、 b 2) および b 3) の合計が 100 質量% になるように選択されており、

50

前記 1 つまたは複数のポリマーは、5000 g / モル～200000 g / モルの質量平均分子量を有しており、かつ

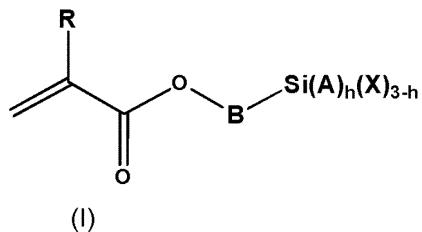
各ポリマーのモノマー (a) に由来する少なくとも 2 つの単位が前記無機ナノ粒子に共有結合しているポリマー無機ナノ粒子が得られることを含む、方法。

【請求項 17】

摩擦および/または摩耗を低減させるための、潤滑油配合物におけるポリマー無機ナノ粒子の使用であって、前記ポリマー無機ナノ粒子は、1 つまたは複数のポリマーに共有結合した 1 つの無機ナノ粒子を含み、前記 1 つまたは複数のポリマーは、モノマー組成物のモノマーに由来する単位を含み、前記モノマー組成物は、

a) モノマー a) として、式 (I)

【化 20】



[式中、

20

R は、H または CH₃ であり、

O h 2 であり、

Si (A) h (X) 3 - h は、シラン官能基であり、

A は、分岐鎖または非分岐鎖の C 1 ~ C 4 アルキル基であり、

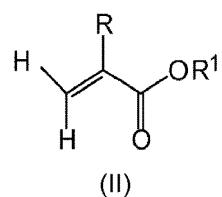
B は、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族 - 芳香族混合型の C 1 ~ C 30 炭素系基であり、

X は、H、C 1 または基 O Y から選択され、ここで、Y は、H であるか、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 1 ~ C 30 アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 2 ~ C 30 アルキルエーテル基、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 2 ~ C 30 アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である] の 1 つまたは複数の化合物を、モノマー組成物の全質量に対して 0.1 ~ 50 質量 % と、

b) モノマー b) として、

b 1) 式 (II)

【化 21】



30

[式中、

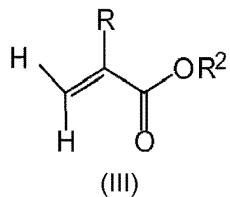
40

R は、水素またはメチルであり、R 1 は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル (メタ) アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して 0 ~ 30 質量 % 、

b 2) 式 (III)

50

【化 2 2】

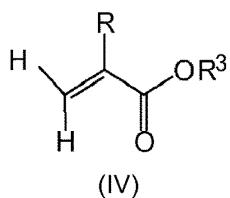


〔式中、

Rは、水素またはメチルであり、R²は、9～15個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して20～99.9質量%、

b 3) 式 (I V)

【化 2 3】



10

20

〔式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して0～70質量%

から選択される1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートと
を含み、

前記モノマー組成物は、モノマー b 2)、またはモノマー b 2)とb 3)との混合物のい
ずれかを、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも50質量%含み、

モノマー a)、b 1)、b 2)およびb 3)の量は、前記モノマー組成物中のモノマー a
)、b 1)、b 2)およびb 3)の合計が100質量%になるように選択されており、
前記1つまたは複数のポリマーは、5000g / モル～200000g / モルの質量平均
分子量を有しており、かつ

各ポリマーのモノマー(a)に由来する少なくとも2つの単位が前記無機ナノ粒子に共有
結合しているポリマー無機ナノ粒子の使用。

【請求項 1 8】

前記潤滑油配合物が、自動变速機油、無段变速機油、エンジンオイル、ギヤオイル、作動
油またはグリースである、請求項 1 7 記載の使用。

【請求項 1 9】

前記潤滑油配合物が、潤滑油配合物の全質量に対して、ポリマー無機ナノ粒子であって、
1つまたは複数のポリマーに共有結合した1つの無機ナノ粒子を含み、前記1つまたは複
数のポリマーは、モノマー組成物のモノマーに由来する単位を含み、前記モノマー組成物
は、

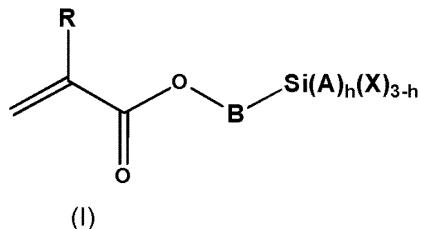
a) モノマー a) として、式 (I)

30

40

50

【化 2 4】



[式中、

10

R は、 H または C₁H₃ であり、

O h 2 であり、

Si(A)_h(X)_{3-h} は、シラン官能基であり、

A は、分岐鎖または非分岐鎖の C 1 ~ C 4 アルキル基であり、

B は、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族 - 芳香族混合型の C 1 ~ C 30 炭素系基であり、

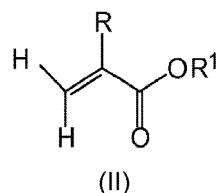
X は、H、C 1 または基 O Y から選択され、ここで、Y は、H であるか、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 1 ~ C 30 アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 2 ~ C 30 アルキルエーテル基、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C 2 ~ C 30 アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である] の 1 つまたは複数の化合物を、モノマー組成物の全質量に対して 0.1 ~ 50 質量 % と、

20

b) モノマー b) として、

b 1) 式 (I I)

【化 2 5】



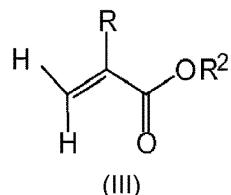
30

[式中、

R は、水素またはメチルであり、R¹ は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル (メタ) アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して 0 ~ 30 質量 % 、

b 2) 式 (I I I)

【化 2 6】



40

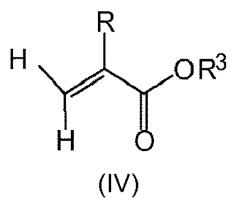
[式中、

R は、水素またはメチルであり、R² は、9 ~ 15 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル (メタ) アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して 20 ~ 99.9 質量 % 、

b 3) 式 (I V)

50

【化 2 7】



[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して0～70質量%から選択される1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートと含み、

前記モノマー組成物は、モノマーb2)、またはモノマーb2)とb3)との混合物のいずれかを、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも50質量%含み、モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の量は、前記モノマー組成物中のモノマーa)、b1)、b2)およびb3)の合計が100質量%になるように選択されており、前記1つまたは複数のポリマーは、5000g／モル～200000g／モルの質量平均分子量を有しており、かつ

各ポリマーのモノマー(a)に由来する少なくとも2つの単位が前記無機ナノ粒子に共有結合しているポリマー無機ナノ粒子を0.01～9.99質量%含む、請求項17または18に記載の使用。

【請求項20】

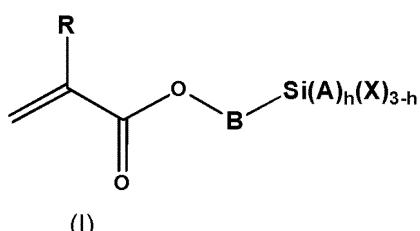
前記潤滑油配合物が、潤滑油配合物の全質量に対して、少なくとも1つの基油を50～99.99質量%含む、請求項17から19までのいずれか1項に記載の使用。

【請求項21】

潤滑剤組成物の流動点を低下させるための、ポリマー無機ナノ粒子の使用であって、前記ポリマーナノ粒子は、1つまたは複数のポリマーに共有結合した1つの無機ナノ粒子を含み、前記1つまたは複数のポリマーは、モノマー組成物のモノマーに由来する単位を含み、前記モノマー組成物は、

a) モノマーa)として、式(I)

【化 2 8】



[式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2であり、

Si(A)_h(X)_{3-h}は、シラン官能基であり、

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族・芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、Hであるか、または分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキ

10

20

30

40

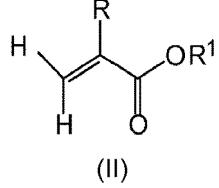
50

ル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖の C₂ ~ C₃₀ アルキルエーテル基、または分岐鎖もしくは非分岐鎖の C₂ ~ C₃₀ アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である] の 1 つまたは複数の化合物を、モノマー組成物の全質量に対して 0.1 ~ 50 質量% と、

b) モノマー b) として、

b 1) 式 (II)

【化 2 9】



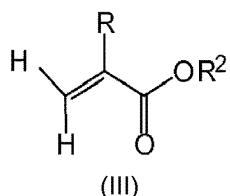
10

[式中、

R は、水素またはメチルであり、R¹ は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル (メタ) アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して 0 ~ 5 質量%、

b 2) 式 (III)

【化 3 0】



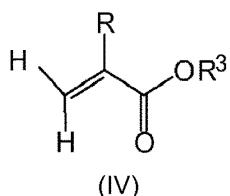
20

[式中、

R は、水素またはメチルであり、R² は、9 ~ 15 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル (メタ) アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して 40 ~ 75 質量%、

b 3) 式 (IV)

【化 3 1】



30

[式中、

R は、水素またはメチルであり、R³ は、16 ~ 40 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル (メタ) アクリレートモノマーを、モノマー組成物の全質量に対して 5 ~ 50 質量%

から選択される 1 つまたは複数のアルキル (メタ) アクリレートと
を含み、

前記モノマー組成物は、モノマー b 2) と b 3) との混合物を、モノマー組成物の全質量
に対して少なくとも 50 質量% 含み、

モノマー a)、b 1)、b 2) および b 3) の量は、前記モノマー組成物中のモノマー a
)、b 1)、b 2) および b 3) の合計が 100 質量% になるように選択されており、

前記 1 つまたは複数のポリマーは、5000 g / モル ~ 200000 g / モルの質量平均

40

50

分子量を有しており、かつ

各ポリマーのモノマー（a）に由来する少なくとも2つの単位が前記無機ナノ粒子に共有結合しているポリマー無機ナノ粒子の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の技術分野

本発明は、ポリマー無機ナノ粒子およびその製造方法に関する。また本発明は、該ポリマー無機ナノ粒子を含む粉末、濃縮物および潤滑組成物、ナノ粒子を潤滑油中に分散させる方法、ならびに流動点を低下させ、摩擦および摩耗を低減させるための、油潤滑剤配合物における該ポリマー無機粒子の使用に関する。

10

【0002】

発明の背景

本発明は、潤滑の分野に関する。潤滑剤とは、表面間の摩擦を低減させる組成物である。2つの表面の間での動きを自由にして表面の機械的摩耗を低減させることに加えて、潤滑剤によって表面の腐食を防止することもでき、かつ／または熱もしくは酸化による表面への損傷を防止することもできる。潤滑剤組成物の例としては、これらに限定されるものではないが、例えばエンジンオイル、変速機油、ギヤオイル、工業用潤滑油、グリースおよび金属加工油が挙げられる。

20

【0003】

潤滑剤は典型的には、ベース流体と、可变量の添加剤とを含有する。潤滑剤配合物における一部の添加剤は、接触間の摩擦および摩耗を低減させるのに使用され、該低減は、エネルギー効率および潤滑される装置の耐久性に重要である。

【0004】

近年、潤滑剤配合物に固体の無機ナノ粒子を使用することへの関心が高まっている。該粒子は、境界の潤滑を達成して各表面を分離した状態に保持するのに特に有用である。各研究から、ナノ粒子の添加によって摩耗および摩擦性能を劇的に向上させ得ることが示されている（Zhou et al., Tribology Letters 8, 213 - 218 (2000); Qiu et al. J. Tribol. 123 (3) 441 - 443 (2001)）。

30

【0005】

しかし、ナノ粒子の安定な分散体を生じさせることは困難である。TiO₂やSiO₂といった未処理の無機ナノ粒子の大半は本質的に親水性であるため、油や非極性環境においてほとんど分散体を形成しない。さらに、該粒子の分散性が乏しく、また該粒子の力が弱いことから、粒子同士が引き寄せ合ってアグロメレーションや粒子アグリゲートが生じてしまう。こうしたアグリゲートによって沈殿が生じることとなるが、これは配合物にとって望ましくなく、有効ではない。

【0006】

こうした沈殿を防止して分散性を向上させるために、いくつかの技術が利用されてきた。こうした技術としては、例えば油ブレンドにおける分散剤分の使用が挙げられる。分散剤分を油配合物に添加することによって、ナノ粒子の分散性を改善することができる。分散剤または界面活性剤は、粒子の表面と相互作用し得る親水性部分と、油中での分散を支援する疎水性尾部とを有し、これによってミセルが形成される。分散剤の使用に付随して生じる問題の1つに、粒子に対して分散剤を注意深く平衡化させなければならず、さもなければ分散性が機能しなくなると考えられる点が挙げられる。加工機械または部品に存在する熱、エネルギーおよびせん断力により、この平衡は容易に崩れ得る。平衡が崩れることで、粒子の沈殿およびアグロメレーションが生じることになる。さらに、分散剤分は、非極性環境に十分に適しているわけではない。典型的には、分散剤が相容し得るようにするためにには、比較的極性の高いベース流体を添加する必要がある。比較的極性の低い流体（グループIIまたはグループIVの油）が増加する傾向にある場合には、こうした油を

40

50

含有する油配合物において多くの分散剤が十分に機能しなくなる。

【 0 0 0 7 】

米国特許出願公開第 2013 / 0005619 号明細書 (U S 2013 / 0005619 A1) には、摩擦を低減させるための、潤滑剤配合物におけるナノ粒子 (SiO₂、TiO₂、アルミナおよび酸化スズ) の使用が記載されている。この研究では、粒子を適切に分散させるために、一般的な分散剤であるポリイソブテニルコハク酸イミドが使用されている。得られた修飾無機ナノ粒子 SiO₂ を、図 7 のように表すことができる。

【 0 0 0 8 】

米国特許出願公開第 2011 / 0118156 号明細書 (U S 2011 / 0118156) では、摩耗および摩擦を低減させるための、特別な幾何学的形状を有するセラミックスナノ粒子、具体的には SiO₂ が使用されている。また、該粒子の添加は、材料の荷重負荷能力に役立つことが示されている。粒子を分散させるためには、基油が極性でなければならず、例としては、水や、ダイズ油またはパーム油といった極性の天然油が挙げられる。

10

【 0 0 0 9 】

Battezら (Wear 261 (2006) 256 - 263) は、PAO 6 油配合物における ZnO 粒子が極圧 (EP) 条件でどのように摩耗を低減し得るのかを記載している。粒子を分散させ、安定化させるために、分散剤が必要とされた。ここでは、ポリヒドロキシステアリン酸を含有する非イオン性分散剤が使用された (該分散剤の商品名は、Octacare DSP-OL100 および Octacare DSP-OL300 である)。分散体が生じたが、依然として沈殿およびアグロメレーションが生じた。また、分散剤および基油のみを含有する配合物によって摩耗を大幅に改善することができ、特定の試験において安定化されたナノ粒子分散体が得られることが著者らによって示された。実際には、不安定なナノ粒子により、摩耗が増加した。

20

【 0 0 1 0 】

粒子の沈殿を防止して分散性を高めるためのもう 1 つの技術が、粒子の化学的な表面処理である。この技術により粒子に疎水性または親油性を付与することができ、これにより分散を助けることができる。この方法では粒子表面の一部のみが覆われるため、依然としてかなりの親水性が存在し、これにより依然としてアグロメレーションが生じることとなる。粒子の一部の表面基を非極性流体に適した小分子またはポリマーと反応させることによって、表面修飾が達成される。得られた修飾無機ナノ粒子を、図 7 のように表すことができる。

30

【 0 0 1 1 】

Pengら (Industrial Lubrication and Tribology , Vol. 62 , Issue 2 , 2010 , p. 111 - 120 または Tribology International , 42 , (2009) , p. 911 - 917) は、油配合物中でナノ粒子が沈殿する問題について説明している。Pengらは、粒子の表面をオレイン酸により処理している。それでも、若干の時間が経過した後に沈殿が生じる。

30

【 0 0 1 2 】

例えば Boettcherら (Polymer Bulletin 44 , 223 - 229 , 2000) および Guら (Journal of Polymer Science , Part A : Polymer Chemistry , 51 , 2013 , 3941 - 3949) は、SiO₂ およびグラフエンの表面上での制御されたラジカル重合技術を用いた界面開始重合法について記載している。文献には、界面開始重合によりポリマーを表面に付加させ得ることが示されている。先の例示とまったく同様に、まず小分子が粒子表面と反応する。ここで、結合した分子が重合技術中に反応し得る。この方法の問題の 1 つに、粒子表面上に高密度の反応性部位が存在するため、おそらく高いモノマー転化率で架橋が生じることが挙げられる。この方法のもう 1 つの欠点は、ポリマーが鎖端でしか結合し得ないことがある。さらに、ATRP のような制御された重合技術が用いられる場

40

50

合には、標準的な手段では粒子がろ過媒体を通過し得ないため、触媒のろ過を行うことが不可能である。最後に、制御された重合法は高コストであり、また粒子表面への開始剤の結合に時間がかかる。

【0013】

したがって本発明の目的は、潤滑油組成物において摩擦および摩耗挙動に好影響を及ぼすとともに、潤滑油において長期間にわたって優れた安定性を保持する、耐摩耗および耐摩擦添加剤を提供することであった。

【0014】

発明の概要

研究を通じて、本発明者らは驚くべきことに、請求項1記載のポリマー無機ナノ粒子を潤滑剤組成物に添加した場合、該ポリマー無機ナノ粒子は潤滑油に非常に良く分散されるとともに、該ポリマー無機ナノ粒子によって、摩耗および摩擦性能の向上が提供されることを見出した。

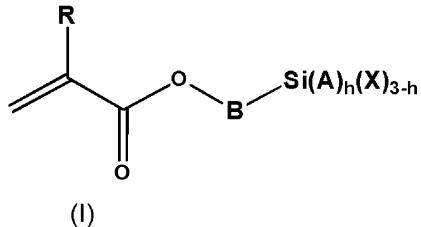
10

【0015】

本発明によるポリマー無機ナノ粒子は、1つの無機ナノ粒子が1つまたは複数のポリマーに共有結合しており、各ポリマーは、

a) 式(I)

【化1】



20

[式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2であり、

Si(A)h(X)3-hは、シラン官能基であり、

30

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族・芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、H、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルエーテル基、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物に由来する単位と、

b) 1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来する単位であって、前記アルキル基は1～40個の炭素原子を含む単位と

40

を含み、

各ポリマーの少なくとも2つの単位(a)が前記無機ナノ粒子に共有結合していることを特徴とする。

【0016】

本発明の好ましい一実施形態において、式(I)の化合物は、3-(トリエトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリクロロシリル)プロピルメタクリレート、さらにより好ましくは3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートから選択される。

【0017】

もう1つの好ましい実施形態によれば、各ポリマーは、コモノマー単位をさらに含み、好

50

ましくは 2 - (ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドまたはそれらの混合物からなる群から選択される単位をさらに含む。

【0018】

特に好ましい無機ナノ粒子は、金属酸化物ナノ粒子、金属酸窒化物ナノ粒子、金属酸炭化物ナノ粒子、非金属酸化物ナノ粒子またはそれらの混合物からなる群から選択される。

【0019】

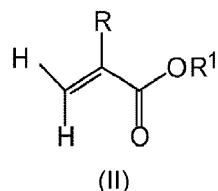
金属酸化物ナノ粒子のうち、 SiO_2 または TiO_2 が好ましい。

【0020】

本発明の好ましい一実施形態によれば、ポリマー無機ナノ粒子の各ポリマーは、

(b1) 式 (II)

【化2】

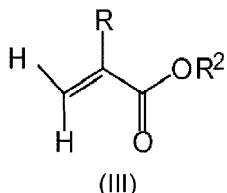


〔式中、

R は、水素またはメチルであり、R¹ は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して 0 ~ 30 質量%、および

(b2) 式 (III)

【化3】

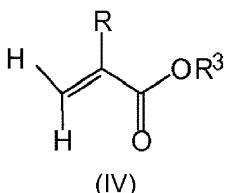


〔式中、

R は、水素またはメチルであり、R² は、9 ~ 15 個の炭素原子、好ましくは 12 ~ 15 個の炭素原子、さらにより好ましくは 12 ~ 14 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して 0 ~ 99.9 質量%、好ましくは 20 ~ 99.9 質量%、より好ましくは 40 ~ 99.9 質量%、および / または

(b3) 式 (IV)

【化4】



〔式中、

R は、水素またはメチルであり、R³ は、16 ~ 40 個の炭素原子、好ましくは 16 ~ 22 個の炭素原子、さらにより好ましくは 16 ~ 18 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する] の 1 つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノ

10

20

30

40

50

マーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%、好ましくは0～80質量%、より好ましくは0～70質量%

から選択される1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来する単位b)を含み、

各ポリマーは、モノマー単位b2)もしくはb3)のいずれかまたは双方の混合物を、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも10質量%含み、

モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の量は、モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の混合物が合計で100質量%となるように選択される。

【0021】

したがって本発明の特定の一実施形態によれば、アルキル(メタ)アクリレートモノマーb)は、式(I)のアルキル(メタ)アクリレートモノマー(b1)、式(II)のアルキル(メタ)アクリレートモノマー(b2)、式(IV)のアルキル(メタ)アクリレートモノマー(b3)およびそれらの混合物に対応し得る。 10

【0022】

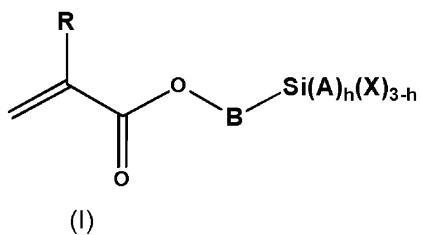
本発明の好ましい一実施形態において、本発明によるポリマー無機ナノ粒子のポリマーは、式(I)のモノマーa)に由来する単位を、前記ポリマーを製造するためのモノマー組成物の全質量に対して0.1～50質量%、好ましくは0.5～40質量%、より好ましくは2～35質量%含む。

【0023】

本発明の好ましい一実施形態によれば、本発明のポリマー無機ナノ粒子は、1つの無機ナノ粒子が、1つまたは複数のポリマーに共有結合しており、各ポリマーは、 20

a)式(I)

【化5】



[式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2であり、

Si(A)_h(X)_{3-h}は、シラン官能基であり、

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族-芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、H、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルエーテル基、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物に由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0.1～50質量%、好ましくは0.5～40質量%と、 40

b2)式(II)

10

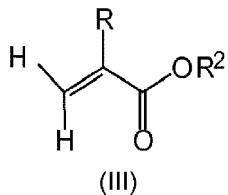
20

30

40

50

【化6】

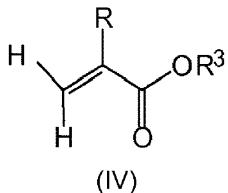


[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R²は、9～15個の炭素原子、好ましくは直鎖で12～15個の炭素原子、さらにより好ましくは直鎖で12～14個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%、好ましくは20～99.9質量%、より好ましくは40～99.9質量%と、

b3)式(IV)

【化7】



[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子、好ましくは直鎖で16～22個の炭素原子、さらにより好ましくは直鎖で16～18個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%、好ましくは0～80質量%、より好ましくは0～70質量%と

を含み、

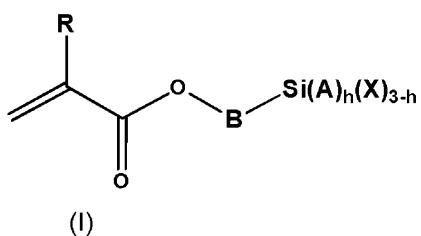
各ポリマーは、モノマー単位b2)もしくはb3)のいずれかまたは双方の混合物を、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも10質量%含み、
モノマーa)、b2)およびb3)の量は、モノマー単位a)、b2)およびb3)の混合物の合計が100質量%となるように選択されることを特徴とする。

【0024】

また本発明者らは、一部のポリマー無機ナノ粒子がさらなる特性を有し、特に潤滑組成物の流動点を降下させることができ、一方でさらに、非常に良好な摩擦および摩耗性能を示すことも見出した。したがって特定の一実施形態によれば、本発明は、前記ポリマー無機ナノ粒子であって、1つの無機ナノ粒子が、1つまたは複数のポリマーに共有結合しており、各ポリマーは、

a)式(Ⅰ)

【化8】



10

20

30

40

50

[式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2であり、

Si(A)h(X)3-hは、シラン官能基であり、

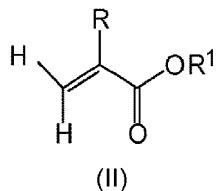
Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族・芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、H、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルエーテル基、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物に由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0.1～50質量%、好ましくは0.5～40質量%と、

b1)式(II)

【化9】



10

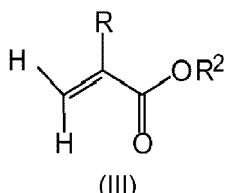
20

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R1は、1～8個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～30質量%、好ましくは0～5質量%と、

b2)式(III)

【化10】



30

[式中、

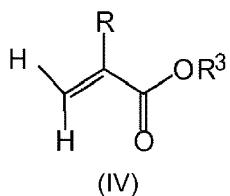
Rは、水素またはメチルであり、R2は、9～15個の炭素原子、好ましくは直鎖で12～15個の炭素原子、さらにより好ましくは直鎖で12～14個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%、好ましくは20～99.9質量%、より好ましくは40～99.9質量%、さらにより好ましくは40～75質量%と、

b3)式(IV)

40

50

【化11】



[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子、好ましくは直鎖で16～22個の炭素原子、さらにより好ましくは直鎖で16～18個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%、好ましくは0～80質量%、より好ましくは0～70質量%、さらにより好ましくは5～50質量%と

を含み、

各ポリマーは、モノマー単位b2)もしくはb3)のいずれかまたは双方の混合物を、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも50質量%含み、

モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の量は、モノマー単位a)、b1)、b2)およびb3)の混合物の合計が100質量%となるように選択されるポリマー無機ナノ粒子に関する。

【0025】

したがって本発明は、潤滑組成物の流動点を降下させるための、この特定の実施形態による前記ポリマー無機ナノ粒子の使用に関する。

【0026】

また本発明は、この特定の実施形態による前記ポリマー無機ナノ粒子を含む、流動点降下剤に関する。

【0027】

本発明の好ましい一実施形態において、無機ナノ粒子に共有結合している各ポリマーは、5000～200000g／モル、より好ましくは5000～120000g／モルの質量平均分子量を有する。該ポリマー質量平均分子量は、ポリ(メチルメタクリレート)標準物質を使用してキャリブレーションを行い、溶離液としてテトラヒドロフラン(THF)を使用するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定したポリマーの質量平均分子量である。

【0028】

本発明の好ましい一実施形態において、本発明によるポリマー無機ナノ粒子のナノ粒子と、該無機ナノ粒子に共有結合している1つまたは複数のポリマーとの質量比は、1：0.02～1：1、好ましくは1：0.05～1：1、さらにより好ましくは1：0.05～1：0.75の範囲にある。

【0029】

またもう1つの態様によれば、本発明は、本発明によるポリマー無機ナノ粒子の製造方法であって、

(i) 第1の工程において、式(I)のモノマーa)と、1つまたは複数のC1～C40アルキル(メタ)アクリレートに由来するモノマーb)とを含むモノマー組成物を重合させることにより、本発明によるポリマーを製造することと、

(ii) 第2の工程において、工程(i)の前記ポリマーを無機ナノ粒子と共有結合させることと

を含む方法に関する。

【0030】

本方法の好ましい一実施形態によれば、工程(ii)のシラン化反応は、基油および／ま

10

20

30

40

50

たは有機溶媒、好ましくは A P I のグループ I 、グループ I I 、グループ I I I もしくはグループ I V の基油、トルエン、ヘプタンまたはそれらの混合物中で行われる。考え得るさらなる基油および有機溶媒については後述する。

【 0 0 3 1 】

本発明の好ましい一実施形態によれば、反応工程(i i)は、4 0 0 0 r p m 超の高速での混合と、任意に超音波処理とによって行われる。

【 0 0 3 2 】

本発明の好ましい一実施形態によれば、重合工程(i)は、反応性シラン含有連鎖移動剤、好ましくは(3 - メルカプトプロピル)トリメトキシシランを使用して行われる。この特定の事例では、ポリマー無機ナノ粒子は、少なくとも1つのポリマーがシラン含有連鎖移動剤由来のポリマー鎖末端を含むことを特徴とする。10

【 0 0 3 3 】

また本発明は、本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む、乾燥粉末に関する。この特定の事例では、ポリマー無機ナノ粒子を製造するためのシラン化反応工程は、有機溶媒中に行われる。該有機溶媒をシラン化反応後に蒸発させることで、振とうしたり傾けたりした場合に自由に流動し得る多数の非常に微細な粒子から構成される乾燥粉末の形態のポリマー無機ナノ粒子が得られる。この粉末は、粉末の形態で添加されるさらなる添加剤を含むことができる。考え得るさらなる添加剤を後で列記する。

【 0 0 3 4 】

また本発明は、濃縮物であって、該濃縮物は、本発明のポリマー無機ナノ粒子を該濃縮物の全質量に対して10 ~ 90質量%含み、該ポリマー無機ナノ粒子は、基油または有機溶媒中に分散されている濃縮物に関する。基油の量とポリマー無機ナノ粒子の量との合計が濃縮物の全質量の100質量%とならない場合には、合計して潤滑組成物の全質量の100質量%に達するまでの残りの量は、後述の節に記載する付加的な添加剤(項目「付加的な添加剤」)から構成される。20

【 0 0 3 5 】

また本発明は、本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む、潤滑組成物に関する。

【 0 0 3 6 】

潤滑組成物の好ましい一実施形態によれば、潤滑組成物は、少なくとも1つの基油を該潤滑油組成物の全質量に対して50 ~ 99.99質量%と、本発明のポリマー無機ナノ粒子を該潤滑油組成物の全質量に対して0.01 ~ 9.99質量%、好ましくは0.05 ~ 8質量%とを含む。基油の量とポリマー無機ナノ粒子の量との合計が潤滑組成物の全質量の100質量%とならない場合には、合計して潤滑組成物の全質量の100質量%に達するまでの残りの量は、後述の節に記載する付加的な添加剤(項目「付加的な添加剤」)から構成される。30

【 0 0 3 7 】

本発明のもう1つの対象は、無機ナノ粒子を潤滑油組成物中に分散させる方法であって、無機ナノ粒子を1つまたは複数のポリマーに共有結合させることによって、本発明に記載のポリマー無機ナノ粒子を得ることを含む方法である。

【 0 0 3 8 】

本発明のもう1つの対象は、摩擦および/または摩耗を低減させるための、油潤滑剤配合物における本発明によるポリマー無機ナノ粒子の使用である。

【 0 0 3 9 】

また本発明は、本発明によるポリマー無機ナノ粒子を含む、自動变速機油、無段变速機油、エンジンオイル、ギヤオイル、作動油またはグリースに関する。

【 0 0 4 0 】

特許請求の範囲に記載された本発明の対象であるポリマー無機粒子の利点および特性をより良好に説明することを目的として、いくつかのグラフを非限定的な例として添付する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

50

【図1】図1は、種々の潤滑組成物の摩擦係数を平均速度（球速度と円板速度との平均速度）の関数としてプロットしたものを示すグラフである。

【図2】図2は、種々の潤滑組成物の摩擦係数を平均速度（球速度と円板速度との平均速度）の関数としてプロットしたものを示すグラフである。

【図3】図3は、本発明によるポリマー無機粒子を含む潤滑組成物の平均摩耗痕径を示す棒グラフである。

【図4】図4は、本発明によるポリマー無機TiO₂ナノ粒子の濃縮溶液を、未修飾TiO₂ナノ粒子の乾燥粉末と比較した写真である（双方とも等しい量の粒子を含む）。

【図5】図5は、本発明によるポリマー無機粒子を含む潤滑組成物の沈殿レベルを、未修飾無機粒子を含む潤滑組成物と比較して示す写真を含む。

【図6】図6は、種々の潤滑組成物の凝固点を、添加剤の質量百分率の関数としてプロットしたものを示すグラフである。

【図7】図7は、無機ナノ粒子であって、その表面が、アンカー点を1つしか有しない小分子またはポリマーにより化学修飾されている無機ナノ粒子の模式図である。

【図8】図8a、8bおよび8cは、本発明において特許請求の範囲に記載されたポリマー無機ナノ粒子のいくつかの模式図である。

【0042】

発明の詳細な説明

本発明のポリマー無機ナノ粒子

このように、上記で説明したとおり、請求項1記載の本発明のポリマー無機ナノ粒子は、1つの無機ナノ粒子と1つまたは複数のポリマーとが共有結合した結果得られるものであり、各ポリマーは、1つまたは複数のC1～C40アルキル（メタ）アクリレートに由来する単位と、反応性シラン単位を有する式(I)のモノマー単位とを有しており、そのため、1つまたは複数のポリマーが、粒子表面に存在するヒドロキシル官能基に共有結合することができる。本発明の研究者らは、驚くべきことに、粒子のヒドロキシル基と各ポリマーのシラン反応性部位との共有結合によってシラン含有ポリマーが粒子表面の周囲を覆うことができ、これによって粒子の親水性表面のより良好な遮蔽が生じ、これによって非極性基油中での粒子のより良好な分散が可能となる（図8a、8bおよび8cを参照のこと）との結論に達した。

【0043】

対照的に、上記の背景技術の節に示した古典的なアプローチでは、分散剤が使用されるか、または小分子が粒子表面上にグラフトされ、相互作用または結合はそれぞれ、分子鎖またはオリゴマーの端部の1つのアンカー点でしか行われない（図7を参照のこと）。従来技術では、こうした単一のアンカーアプローチが教示されている。なぜならば、種々のシラン基が互いに反応し合うことによって、無機粒子への結合反応の進行が完了する前であってもポリマーのゲル化および架橋が生じるものと予測されるためである。

【0044】

従来技術の教示に基づくと、無機粒子と、すでに多くの反応性シラン部位を有するポリマーとの反応を行うことは、ゲル化および架橋の副次的効果が予測されることから効果的でないと考えられた。単一のアンカーフ分散剤およびシラン末端分子に対して種々の修飾を行うことが、分散性を改善するためのアプローチであったであろう。

【0045】

本発明の研究者らの革新的な着想は、従来技術において教示されているような単一のアンカーに代えて、無機粒子の表面に存在する遊離ヒドロキシル基と、シラン含有ポリマーの多数の反応性シラン部位とを共有結合させることによる各ポリマーの多重的なアンカーを選択したことに基づいている。

【0046】

本発明によれば、1つまたは複数の反応性シラン含有ポリマーが、本発明ではポリマー鎖に沿った多くの反応性部位のすべてを介して1つの無機ナノ粒子の粒子表面に共有結合しており、これによってナノ粒子の表面が覆われ、その結果、基油のような非極性溶媒に対

10

20

30

40

50

する親和性が改善されたポリマー無機ナノ粒子が得られる。加えて、該ポリマーは、親油性のアルキル長鎖を有するモノマー単位を含んでおり、これによって油への優れた溶解性および分散性が提供される（図 8 a、8 b および 8 c を参照のこと）。

【 0 0 4 7 】

したがって、シラン基を有するモノマー単位とアルキル（メタ）アクリレートのモノマー単位との組合せによって、複数のシラン含有モノマー単位をそのポリマー鎖に有するシラン含有コポリマーであって、シランモノマー単位の少なくとも 2 つのシラン官能基が 1 つの無機ナノ粒子に共有結合しているシラン含有コポリマーが得られる。得られたポリマー無機ナノ粒子によって、以下で提供される本発明の例に示すように、分散安定性と摩耗および摩擦性能との相乗的な改善を示す添加剤が得られる。従来技術の文献では、こうした種々の反応性シラン部位を有する 1 つまたは複数のシラン含有ポリマーと 1 つの無機ナノ粒子とを反応させるという選択肢が企図されてはおらず、また、このような無機粒子の油への分散性をそのように劇的に改善して油中での無機ナノ粒子のアグロメレーションを防止することができるとも考えられていない。

10

【 0 0 4 8 】

本発明によれば、「1 つまたは複数の」ポリマーとは、1 つの無機ナノ粒子が 1 つのポリマーまたは幾つかのポリマーに共有結合し得ることを意味する。多くのポリマーが同一のナノ粒子に共有結合する場合には、これらのポリマーは、同一のモノマー組成で製造されてもよいし、異なるモノマー組成により製造された異なるポリマーであってもよい。

20

【 0 0 4 9 】

本発明によれば、ポリマー無機ナノ粒子とは、1 つの無機ナノ粒子が少なくとも 1 つのポリマーに結合した結果得られるものであり、ここで、前記ポリマーにおいて、該ポリマーのモノマー単位（a）の少なくとも 2 つのシラン官能基が 1 つのナノ粒子に共有結合している。

20

【 0 0 5 0 】

本発明の好ましい一実施形態において、本発明によるポリマー無機ナノ粒子のナノ粒子と、該無機ナノ粒子に共有結合している 1 つまたは複数のポリマーとの質量比は、1 : 0 . 0 2 ~ 1 : 1 、好ましくは 1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 1 、さらにより好ましくは 1 : 0 . 0 5 ~ 1 : 0 . 7 5 の範囲にある。

30

【 0 0 5 1 】

また加えて、本発明の修飾されたポリマー無機ナノ粒子の製造方法が簡便に実施されることにも注目すべきである。まず、1 つまたは複数の C 1 ~ C 4 0 アルキル（メタ）アクリレートに由来する単位と、式（I）のモノマーの単位とを含むポリマーを、以下に例示される標準的な重合手法に従って製造する。次いで、この第 1 の重合工程を 9 8 % 超のモノマー転化率にて終了した後に、第 2 の反応工程において、第 1 の工程で得られたシラン含有ポリマーを溶液中で無機ナノ粒子と混合することにより、該ポリマーによる該無機ナノ粒子のシラン化が生じる。

30

【 0 0 5 2 】

本方法の好ましい一実施形態によれば、シラン化反応工程を基油中で行うことで濃縮物が得られ、また本方法のもう 1 つの好ましい実施形態によれば、シラン化を有機溶媒中で行うことで本発明のポリマー無機ナノ粒子の乾燥粉末が得られる。

40

【 0 0 5 3 】

シラン化反応の反応温度は、溶媒および式（I）のモノマーに応じて室温ないし 1 5 0 であってよい。

【 0 0 5 4 】

シラン化反応工程は好ましくは、シラン含有ポリマーを油中で無機ナノ粒子と 4 0 0 0 r p m 超の高速で混合することにより行われる。

【 0 0 5 5 】

任意で、超音波処理が、シラン化反応中に同時に、または第 2 の工程であるシラン化反応の後に続けて行われる。超音波処理を用いることにより、ナノ粒子原料粉末に由来する大

50

きな粒子アグロメレートの解凝集が可能となり、すべてのナノ粒子を分散させることができる。液体への粉末の混入は、種々の製品の配合における一般的な工程である。個々の粒子同士が、例えばファンデルワールス力や液体の表面張力といった種々の物理的および化学的性質の引力により団結している。ポリマーのような比較的高粘度の液体の場合には、この作用がより強い。この引力に打ち勝って、粒子を解凝集させて液体媒体に分散させることが必要である。これを通常の攪拌によって完全に実現することはできないため、高強度の超音波を使用する。機械的応力の印加によって粒子のアグロメレートを解離させる。粒子が液体ジェットにより加速されて高速で衝突する。これは超音波により行われる。超音波は、分散および解凝集にも、粒子をミクロンサイズおよびサブミクロンサイズに粉碎および微粉碎するのにも有効な手段である。

10

【 0 0 5 6 】

ナノ粒子が粒子表面にヒドロキシル官能基を少数しか有しない場合には、シラン含有ポリマーとのアンカー反応が進行する前にさらなる反応工程を行い、その際に無機ナノ粒子を高温で酸化させる。

【 0 0 5 7 】

無機ナノ粒子

本発明によれば、無機ナノ粒子（本明細書において「粒子」または「ナノ粒子」とも呼ばれる）は、少なくとも1つの寸法が100nm未満である微視的粒子である。この粒子は、個別の性質のものであってもよいし、アグリゲートおよび／またはアグロメレート構造で存在してもよく、後者の場合には、一次粒子のサイズは、少なくとも1つの寸法において100nm未満である。アグリゲートおよび／またはアグロメレート構造のサイズは、（例えばDLSなどの散乱技術により測定した場合に）50～600nmであり得る。

20

【 0 0 5 8 】

本発明の好ましい一態様によれば、無機ナノ粒子は、ケイ素、ジルコニウム、セリウム、チタン、アルミニウム、銅、カルシウム、マグネシウム、バリウム、鉄、ニッケル、亜鉛、イットリウム、ホウ素または炭素の酸化物である。好ましい酸化物ナノ粒子は、ZrO₂、CeO₂、TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、CuO、CaO、MgO、BaO、Fe₂O₃、NiO、FeO、ZnO、Y₂O₃、酸化ホウ素；B₆O（ホウ素亜酸化物）およびそれらの混合物である。

【 0 0 5 9 】

本発明の好ましい一態様によれば、無機ナノ粒子は、ホウ素、アルミニウム、クロム、タンゲステンまたは炭素の酸窒化物およびそれらの混合物から選択される。好ましい酸窒化ナノ粒子は、酸化された六方晶窒化ホウ素（hBN）または酸化された立方晶窒化ホウ素（cBN）である。窒化ナノ粒子の酸化は、ナノ粒子を500～1200℃の温度範囲に5分～24時間の期間曝すことにより行われる。

30

【 0 0 6 0 】

本発明のもう1つの好ましい態様によれば、無機ナノ粒子は、ケイ素、アルミニウム、シリコ-オキシ（silico-oxy）、タンゲステンの炭化物およびそれらの混合物から選択される。

【 0 0 6 1 】

本発明のもう1つの好ましい態様によれば、無機ナノ粒子は、多層または単層の含炭素構造体：多層または単層のナノチューブ、カーボンフラーレン、グラフェン、カーボンブラック、グラファイトおよびそれらの混合物から選択される。

40

【 0 0 6 2 】

本発明の好ましい一態様によれば、無機ナノ粒子は、非金属酸化物である。好ましい非金属酸化物ナノ粒子は、グラフェン酸化物、グラファイト酸化物およびそれらの混合物である。

【 0 0 6 3 】

本発明の好ましい一態様によれば、ナノ粒子は、上記で言及された構造体の混合物から選択される。

50

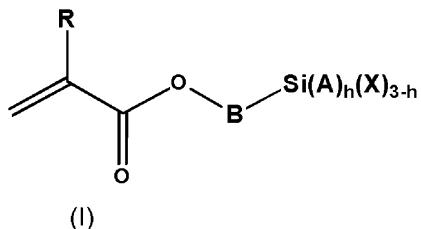
【0064】

シラン含有ポリマー

本発明のシラン含有ポリマーは、

a) 式(I)

【化12】



10

〔式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2であり、

Si(A)_h(X)_{3-h}は、シラン官能基であり、

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族・芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

20

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、H、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルエーテル基、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物に由来する単位と、

b) 1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来する単位であって、前記アルキル基は1～40個の炭素原子を含む単位と

を含む。

【0065】

したがって、得られたシランポリアルキル(メタ)アクリレートポリマーは、シランモノマー単位と、アルキル(メタ)アクリレートモノマー単位とを含み、これらはいずれもコポリマーの主鎖に沿ってランダムに分布している。

30

【0066】

シランモノマー単位a)に関して、Aの例は特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピルまたはn-ブチル、t e r t -ブチルのアルキル基である。

【0067】

シランモノマー単位a)に関して、Bは、好ましくは-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)-、-CH₂CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH(CH₂H₅)-、-CH₂CH₂CH(CH₃)-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-からなる群から選択される。

40

【0068】

シランモノマー単位a)に関して、Yは、好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピルのアルキル基からなる群から選択される。

【0069】

非常に好ましい一実施形態によれば、式(I)のシランモノマーは、3-(トリエトキシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリメトキシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリクロロシリル)プロピルメタクリレート、さらにより好ましくは3-(トリメトキシリル)プロピルメタクリレートから選択される。

【0070】

本発明によるシラン含有ポリマーは、式(I)のシランモノマーに由来する単位を、モノ

50

マー組成物の全質量に対して0.1～50質量%、好ましくは0.5～40質量%、より好ましくは2～35質量%含むことができる。

【0071】

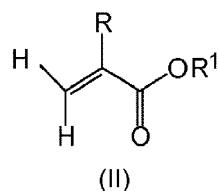
モノマー単位b)に関して、(メタ)アクリレートという用語としては、メタクリレートおよびアクリレートならびにそれらの混合物が挙げられる。これらのモノマーは、当技術分野において周知である。エステル化合物のアルキル基は、直鎖であっても環状であっても分岐鎖であってもよい。アルキル基は、1～40個、好ましくは5～30個、より好ましくは9～15個の炭素原子、さらにより好ましくは12～14個の炭素原子を含む。該モノマーを個々に使用してもよいし、異なるアルキル(メタ)アクリレートモノマーの混合物として使用してもよい。

10

【0072】

本発明の一態様によれば、1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来するモノマー単位b)は、式(I1)

【化13】



20

〔式中、

Rは、水素またはメチルであり、R¹は、1～8個の炭素原子、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位b1)を含むことができる。

【0073】

式(I1)によるモノマーの例は特に、飽和アルコールから誘導された(メタ)アクリレート、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t e r t - ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレートおよびヘキシル(メタ)アクリレート；シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えばシクロペニチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-t e r t - ブチルヘプチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレートおよび3-イソプロピルヘプチル(メタ)アクリレートである。ポリマーは好ましくは、メチルメタクリレートに由来する単位を含む。

30

【0074】

本発明によるシラン含有ポリマーは、式(I1)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位b1)を、モノマー組成物の全質量に対して0～40質量%、好ましくは0～30質量%、好ましくは0.1～30質量%、特に0.5～20質量%含むことができる。

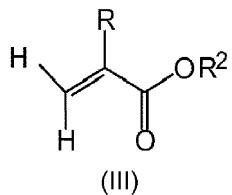
40

【0075】

本発明のもう1つの態様によれば、1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来するモノマー単位b)は、式(I1I)

50

【化14】



[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R²は、9～15個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、より好ましくは12～15個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、さらにより好ましくは12～14個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位b₂)を含むことができる。

10

【0076】

式(III)によるモノマーb₂)の例としては、飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えばノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(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、n-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、n-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；不飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えばオレイル(メタ)アクリレート；シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば環置換基を有するシクロヘキシル(メタ)アクリレート、例えばtert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートおよびトリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレートおよびイソボルニル(メタ)アクリレートが挙げられる。

20

【0077】

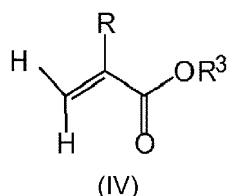
本発明によるシラン含有ポリマーは、式(III)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来する単位を、アルキル(メタ)アクリレートの全質量に対して少なくとも10質量%、特に少なくとも20質量%含むことができる。本発明の好ましい一態様によれば、アルキル(メタ)アクリレートに由来する単位は、式(III)によるモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して約20～99.9質量%、より好ましくは約40～99.9質量%、さらにより好ましくは約70～99.9質量%含む。

30

【0078】

さらに、1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来するモノマー単位b₁)は、式(IV)

【化15】



40

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子、好ましくは16～30個の炭素原子、より好ましくは16～20個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位b₃)を含むことができる。

【0079】

50

式(IV)のモノマーb3)の例としては、飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えばヘキサデシル(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、ベヘニル(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；シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば2,4,5-トリ-tert-ブチル-3-ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2,3,4,5-テトラ-tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0080】

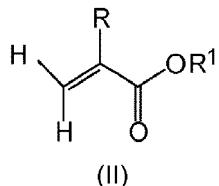
本発明によるシラン含有ポリマーは、式(III)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位b3)を、モノマー組成物の全質量に対して0~99.9質量%、好ましくは0~80質量%、より好ましくは0~70質量%、さらにより好ましくは0.1~30質量%、特に0.5~20質量%含むことができる。

【0081】

本発明の好ましい一態様によれば、1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来する単位b)は、

b1)式(II)

【化16】

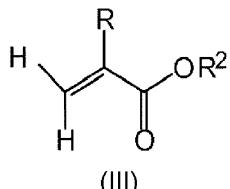


[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R¹は、1~8個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位、および

b2)式(III)

【化17】



[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R²は、9~15個の炭素原子、好ましくは12~15個の炭素原子、さらにより好ましくは12~14個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位、および/または

b3)式(IV)

10

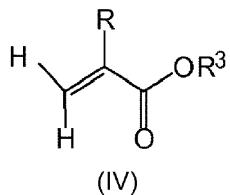
20

30

40

50

【化18】



[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子、好ましくは16～30個の炭素原子、より好ましくは16～22個の炭素原子、さらにより好ましくは16～18個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を含む。

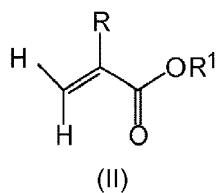
10

【0082】

本発明のもう1つの好ましい態様によれば、1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来する単位b)は、

b1)式(II)

【化19】



20

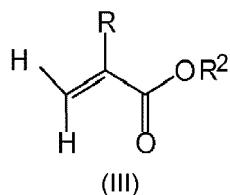
[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R¹は、1～8個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～40質量%、好ましくは0～30質量%、好ましくは0～20質量%、さらにより好ましくは0～10質量%、さらにより好ましくは0～5質量%と、

30

b2)式(III)

【化20】



40

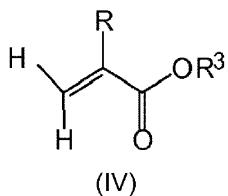
[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R²は、9～15個の炭素原子、好ましくは12～15個の炭素原子、さらにより好ましくは12～14個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%、好ましくは20～99.9質量%、より好ましくは40～99.9質量%、さらにより好ましくは60～99.9質量%と、

b3)式(IV)

50

【化 2 1】



[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子、好ましくは16～30個の炭素原子、より好ましくは16～22個の炭素原子、さらにより好ましくは16～18個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%、好ましくは0～80質量%、より好ましくは0～70質量%、さらにより好ましくは0～40質量%、さらにより好ましくは0～30質量%とを含み、

該ポリマーは、モノマー単位b2)もしくはb3)のいずれかまたは双方の混合物を、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも10質量%含み、

モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の量は、モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の混合物が合計で100質量%となるように選択される。

【0083】

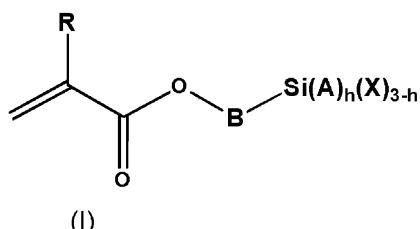
前述のように、該ポリマーは、式(I)のシランモノマーに由来する単位a)と、式(I I)、(I I I)および(I V)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位b)とを含む。式(I)のシランモノマーに由来するモノマー単位a)の量、ならびに式(I I)、(I I I)および(I V)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来するモノマー単位b)の量は、式(I)のシランモノマーに由来するモノマー単位a)と、式(I I)、(I I I)および(I V)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来するモノマー単位b)との混合物の合計が100質量%となるように選択される。式(I)、(I I)、(I I I)および(I V)のモノマーの量に関するこの特徴が、上記の各モノマー混合物に対して適用される。

【0084】

本発明のもう1つの好ましい実施形態によれば、シラン含有ポリマーは、

a)式(I)

【化 2 2】



[式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2 であり、

Si(A)_h(X)_{3-h}は、シラン官能基であり、

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族・芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

10

20

30

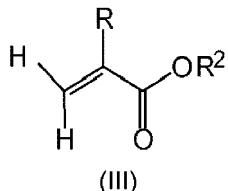
40

50

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、H、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルエーテル基、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物に由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0.1～50質量%、好ましくは0.5～40質量%、および

b2)式(III)

【化23】



10

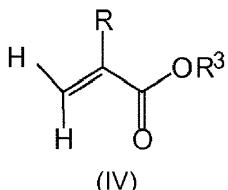
[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R2は、9～15個の炭素原子、好ましくは直鎖で12～15個の炭素原子、さらにより好ましくは直鎖で12～14個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%、好ましくは20～99.9質量%、さらにより好ましくは40～99.9質量%、さらにより好ましくは40～75質量%、および/または

20

b3)式(IV)

【化24】



30

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R3は、16～40個の炭素原子、好ましくは直鎖で16～22個の炭素原子、さらにより好ましくは直鎖で16～18個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%、好ましくは0～80質量%、より好ましくは0～60質量%、さらにより好ましくは5～50質量%

を含み、

該ポリマーは、モノマー単位b2)もしくはb3)のいずれかまたは双方の混合物を、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも10質量%含み、

40

モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の量は、モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の混合物が合計で100質量%となるように選択される。

【0085】

本発明の特定の一実施形態によれば、無機ナノ粒子に共有結合しているポリマーは、モノマー単位b2)もしくはb3)のいずれかまたは双方の混合物を、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも50質量%含む。実際に、このようなシラン含有ポリマーが1つの無機ナノ粒子と反応した場合には、得られたポリマー無機ナノ粒子は、摩耗および摩擦性能を示すだけでなくさらに、潤滑油の流動点を降下させ得ることが判明した。

【0086】

50

任意の成分として、該ポリマーは、1つもしくは複数のコモノマーに由来する単位またはそれらの組合せを含有してもよい。

【0087】

これらのコモノマーとしては、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、例えば3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3,4-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-1,6-ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオール(メタ)アクリレート；

アミノアルキル(メタ)アクリレートおよびアミノアルキル(メタ)アクリルアミド、例えばN-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、3-ジエチルアミノペンチル(メタ)アクリレート、3-ジブチルアミノヘキサデシル(メタ)アクリレート；

(メタ)アクリル酸のニトリルおよび他の窒素含有(メタ)アクリレート、例えばN-(メタクリロイルオキシエチル)ジイソブチルケチミン、N-(メタクリロイルオキシエチル)ジヘキサデシルケチミン、(メタ)アクリロイルアミドアセトニトリル、2-メタクリロイルオキシエチルメチルシアナミド、シアノメチル(メタ)アクリレート；

アリール(メタ)アクリレート、例えばベンジル(メタ)アクリレートまたはフェニル(メタ)アクリレート(ここで、それぞれの場合のアクリル基は、非置換であってもよいし、4箇所まで置換されていてもよい)；

カルボニル含有(メタ)アクリレート、例えば2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシメチル(メタ)アクリレート、オキサゾリジニルエチル(メタ)アクリレート、N-メタクリロイルオキシホルムアミド、アセトニル(メタ)アクリレート、N-メタクリロイルモルホリン、N-メタクリロイル-2-ピロリジノン、N-(2-メタクリロキシオキシエチル)-2-ピロリジノン、N-(3-メタクリロイルオキシプロピル)-2-ピロリジノン、N-(2-メタクリロイルオキシペンタデシル)-2-ピロリジノン、N-(3-メタクリロイルオキシヘプタデシル)-2-ピロリジノン；

エーテルアルコールの(メタ)アクリレート、例えばテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、1-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリオキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジルオキシエチル(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシ-2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシ-2-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、エトキシリ化(メタ)アクリレート、1-エトキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシ-2-エトキシ-2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とメトキシポリエチレングリコールとのエステル；

ハロゲン化アルコールの(メタ)アクリレート、例えば2,3-ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、4-ブロモフェニル(メタ)アクリレート、1,3-ジクロロ-2-ブロピル(メタ)アクリレート、2-ブロモエチル(メタ)アクリレート、2-ヨードエチル(メタ)アクリレート、クロロメチル(メタ)アクリレート；

オキシラニル(メタ)アクリレート、例えば2,3-エポキシブチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、10,11-エポキシウンデシル(メタ)アクリレート、2,3-エポキシシクロヘキシリ(メタ)アクリレート、オキシラニル(メタ)アクリレート、例えば10,11-エポキシヘキサデシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート；

リン、ホウ素および/またはケイ素含有(メタ)アクリレート、例えば2-(ジメチルホスファト)プロピル(メタ)アクリレート、2-(エチルホスフィト)プロピル(メタ)アクリレート、2-ジメチルホスフィノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルホスホノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルメタクリロイルホスホネート、ジブロピルメタクリロイルホスフェート、2-(ジブチルホスホノ)エチル(メタ)アクリレート、2,3-ブチレンメタクリロイルエチルボラート、メチルジエトキシメタクリロイルエトキシシ

10

20

30

40

50

ラン、ジエチルホスファトエチル(メタ)アクリレート；
 硫黄含有(メタ)アクリレート、例えばエチルスルフィニルエチル(メタ)アクリレート、4-チオシアナトブチル(メタ)アクリレート、エチルスルホニルエチル(メタ)アクリレート、チオシアナトメチル(メタ)アクリレート、メチルスルフィニルメチル(メタ)アクリレート、ビス(メタクリロイルオキシエチル)スルフィド；
 複素環式(メタ)アクリレート、例えば2-(1-イミダゾリル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-モルホリニル)エチル(メタ)アクリレートおよび1-(2-メタクリロイルオキシエチル)-2-ピロリドン；
 マレイン酸およびマレイン酸誘導体、例えばマレイン酸のモノおよびジエステル、マレイン酸無水物、メチルマレイン酸無水物、マレインイミド、メチルマレインイミド；
 フマル酸およびフマル酸誘導体、例えばフマル酸のモノおよびジエステル；
 ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデン；
 ビニルエステル、例えば酢酸ビニル；
 ビニルモノマー含有芳香族化合物群、例えばスチレン、側鎖にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば-メチルスチレンおよび-エチルスチレン、環にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えばビニルトルエンおよびp-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリプロモスチレンおよびテトラブロモスチレン；
 複素環式ビニル化合物、例えば2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-エチル-4-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルピペリジン、9-ビニルカルバゾール、3-ビニルカルバゾール、4-ビニルカルバゾール、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリジン、3-ビニルピロリジン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルブチロラクタム、ビニルオキソラン、ビニルフラン、ビニルチオフェン、ビニルチオラン、ビニルチアゾールおよび水素化ビニルチアゾール、ビニルオキサゾールおよび水素化ビニルオキサゾール；
 ビニルおよびイソプレニルエーテル；
 メタクリル酸およびアクリル酸
 が挙げられる。
【0088】
 コモノマーの割合は、該ポリマーの使用および特性プロファイルに応じて変動し得る。総じてこの割合は、モノマー組成物の全質量に対して0~20質量%、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.1~10質量%、さらにより好ましくは0.1~5質量%の範囲であってよい。
【0089】
 式(I)のシランモノマーの単位a)と、1つまたは複数のC1~C40アルキル(メタ)アクリレートに由来する単位b)とを含むシラン含有ポリマーは、好ましくは標準物質としてポリ(メチルメタクリレート)ポリマーを使用し、溶離液としてTHFを使用するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定した場合に、5000~200000g/mol、好ましくは5000~150000g/mol、さらにより好ましくは10000~120000g/mol、より好ましくは10000~80000g/molの範囲の質量平均分子量Mwを有する。
【0090】
 上記のモノマーからの、式(I)のシランモノマーの単位a)と1つまたは複数のC1~C40アルキル(メタ)アクリレートに由来する単位b)とを含むシラン含有ポリマーの製造自体は、公知である。このため、該ポリマーは特に、フリーラジカル重合およびそれに関連する方法、例えばATRP(=原子移動ラジカル重合)法、RAFT(可逆付加開裂連鎖移動)法またはNMP法(ニトロキシド媒介重合)により得ることができる。より好ましくは本発明のシラン含有ポリマーは、フリーラジカル重合により製造される。

10

20

30

40

50

【0091】

慣例的なフリーラジカル重合は、特に Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition に記載されている。一般的には、このために重合開始剤が使用される。有用な開始剤としては、当技術分野において広く知られているアゾ開始剤、例えば 2,2'-アゾ-ビス-イソブチロニトリル (AIBN)、2,2'-アゾ-ビス-(2-メチルイソブチロニトリル) (AMB-N) および 1,1-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリルが挙げられ、ペルオキシ化合物、例えばメチルエチルケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ケトンペルオキシド、tert-ブチルペルオクトエート、メチルイソブチルケトンペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、tert-ブチル-ペルオキシベンゾエート、tert-ブチル-ペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチル-ペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ジクミルペルオキシド、1,1-ビス(tert-ブチル-ペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチル-ペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、クミルヒドロペルオキシド、tert-ブチル-ヒドロペルオキシド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシリ)ペルオキシジカーボネート、2つ以上の前述の化合物同士の混合物、および前述の化合物と、言及されてはいないが同様にフリーラジカルを形成し得る化合物との混合物も挙げられる。さらに、連鎖移動剤を使用することができる。

10

20

30

40

【0092】

ポリマー鎖の分子量を制御する良好な方法の1つに、重合による合成時の連鎖移動剤の使用が挙げられることは、当技術分野において周知である。連鎖移動剤とは、連鎖移動反応を促進する、弱い化学結合を有する分子である。連鎖移動反応時にポリマー鎖のラジカルにより連鎖移動剤から水素が抜き取られ、その結果、連鎖移動剤の硫黄原子に新たなラジカルが形成され、これがさらに伝播し得る。一般的な連鎖移動剤は、SH 基含有有機化合物、例えば n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、ブチルチオールグリコレートおよびオクチルチオールグリコレートである。連鎖移動剤の使用により、連鎖移動剤を含む1つの末端を有するポリマー鎖が得られる。したがって、1つの鎖端がこの基を含むような官能基を有する連鎖移動剤を使用することができる。本発明の特定の一実施形態によれば、シラン含有ポリマーは、シラン含有連鎖移動剤に由来するポリマー鎖末端を含むか、またはシラン含有連鎖移動剤を使用する重合法により得ることができる。例えば 3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンチオール HS(C₂H₅)₃Si(OCH₃)₃ を連鎖移動剤として使用することができ、得られるポリマーは、-S(C₂H₅)₃Si(OCH₃)₃ を有する鎖末端を有することになる。したがって特定の一実施形態において、本発明は、上記のシラン含有ポリマーに関し、ここで、上記で示した特徴および選好物はいずれも該ポリマーに適用されるとともに、該ポリマーは、-S(C₂H₅)₃Si(OCH₃)₃ を有するポリマー鎖末端を有する。

【0093】

特に、本発明のシラン含有ポリマーを製造するためのモノマー混合物は、開始剤を、モノマー組成物の全質量に対して 1~15 質量%、好ましくは 2~10 質量%、より好ましくは 4~8 質量% 含むことができる。連鎖移動剤を、モノマー組成物の全質量に対して 0~2 質量%、好ましくは 0.01~1 質量%、より好ましくは 0.02~0.3 質量% の量で使用することができる。

【0094】

重合は、標準圧力で行われても減圧で行われても昇圧で行われてもよい。重合温度は重要ではない。慣例的には、重合温度は、0 ~ 200 、好ましくは 0 ~ 130 、より

50

好ましくは 60 ~ 120 の範囲であってよい。多量の開始剤を使用するフリーラジカル重合では、より高温が特に好ましい。

【 0 0 9 5 】

重合を、溶媒の有無にかかわらず行うことができる。溶媒という用語は、本明細書では広義で理解されるべきである。

【 0 0 9 6 】

重合は、好ましくは非極性溶媒中で行われる。非極性溶媒としては、炭化水素系溶媒、例えば芳香族系溶媒、例えばトルエン、ベンゼンおよびキシレン、飽和炭化水素、例えばシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカンが挙げられ、これらは分岐形態で存在していてもよい。これらの溶媒を、個々に使用してもよいし混合物として使用してもよい。特に好ましい溶媒は、鉱油、鉱物起源のディーゼル燃料、ナフテン系溶媒、天然の植物油および動物油、バイオディーゼル燃料ならびに合成油（例えばジノニルアジペートのようなエステル油）、またさらにはそれらの混合物である。

10

【 0 0 9 7 】

基油

本発明による潤滑剤組成物は、その使用に適した任意の種類の潤滑基油、鉱物、合成または天然、動物または植物油を含有し得る。本発明の改善された潤滑油組成物の配合に使用される基油としては、例えばグループ I、グループ II、グループ III、グループ IV およびグループ V として公知の API (American Petroleum Institute) のベースストック区分から選択される、従来のベースストックが挙げられる。グループ I および II のベースストックは、粘度指数（または VI）が 120 未満である鉱油材料（例えばパラフィン系およびナフテン系油）である。グループ I はさらにグループ II と区分される。後者は 90 % 超の飽和分を含有し、前者は 90 % 未満の飽和分を含有する（すなわち、10 % 超が不飽和分である）。グループ III は、VI が 120 以上であり飽和分の水準が 90 % 以上である最高水準の鉱物基油であると考えられる。好ましくは本発明の潤滑組成物に含まれる基油は、API のグループ II および III の基油からなる群から選択される。潤滑剤組成物は最も好ましくは、API のグループ III の基油を含む。グループ IV の基油は、ポリ - - オレフィン (PAO) である。グループ V の基油は、エステルおよびグループ I ~ IV の基油に含まれない他のすべての基油である。これらの基油を、個々に使用してもよいし混合物として使用してもよい。

20

【 0 0 9 8 】

本発明の実施形態において、および本発明による潤滑剤組成物が使用される技術分野に応じて、基油またはそれらの混合物は、潤滑剤組成物の全質量に対して少なくとも 50 質量 %、好ましくは少なくとも 60 質量 %、より好ましくは少なくとも 70 質量 %、さらにより好ましくは 80 質量 % を表す。典型的には本発明による潤滑剤組成物は、潤滑剤組成物の全質量に対して 75 ~ 99.9 質量 %、より好ましくは 75 ~ 98 質量 %、さらにより好ましくは 75 ~ 95 質量 % の基油またはそれらの混合物を含む。

30

【 0 0 9 9 】

有機溶媒

考え得る有機溶媒としては、炭化水素系溶媒、例えば芳香族系溶媒、例えばトルエン、ベンゼンおよびキシレン、飽和炭化水素、例えばシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカンが挙げられ、これらは分岐形態で存在していてもよい。これらの溶媒を、個々に使用してもよいし混合物として使用してもよい。

40

【 0 1 0 0 】

付加的な添加剤

また、本発明による粉末、濃縮物または潤滑剤組成物は、配合物に使用するのに適したいずれの種類の添加剤を含むこともできる。これらの添加剤としては、粘度指数向上剤（例えば PAMA、OCP、PIB）、流動点降下剤、分散剤（例えばコハク酸イミド）、解乳化剤、消泡剤、摩耗防止添加剤（例えば ZDDP、ホスフェート、ジチオホスフェート、ジチオカルバメート）、極圧添加剤（例えば硫化 i - プテン、ジ - i - プテン脂肪酸工

50

ステルまたはチアジアゾール)、潤滑添加剤、摩擦調整剤(例えばアルキルジメチルホスホネート、グリセリンモノ-オレエート、ビス(2-ヒドロキシエチル)アルキルアミン)、フェノール系またはアミン系酸化防止剤、清浄剤(例えばスルホネート、フェネート)、染料、腐食防止剤(例えばコハク酸部分エステル)、黄色金属不活性化剤(例えばトリアゾール)および/または着臭剤が挙げられる。

【0101】

本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む粉末、濃縮物および潤滑組成物ならびにその使用また本発明は、本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む乾燥粉末に関する。この特定の事例では、ポリマー無機ナノ粒子を製造するためのシラン化反応工程は、有機溶媒中で行われる。好ましい有機溶媒は上記で示されている。該粉末は、上記で示したさらなる添加剤をも含んでもよいが、本発明のポリマー無機ナノ粒子を100質量%含む粉末が好ましい。

10

【0102】

また本発明は、本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む濃縮物に関する。該濃縮物は、該濃縮物の全質量に対して10~90質量%の本発明のポリマー無機ナノ粒子の、基油または有機溶媒中のブレンドに対応する。好ましい基油および有機溶媒は、上記で示されている。該濃縮物は、上記で示したさらなる添加剤を含んでもよい。基油の量とポリマー無機ナノ粒子の量との合計が該濃縮物の全質量の100質量%とならない場合には、合計して潤滑組成物の全質量の100質量%に達するまでの残りの量は、上記の節に記載された付加的な添加剤(項目「付加的な添加剤」)から構成される。

20

【0103】

また本発明は、少なくとも1つの基油と本発明のポリマー無機ナノ粒子とを含む、潤滑組成物に関する。好ましい一実施形態によれば、該潤滑組成物は、少なくとも1つの基油を該潤滑組成物の全質量に対して50~99.99質量%と、本発明のポリマー無機ナノ粒子を該潤滑組成物の全質量に対して0.01~9.99質量%と、を含む。基油の量とポリマー無機ナノ粒子の量との合計が潤滑組成物の全質量の100質量%とならない場合には、合計して潤滑組成物の全質量の100質量%に達するまでの残りの量は、上記の節に記載された付加的な添加剤(項目「付加的な添加剤」)から構成される。

30

【0104】

基油および本発明のポリマー無機ナノ粒子に関して上記で示した特徴および選好物はいずれも、上記の粉末、濃縮物または潤滑組成物に適用される。

【0105】

潤滑組成物は、上記で示した付加的な添加剤をさらに含むことができる。

【0106】

本発明はさらに、潤滑剤組成物における摩耗および摩擦を低減させるための、本明細書に記載されたポリマー無機ナノ粒子の使用、ならびに自動变速機油、無段变速機油、エンジンオイル、ギヤオイル、作動油またはグリースとしての、本明細書に記載されたポリマー無機ナノ粒子を含む潤滑剤組成物の使用に関する。

40

【0107】

本発明は、本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む、自動变速機油、無段变速機油、エンジンオイル、ギヤオイル、作動油またはグリースに関する。

40

【0108】

また本発明は、低温時の性能の向上と、耐摩耗性能および耐摩擦性能の向上とを併せて示すオールインワン型の潤滑剤添加剤に関する。したがって、単一の添加剤がすべての特性を併せ持っていることから、このアプローチによって、潤滑剤配合物における異なるパッケージ成分、分散剤および他の添加剤間のいずれの不相容性も回避される。

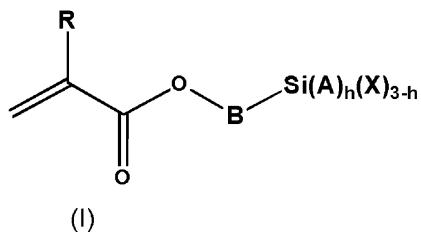
【0109】

実際に、後出の実験の部において、ポリマー無機ナノ粒子を含む潤滑油組成物であって、前記無機ナノ粒子はそれぞれ、1つまたは複数のポリマーに共有結合しており、各ポリマーは、

a)式(I)

50

【化 2 5】



[式中、

10

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2であり、

Si(A)_h(X)_{3-h}は、シラン官能基であり、

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

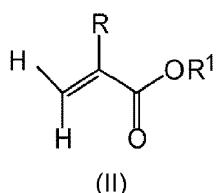
Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族・芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、H、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルエーテル基、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物に由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0.1～50質量%と、

b 1) 式 (I I)

20

【化 2 6】



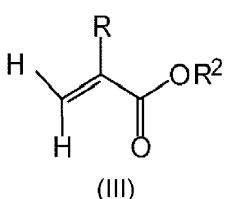
30

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R¹は、1～8個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～30質量%、好ましくは0～5質量%と、

b 2) 式 (I I I)

【化 2 7】



40

[式中、

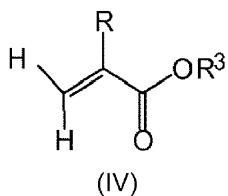
Rは、水素またはメチルであり、R²は、9～15個の炭素原子、好ましくは直鎖で12～15個の炭素原子、さらにより好ましくは直鎖で12～14個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%

50

、より好ましくは20～99.9質量%、さらにより好ましくは40～99.9質量%、さらにより好ましくは40～75質量%と、

b3)式(IV)

【化28】



10

〔式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子、好ましくは直鎖で16～22個の炭素原子、さらにより好ましくは直鎖で16～18個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～99.9質量%、好ましくは0～80質量%、より好ましくは0～70質量%、さらにより好ましくは5～50質量%と

を含み、

少なくとも1つのポリマーモノマーは、モノマー単位b2)もしくはb3)のいずれかまたは双方の混合物を、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも50質量%含み、モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の量は、モノマー単位a)、b1)、b2)およびb3)の混合物が合計で100質量%となるように選択される潤滑油組成物が、耐摩耗および耐摩擦性能を示すだけでなくさらに、低温時の性能の向上をも示すことが実証されている。

【0110】

該ポリマー、無機ナノ粒子、基油、溶媒、本発明の方法およびポリマー無機ナノ粒子に関して上記で示した特徴および選好物はいずれも、粉末、濃縮物および潤滑組成物に適用される。

【0111】

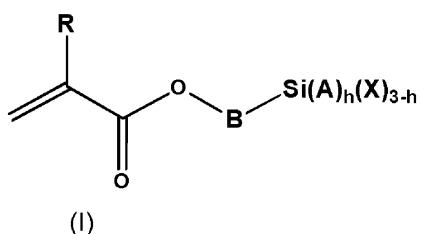
また本発明は、潤滑剤組成物の流動点を降下させるための上記ポリマー無機ナノ粒子の使用、および該ポリマー無機ナノ粒子を含む流動点降下剤に関する。

【0112】

無機ナノ粒子を分散させるための方法

また本発明は、無機ナノ粒子を潤滑油中に分散させるための方法であって、該方法は、前記ナノ粒子を1つまたは複数のポリマーに共有結合させることを含み、各ポリマーは、a.式(I)

【化29】



30

〔式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2であり、

Si(A)_h(X)_{3-h}は、シラン官能基であり、

40

50

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族・芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、H、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルエーテル基、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物に由来する単位と、

b. 1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来する単位であって、前記アルキル基は1～40個の炭素原子を含む単位と
を含む方法に関する。

【0113】

驚くべきことに、本発明の化学修飾無機ナノ粒子を使用した場合には、未修飾無機ナノ粒子の場合と比較して、より多くの量の無機ナノ粒子を油中に分散させることができたことが観察された。

【0114】

加えて、本発明のポリマー無機ナノ粒子は、油中に分散された状態を保ち、粒子のアグリゲーションは観察されない。

【0115】

さらに有利なことに、本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む潤滑油の粘度はわずかにしか影響を受けないのでに対して、未修飾無機ナノ粒子を含む潤滑油の粘度は、分散性が低く油との相容性を示さないことから、劇的に増加する。

【0116】

基油、溶媒、本発明の方法およびポリマー無機ナノ粒子に関して上記で示した特徴および選好物はいずれも、ナノ粒子を分散させるための本方法に適用される。

【0117】

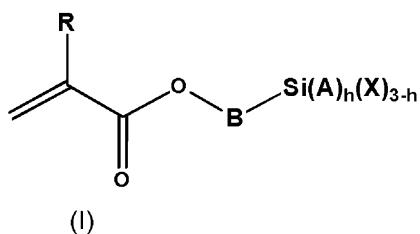
本発明の態様は、以下のとおりである。

【0118】

[1]. ポリマー無機ナノ粒子であって、

a) 式(I)

【化30】



[式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2であり、

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族・芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、H、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルエーテル基、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物に由来する単位と、

10

20

30

40

50

b) 1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来する単位であって、前記アルキル基は1~40個の炭素原子を含む単位と
を含む少なくとも1つのポリマーが無機ナノ粒子に共有結合している、ポリマー無機ナノ粒子。

【0119】

[2]. 式(I)の化合物は、3-(トリエトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリクロロシリル)プロピルメタクリレート、さらにより好ましくは3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートから選択される、[1]記載のポリマー無機ナノ粒子。

【0120】

[3]. 各ポリマーは、請求項1で定義された単位a)および単位b)からなる、[1]または[2]記載のポリマー無機ナノ粒子。

【0121】

[4]. 前記少なくとも1つのポリマーは、コモノマー単位をさらに含み、好ましくは2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドまたはそれらの混合物からなる群から選択される単位をさらに含む、[1]または[2]記載のポリマー無機ナノ粒子。

【0122】

[5]. 前記無機ナノ粒子は、金属酸化物ナノ粒子、金属酸窒化物ナノ粒子、金属酸炭化物ナノ粒子、非金属酸化物ナノ粒子またはそれらの混合物からなる群から選択される、
[1]、[2]、[3]または[4]記載のポリマー無機ナノ粒子。

【0123】

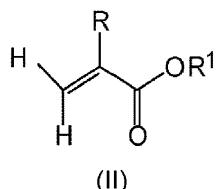
[6]. 前記無機ナノ粒子は、SiO₂またはTiO₂から選択される、[1]、[2]、[3]、[4]または[5]記載のポリマー無機ナノ粒子。

【0124】

[7]. 前記少なくとも1つのポリマーは、

(b1)式(I)

【化31】

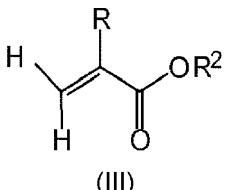


[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R¹は、1~6個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位、および/または

(b2)式(I)

【化32】



[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R²は、7~15個の炭素原子、好ましくは12~15

10

20

30

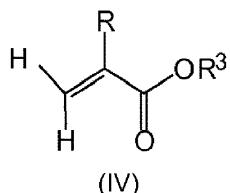
40

50

個の炭素原子、さらにより好ましくは12～14個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位、および/または

(b3)式(I V)

【化33】



10

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子、好ましくは16～22個の炭素原子、さらにより好ましくは16～18個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位

から選択される1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来する単位b)を含む、[1]、[2]、[3]、[4]、[5]または[6]記載のポリマー無機ナノ粒子。

【0125】

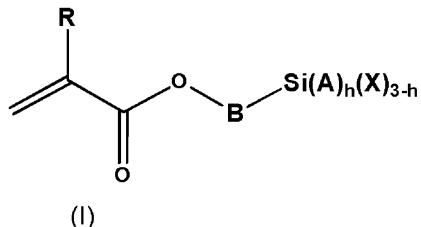
[8] . 前記少なくとも1つのポリマーは、式(I)のモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0.1～50質量%、好ましくは0.5～40質量%、より好ましくは2～35質量%含む、[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]または[7]記載のポリマー無機ナノ粒子。

【0126】

[9] . 前記少なくとも1つのポリマーは、

a)式(I)

【化34】



30

[式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2であり、

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1～C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族・芳香族混合型のC1～C30炭素系基であり、

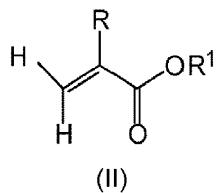
Xは、H、C1または基O Yから選択され、ここで、Yは、H、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1～C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルエーテル基、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2～C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物に由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0.1～50質量%と、

b1)式(I I)

40

50

【化35】

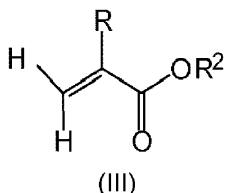


[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R¹は、1～6個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～30質量%と、

b2)式(III)

【化36】



10

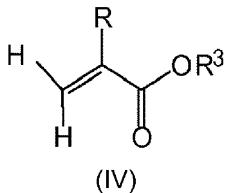
20

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R²は、7～15個の炭素原子、好ましくは直鎖で12～15個の炭素原子、さらにより好ましくは直鎖で12～14個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～75質量%と、

b3)式(IV)

【化37】



30

[式中、

Rは、水素またはメチルであり、R³は、16～40個の炭素原子、好ましくは直鎖で16～22個の炭素原子、さらにより好ましくは直鎖で16～18個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を意味する]の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～75質量%とを含み、

40

前記少なくとも1つのポリマーは、モノマー単位b2)もしくはb3)のいずれかまたは双方の混合物を、モノマー組成物の全質量に対して少なくとも50質量%含み、

モノマーa)、b1)、b2)およびb3)の量は、モノマー単位a)、b1)、b2)およびb3)の混合物の合計が100質量%となるように選択される、[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]または[8]記載のポリマー無機ナノ粒子。

【0127】

[10]. 前記式(II)、(III)および(IV)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位は、

(b1)式(II)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来す

50

る単位を、モノマー組成物の全質量に対して0～5質量%と、
 (b2)式(III)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して40～75質量%と、
 (b3)式(IV)の1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を、モノマー組成物の全質量に対して5～50質量%とを含む、[9]記載のポリマー無機ナノ粒子。

【0128】

[11]. 前記少なくとも1つのポリマーは、5,000～200,000g/mol、より好ましくは5,000～120,000g/molの質量平均分子量を有する、[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]または[10]記載のポリマー無機ナノ粒子。
 10

【0129】

[12]. [1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]または[11]記載のポリマー無機ナノ粒子の製造方法であって、
 (i)式(I)のモノマー-a)と、1つまたは複数のC1～C40アルキル(メタ)アクリレートに由来するモノマー-b)とを含むモノマー組成物を重合させることにより、[1]～[11]で定義されたポリマーを製造することと、
 (ii)次いで、工程(i)のポリマーを無機ナノ粒子と共有結合させることとを含む方法。

【0130】

[13]. 前記工程(ii)の反応を、基油または有機溶媒、好ましくはAPIのグループI、グループII、グループIIIもしくはグループIVの基油、トルエン、ヘプタンまたはそれらの混合物中で行う、[12]記載の方法。
 20

【0131】

[14]. 第2の反応工程(ii)を、4000rpm超の高速での混合と、任意に超音波処理とにより行う、[12]または[13]記載の方法。

【0132】

[15]. 前記重合工程(i)を、反応性シラン含有連鎖移動剤、好ましくは3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを使用して行う、[12]、[13]または[14]記載の方法。
 30

【0133】

[16]. 前記少なくとも1つのポリマーは、シラン含有連鎖移動剤に由来するポリマー鎖末端を含むか、または[15]記載の重合法により得ることができる、[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]または[11]記載のポリマー無機ナノ粒子。

【0134】

[17]. [1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]もしくは[11]または[16]記載のポリマー無機ナノ粒子を含む濃縮物であって、前記ポリマー無機ナノ粒子が基油または有機溶媒中に分散されている、濃縮物。

【0135】

[18]. [1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]もしくは[11]または[16]記載のポリマー無機ナノ粒子を含む、粉末。

【0136】

[19]. [1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]もしくは[11]または[16]のいずれか1つに記載のポリマー無機ナノ粒子を含む、潤滑組成物。

【0137】

[20]. 少なくとも1つの基油を、前記潤滑組成物の全質量に対して50～99.9質量%と、[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]もしくは[11]または[16]記載のポリマー無機ナノ粒子を、前記潤滑組
 50

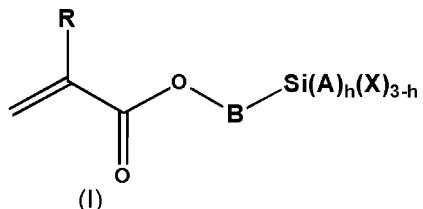
成物の全質量に対して0.01~20質量%と、を含む、[19]記載の潤滑組成物。

【0138】

[21]. 無機ナノ粒子を潤滑油中に分散させるための方法であって、該方法は、前記ナノ粒子を、

a. 式(I)

【化38】



10

[式中、

Rは、HまたはCH₃であり、

O h 2であり、

Aは、分岐鎖または非分岐鎖のC1~C4アルキル基であり、

Bは、分岐鎖または非分岐鎖の、脂肪族、芳香族または脂肪族-芳香族混合型のC1~C30炭素系基であり、

20

Xは、H、C1または基OYから選択され、ここで、Yは、H、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC1~C30アルキル基、アルケニル基、アリール基もしくはアラルキル基、分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2~C30アルキルエーテル基、もしくは分岐鎖もしくは非分岐鎖のC2~C30アルキルポリエーテル基、またはそれらの混合物である]の1つまたは複数の化合物に由来する単位と、

b. 1つまたは複数のアルキル(メタ)アクリレートに由来する単位であって、前記アルキル基は1~40個の炭素原子を含む単位と

を含むポリマーと共有結合させることを含む、方法。

【0139】

[22]. 摩擦および/または摩耗を低減させるための、潤滑油配合物における、[1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]もしくは[11]または[16]記載のポリマー無機粒子の使用。

30

【0140】

[23]. [1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]もしくは[11]または[16]記載のポリマー無機粒子を含む、自動变速機油、無段变速機油、エンジンオイル、ギヤオイル、作動油またはグリース。

【0141】

[24]. 潤滑剤組成物の流動点を降下させるための、[9]または[10]記載のポリマー無機粒子の使用。

【0142】

[25]. [9]または[10]記載のポリマー無機粒子を含む、流動点降下剤。

40

【実施例】

【0143】

本発明を、以下の非限定的な実施例によりさらに説明する。

【0144】

実験の部

本発明を、実施例および比較例を参照して以下で詳細にさらに説明するが、これは何ら本発明の範囲の限定を意図するものではない。

【0145】

表1に、本発明の実施例および比較例のそれぞれのモノマー組成物についてまとめる。

50

【0146】

- ポリマー P 1 ~ P 7 ならびに P 12 および P 13 を、本発明の実施例に使用するものとする。

【0147】

- ポリマー P 8 ~ P 11 を、比較例に使用するものとする。

【0148】

本発明によるシラン含有コポリマー（ポリマー P 1 ~ P 7、P 12 および P 13）の製造ポリ（メチルメタクリレート）標準物質を使用してキャリブレーションを行うゲル浸透クロマトグラフィー（G P C）により、ポリマーの質量平均分子量を測定した。溶離液としてテトラヒドロフラン（T H F）を使用する。

10

【0149】

例ポリマー 1 (P 1) : 本発明によるシラン含有コポリマーの製造

3 - (メタクリロイルオキシ)プロピル]トリメトキシシラン 300 g、ラウリルメタクリレート (C 12 ~ C 14 アルキル (メタ)アクリレート) 700 g および n - ドデシルメルカプタン (n - D D M) 39 g を、2 リットルの四ツ口丸底フラスコに充填した。C 型攪拌ロッドを使用してこの反応混合物を攪拌し、窒素で不活性化させ、110 ℃ に加熱した。この反応混合物が設定温度に達したら、反応器に t - ブチルペルオクトエートを 3 時間かけて供給した。t - ブチルペルオクトエート 0.13 g を最初の 1 時間で供給し、t - ブチルペルオクトエート 0.63 g を次の 1 時間で供給し、t - ブチルペルオクトエート 1.75 g を次の 1 時間で供給した。最後の開始剤を供給した後に、この反応物を 110 ℃ で 1 時間保持した。残留モノマーをガスクロマトグラフィーにより測定して、モノマー転化率が良好であることを確認した。得られたポリマーは、11800 g / モル (P MMA 標準物質) の質量平均分子量を有する。

20

【0150】

ポリマー例 2 - 7、12、13 (P 2 ~ P 7、P 12、P 13) :

ポリマー 1 (P 1) と同一の製造方法を用いて、8 種のさらなるポリマーを製造した。充填するモノマーの質量百分率ならびに充填する連鎖移動剤の質量百分率および種類を、表 1 および表 9 に従って変更した。

【0151】

ポリマー P 5 およびポリマー P 6 は、第 3 級アミン官能基を有するメタクリレートモノマーをも含む。ヘテロ原子が該ポリマー内に極性領域を形成し、該領域が小さな極性分子を引き付け得ることから、この種のアミン官能基は分散剤として作用することが知られている。(Rudnick, L. R. ed., 2009. Lubricant additives: chemistry and applications. CRC press. p. 331 - 332)。

30

【0152】

連鎖移動剤 n - D D M に代えて、ポリマー例 P 7 では連鎖移動剤 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン (M T M O) を使用する。これは、チオールに結合した反応性シラン基を有する。したがって、M T M O を用いて製造されたポリマー例 P 7 は、ポリマー鎖の一方の末端に反応性シラン基を有する。したがって本発明のポリマー例 P 7 では、請求項 1 で定義された式 (I) の反応性シラン含有モノマーと、反応性シラン基を有する連鎖移動剤 M T M O との組合せを使用する。

40

【0153】

比較例用のポリマー（ポリマー P 8 ~ P 11）の製造

ポリマー 1 (P 1) と同一の製造方法を用いて、4 種のさらなるポリマーを製造した。充填するモノマーの質量百分率ならびに充填する連鎖移動剤の質量百分率および種類を、表 1 に従って変更した。

【0154】

ポリマー P 8 および P 9 を、実施例 1 と同一の製造方法により合成したが、ただし連鎖移動剤 M T M O を使用した。したがって、ポリマー P 8 および P 9 はポリマー鎖端にシラン

50

基を1つ有し、ポリマー鎖の残部はアルキル(メタ)アクリレート単位である。このため該ポリマーは、本発明によるポリマー鎖に沿った種々の点ではなく、ポリマー鎖端でしか粒子表面に結合することができない。

【0155】

反応性シラン基を有しないポリアルキル(メタ)アクリレートポリマーは粒子表面に結合できず、したがって安定した分散体を形成し得ないことを説明するための比較例として、比較例ポリマーP10を合成した。この例は、C12～C14アルキル(メタ)アクリレート単位を含む。

【0156】

比較例として、さらに比較例ポリマーP11も合成した。このポリマーは、反応性シラン基を有しないが、古典的な分散剤の化学構造である第3級アミンを有する。

10

【0157】

ポリマー組成および対応する試験結果を、表1にまとめる。

【0158】

【表1】

表1：ポリマー組成

ポリマー番号:		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	比較			
									P8	P9	P10	P11
MEMO	[質量%]	30	8	4	30	30	30	30				
C12～C14 MA	[質量%]	70	92	96	44	67	67	70	100	100	100	97
C16～C18 MA	[質量%]				26							
%DMEAAMA	[質量%]					3						
%DMAPMA	[質量%]						3					3
nDDM	[全モノマーに対する質量%]	3.9	0.9	0.4	3.9	3.9	3.9				3.9	3.9
MTMO								3.0	1.5	3.0		
Mw	[kg/モル]	11.8	64.1	108	14.8	35.8	20.0	14.4	28.0	14.4	14.5	35.8
Mn	[kg/モル]	6.4	24.4	43.9	7.3	9.4	9.6	8.5	15.1	8.5	8.5	9.3
PDI			1.9	2.6	2.5	2.0	3.8	2.2	1.7	1.9	1.7	1.7
												3.8

20

MA = アルキル(メタ)アクリレート

MEMO = 3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート

DMEAAMA = 2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート

DMAPMA = ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド

DDM = ドデシルメルカプタン

MTMO = 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン。

【0159】

本発明によるポリマー無機ナノ粒子濃縮物の製造

40

例1：ポリマー無機粒子の製造

181gのNexbase 3043および9gのAeroxide TiO₂ P90(Evonik Industries社製の市販品: 90±20m²/gの平均表面積(BET))を有するヒュームド二酸化チタン)を、500mLの四ツ口丸底フラスコに充填した。C型攪拌ロッドを使用して300rpmでこの反応混合物を攪拌し、90℃に加熱した。60℃に加熱した50mLのビーカー内で電磁攪拌子を使用して1gのポリマー1と9gのNexbase 3043とをブレンドすることにより、ポリマー溶液を別個に製造した。このポリマー溶液を、丸底フラスコ内の反応混合物に2時間かけて供給した。供給が完了した後、攪拌を継続しながらこの反応混合物を90℃で2時間保持した。これにより、5質量%のポリマー無機TiO₂粒子を含む最終濃縮物を得た。

50

【0160】

例2～16および36～43：さらなるポリマー無機粒子の製造

成分の質量比を以下の表2に従って変更したことを除いて、例1と同一の方法で、さらなる例を製造した。ポリマー溶液フィードを、溶液中のポリマーの量が10質量%となるように、常に調節した。これにより、5質量%のポリマー無機ナノ粒子を含む最終濃縮物を得た。

【0161】

Aeroxide P25は、Evonik Industries社製の市販品であり、 $50 \pm 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積(BET)を有するヒュームド二酸化チタンである。

【0162】

Aerosil 150は、Evonik Industries社製の市販品であり、 $50 \pm 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積(BET)を有するヒュームドシリカである。

【0163】

Aerosil 200は、Evonik Industries社製の市販品であり、 $200 \pm 25 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積(BET)を有するヒュームドシリカである。

【0164】

Aeroxide T805は、Evonik Industries社製の市販品であり、 $35 \sim 55 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積(BET)を有し、有機シラン分子により高度に疎水化されたヒュームド二酸化チタンである。

【0165】**外観**

少量の濃縮物をNexbase 3043基油で希釈して1質量%のポリマー無機ナノ粒子溶液(すなわち、粒子およびポリマーの質量%)とすることにより、各試料についての安定性試験を行った。例1～16または比較例1～4から選択される1つの濃縮物を50mLのガラスピーカー内で室温で1時間ブレンドすることにより、希釈物を製造した。例えば10gの例を40gのNexbase 3043と混合して、1質量%のポリマー無機粒子溶液を得た。

【0166】

比較例5～9は、化学修飾されていない無機ナノ粒子と基油との単純な混合物である。比較例5～8について、表3に記載された油ブレンドにおいて安定性試験を行った。

【0167】

さらに、どちらの層も透明であることから、5ppmのClarifiant社製Solva perm Blue 2B(有機染料)をSiO₂無機ナノ粒子ブレンドに添加することにより、分離を視覚的に強調させた。

【0168】

各希釈物を15mLのガラス製バイアルに入れ、室温で静置した。これらのバイアルについて、ブレンド後、24時間後およびその後1週間毎に、沈殿の兆候を確認した。分散液の安定性および沈殿の量を、4つの区分に分類した：：沈殿せず(バイアル底部に粒子が沈殿していない)；：わずかな沈殿(バイアル底部に若干の粒子が沈殿し始めている)；+：中程度の沈殿(バイアル底部に薄い層あり)、および++：ほぼ完全な沈殿(ほぼすべての粒子が沈殿し、上澄みはほぼ透明である)。

【0169】

得られた結果を、以下の表2および3に示す。

【0170】

10

20

30

40

50

【表2】

本発明による例の番号	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16
Aeroxide P90 [質量%]	4.50	4.00	3.50	3.25												
Aeroxide P25 [質量%]					4.50	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Aerosil 150 [質量%]																
Aerosil 200 [質量%]																
ポリマー-P1 [質量%]	0.5	1.00	1.50	1.75	0.50	1.00									0.50	1.00
ポリマー-P2 [質量%]							1.00									
ポリマー-P3 [質量%]								1.00								
ポリマー-P4 [質量%]									1.00							
ポリマー-P5 [質量%]										1.00						
ポリマー-P6 [質量%]											1.00					
ポリマー-P7 [質量%]												1.00				
Nexbase 3043 [質量%]	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
粒子：ポリマーの質量比	1:0.11	1:0.25	1:0.43	1:0.54	1:0.11	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.11	1:0.25	1:0.11	1:0.25
ポリマー無機ナノ粒子の濃度 [質量%]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
24時間後の安定性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1週間後の安定性	△	△	○	○	△	○	△	△	○	○	○	○	△	○	○	○
3週間後の安定性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○
6週間後の安定性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○

- ○: 沈殿せず (バイアル底部に粒子が沈殿していない)
- △: わずかな沈殿 (バイアル底部に若干の粒子が沈殿し始めている)
- +: 中程度の沈殿 (バイアル底部に薄い層あり)
- ++: (ほぼ完全な沈殿 (ほぼすべての粒子が沈殿し、上澄み(ほぼ)透明である)

表2: 本発明による例

【0 1 7 1】

【表3】

比較例番号	従来技術のポリマー無機粒子		ポリマーと無機粒子とのブレンド		無機粒子			
	化合物1 [質量%]	化合物2 [質量%]	化合物3 [質量%]	化合物4 [質量%]	化合物5 [質量%]	化合物6 [質量%]	化合物7 [質量%]	化合物8 [質量%]
Aeroxide P25	4.0	4.0	4.0	4.0	0.9	0.9	0.9	0.9
Aeroxide P90								
Aerosil 150								
Aerosil 200								
Aeroxide T805								0.9
ポリマー P8	1.0							
ポリマー P9		1.0						
ポリマー P10			1.0					
ポリマー P11				1.0				
Nexbase 3043	95	95	95	95	99.1	99.1	99.1	99.1
粒子：ポリマーの質量比 ノ粒子の濃度 [質量%]	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25
24時間後の安定性	△	△	+	+	+++	+++	+	+
1週間後の安定性	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++
3週間後の安定性	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++
6週間後の安定性	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++

該当なし

- ○：沈殿せず（バイアル底部に粒子が沈殿していない）
- △：わずかな沈殿（バイアル底部に若干の粒子が沈殿し始めている）
- +：中程度の沈殿（バイアル底部に薄い層あり）
- +++：ほぼ完全な沈殿（ほぼすべての粒子が沈殿し、上澄みはほぼ透明である）

表3: 比較例

【0172】

表2および3に、従来技術の潤滑組成物と比較した、本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む潤滑組成物の経時的な安定性を示す。特に表2の結果は、該ポリマー無機ナノ粒子を含む潤滑剤については潤滑剤瓶の底部に沈積物がほとんど存在しない、ないしまったく存在しないのに対して、標準的な無機ナノ粒子を含む潤滑剤については著しい沈殿が観察されることを示している。

【0173】

沈殿とは、懸濁液中の粒子が、該粒子を随伴する流体から沈降し、障壁物に当たって静止する傾向をいう。粒子の沈降により生じる有害作用には、通常は分散剤の使用によって対

処する。しかし、副次的な作用として、この処理によって粒子の添加可能量が低減してしまうことが多い。また、この処理は単に沈降作用を遅延させるだけであって、粒子のアグロメレーションが長期にわたって回避されるわけではない。表2の結果から分かるように、分散剤を含まず、かつ本発明のポリマー無機ナノ粒子を含んで製造された潤滑組成物は、長期にわたって傑出した分散性を示し、油中における該粒子の沈殿はほとんど観察されない、ないしまったく観察されない。

【0174】

図5は、

- 本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む、例6に従って製造された潤滑組成物と、
- 比較例5の潤滑組成物と

を比較する写真を示す。24時間後に、比較例5の潤滑剤について著しい沈殿が観察される。さらにこの沈殿は、容易に分かれる粒子のアグロメレートを含む。対照的に、本発明の例6の潤滑剤は乳白色の外観を有し、アグロメレートを観察することはできない。

【0175】

超音波処理および高速混合を用いたポリマー無機ナノ粒子濃縮物の製造

例17：超音波処理および高速混合を用いたポリマー無機TiO₂粒子の製造

ウルトラタラックス(Ultra-Turrax)を用いて、5gのAEROXIDE(登録商標)TiO₂P90を、94gのNexbase 3043油および1gのポリマー-1の溶液に添加した。この分散液を、室温で7000rpmで30分間激しく処理した。その後、この分散液を、チタン製ソノトロードを具備した超音波処理装置UP400Sを使用して、400ワット、24kHzの超音波により60分間処理した。

【0176】

例18～25：超音波処理および高速混合を用いたさらなるポリマー無機物の製造

成分の質量比を表4に従って変更したことを除いて、例17と同一の方法で、例18～25を製造した。

【0177】

例26：超音波処理および高速混合を用いたさらなるポリマー無機酸化hBN粒子の製造
六方晶窒化ホウ素(hBN)は、10m²/gの平均表面積(BET)を有する市販品である。ナノhBNの粒子径D₅₀は、100nm未満である。

【0178】

hBN粒子表面における利用可能なヒドロキシル基の数を増加させるために、前酸化工程を行った。該工程において、hBNナノ粒子を800のオープンに24時間入れた。赤外分光法により、該粒子においてOH含量が増加していることを確認した。

【0179】

高速ミキサーを使用して、この酸化hBN10gを、85gのNexbase 3043油および5gのポリマーP1の溶液に添加した。この分散液を、室温で7000rpmで30分間激しく処理した。この分散液も、チタン製ソノトロードを具備した超音波処理装置UP400Sを使用して、400ワット、24kHzの超音波により60分間処理した。基油中に15質量%のポリマー無機ナノ粒子を含む最終濃縮物を得た。

【0180】

例27 超音波処理および高速混合を用いた別のポリマー無機hBNの製造

成分の質量比を表4に従って変更したことを除いて、例26と同一の方法で例27を製造した。

【0181】

10

20

30

40

50

【表4】

本発明による例の番号		例 17	例 18	例 19	例 20	例 21	例 22	例 23	例 24	例 25	例 26	例 27
Aeroxide P90	[質量%]	5	10	10	10	20						
Aerosil 200	[質量%]					4	4					
Aeroxide Alu C							10	30				
酸化 hBN										10	5	
ポリマー P1	[質量%]	1	1	2	3	6	0.4	0.8	3	9	5	1.5
Nexbase 3043	[質量%]	94	89	88	87	74	95.6	95.2	87	61	85	93.5
粒子：ポリマーの質量比		1:0.2	1:0.1	1:0.2	1:0.3	1:0.1	1:0.2	1:0.3	1:0.3	1:0.5	1:0.5	1:0.3
ポリマー無機ナノ粒子の濃度	[質量%]	6	11	12	13	26	4.4	4.8	13	39	15	6.5
24 時間後の安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1 過間後の安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3 過間後の安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	
6 過間後の安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	

- ○: 沈殿せず (バイアル底部に粒子が沈殿していない)
- △: わずかな沈殿 (バイアル底部に若干の粒子が沈殿し始めている)
- +: 中程度の沈殿 (バイアル底部に薄い層あり)
- ++: ほぼ完全な沈殿 (ほぼすべての粒子が沈殿し、上澄みはほぼ澄明である)

表4

【0182】

表4に、高速および超音波処理を用いて製造した本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む潤滑組成物の経時的な安定性を示す。特に表4の結果は、該ポリマー無機ナノ粒子を含む潤滑剤については潤滑剤瓶の底部に沈積物がほとんど存在しない、ないしまったく存在しないことを示している。

【0183】

表4の例19を、表2の例2と比較することができる。どちらも、本発明によるポリマー無機ナノ粒子は、Aeroxide P90およびポリマーP1を用いて製造されたものである。例19は安定性が経時に優れており沈殿しないことを示し、一方で超音波処理

を用いずに製造した例 2 は、1 週間後にごくわずかな沈殿を示すが、該沈殿は増加しない。このことは、例 2 の分散液が安定であり、沈殿が、超音波処理を要すると考えられる大きな粒子のアグリゲートに相当することを意味する。

【 0 1 8 4 】

濃縮液（濃縮物）のさらなる安定性試験

H o r i b a L t d . 社製動的光散乱装置 L B - 5 0 0 を使用して、N e x b a s e 3 0 4 3 油中での粒径分布を測定した。

【 0 1 8 5 】

動的光散乱（D L S）は、懸濁した小粒子または溶解したポリマーのサイズ分布プロファイルを調べるのに使用することができる、物理学における技術である。この装置を使用して、分散された材料（例えば無機ナノ粒子または球状ポリマー）の粒径を 3 n m ~ 6 μ m の範囲で測定することができる。この測定は、媒体における粒子のブラウン運動ならびに液体および固体材料の屈折率差による入射レーザ光の散乱に基づくものである。

10

【 0 1 8 6 】

得られた値は、球に相当する粒子の流体力学的直径である。d 5 0 、d 9 0 およびd 9 9 の値は、粒子の 5 0 % 、 9 0 % または 9 9 % 以下が当該粒径分布内にある粒子の流体力学的直径を表すため、検討のため的一般的な基準となる。これらの値が低いほど、粒子の分散性は良好である。これらの値をモニタリングすることにより、粒子の分散安定性についての手がかりを得ることができる。これらの値が非常に増加した場合、粒子は十分に安定化されておらず、経時にアグロメレーションおよび沈殿を生じる傾向にあり、安定性を欠くことになる。媒体の粘性に応じて、（例えば N e x b a s e 基油の場合には）d 9 9 値が 5 0 0 n m 未満であれば粒子が長期にわたって停止状態を保持するため、これを安定な分散体の指標であるということができる。

20

【 0 1 8 7 】

表 4 の例 1 9 、例 2 0 および例 2 1 を、別の安定性試験に供した。該試験において、濃縮された例を、温度が 5 ~ 5 0 で変化する（温度変化を 1 2 時間毎に行う）オーブンに入れた。試料を、表 5 に示す時間間隔で一時的に取り出し、先に記載された D L S 法を用いて粒径分布を測定した。

【 0 1 8 8 】

30

40

50

【表5】

表5

例番号		19	20	21
d50 値:				
製造の	[nm]	104	90	91
1 日後	[nm]	100	81	89
1 週間後	[nm]	105	88	96
2 週間後	[nm]	102	95	95
4 週間後	[nm]	105	94	93
9 週間後	[nm]	108	90	95
d90 値:				
製造の	[nm]	113	98	99
1 日後	[nm]	112	91	98
1 週間後	[nm]	114	97	109
2 週間後	[nm]	113	108	110
4 週間後	[nm]	113	103	99
9 週間後	[nm]	124	98	109
d99 値:				
製造の	[nm]	126	110	110
1 日後	[nm]	115	99	108
1 週間後	[nm]	119	100	114
2 週間後	[nm]	127	114	113
4 週間後	[nm]	126	113	111
9 週間後	[nm]	130	107	114

【0189】

表5の結果から、本発明による潤滑組成物の優れた安定性がさらに実証され、該分散体において生じるアグロメレーションは長期にわたってごくわずかであることが分かる。粒径値は、大幅な増加を示さない。

【0190】

9週間の時間枠内において、d50、d90およびd99値は、わずかに増加はするものの、依然として安定した分散体に相当すると考え得る程度に低い。実際に、これらの値は、前述の500nmを下回ったままであり、測定法の精度を考慮すると（約10相対%）、表5における例のd99値は、1日後では最初に測定された値に近い。比較として、Nexbase 3043基油中のAEROXIDE（登録商標）TiO₂ P90を使用した分散体（粒子2質量%）は、DLS値が747、848および874nm（それぞれd50、d90、d99）となることに言及することができる。

【0191】

ポリマー無機ナノ粒子の分散効率および取扱性

本発明のポリマー無機ナノ粒子の分散性の有効性を説明するために、25gの例21の濃縮物（表4に開示）を、ガラスジャーに入れた。この量の溶液に含まれるTiO₂原料の計算量は、5gである。本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む混合物は乳白色であり、粒子またはアグリゲートを溶液中に見ることができず、またこれらはジャーの底部に沈殿してもいない。室温で観察された油の粘度に及ぼす影響は、わずかである（図4の左側のフラスコを参照のこと）。

【0192】

ポリマー無機ナノ粒子分散液に含まれるTiO₂の量を例示するために、別のジャーに5gのP90 TiO₂粉末を入れた（図4の右側のフラスコを参照のこと）。このジャーに油をブレンドする際に、油と粉末とを十分に混合しないと溶液に増粘が生じ、非常に大

きなアグリゲートが見られ、直ちに沈殿が生じ始めるため、5 g の該 P 9 0 TiO₂ 粉末をこのようなフラスコ内に分散させることは不可能であることが分かった。

【 0 1 9 3 】

この試験から、本発明のポリマー無機ナノ粒子がいかに驚くほど十分に分散されるのかが分かる。これによって、基油の体積が比較的少ない場合であっても、これに比較的多量のナノ粒子を加えることができる。このことは、体積を抑えて取扱性を良くする（例えばマスクが不要であり、流し込みがより容易である）ための、工業用途に向けた非常に大きな利点である。

【 0 1 9 4 】

溶媒中のポリマー無機粒子の製造 - 例 2 8

基油 N e x b a s e 3 0 4 3 に代えて有機溶媒であるトルエンを使用したことを除いて、例 6 を繰り返した。

【 0 1 9 5 】

172 g のトルエンおよび8 g のAeroxide P 2 5 を、500 mL の四ツ口丸底フラスコに充填した。C型攪拌ロッドを使用して300 rpmでこの反応混合物を攪拌し、90℃に加熱した。60℃に加熱した50 mL のビーカー内で電磁攪拌子を使用して2 g のポリマー 1 と 18 g のN e x b a s e 3 0 4 3 とをブレンドすることにより、ポリマー溶液を別個に製造した。このポリマー溶液を、丸底フラスコ内の反応混合物に2時間かけて供給した。供給が完了した後、攪拌を継続しながらこの反応混合物を90℃で3時間保持した。トルエンを、ロータリーエバボレーションにより、100℃および15 mmHg 未満の圧力で除去した。本発明のポリマー無機ナノ粒子を100質量%含む最終的な乾燥粉末を得た。該乾燥粉末を、その後に分散させることができる（例 2 8）。

【 0 1 9 6 】

同一の安定性試験を繰り返した。該試験において、0.5 g の例 2 8 の乾燥粉末を、4.9 . 5 g のN e x b a s e 3 0 4 3 中に分散させた。例 6 と同一の良好な安定性の結果が得られた。該例 6 では、同一のポリマー無機ナノ粒子を、例 2 8 に記載された溶媒に代えて、N e x b a s e 3 0 4 3 中で製造した。

【 0 1 9 7 】

本発明による潤滑組成物の摩耗特性および摩擦特性の測定

潤滑配合物を、以下の表 7 に示す質量比に従って製造し、以下に記載する3つの方法を用いてその摩擦および摩耗性能を試験した。

【 0 1 9 8 】

四球式摩耗試験による摩耗の低減の測定

四球式摩耗試験を、D I N 5 1 3 5 0 の第5部に準拠して300 N の印加力で行った。使用した設定は、D I N 5 1 3 5 0 の第1部に記載のとおりとした。試験後、摩耗痕をデジタルカメラにより測定し、平均結果を算出した。

【 0 1 9 9 】

表 8 に、四球式摩耗試験の結果をまとめた。

【 0 2 0 0 】

参照基油であるN e x b a s e 3 0 4 3 の場合には、0.929 mm の平均摩耗痕が生じる。

【 0 2 0 1 】

比較例 5 は、未修飾のAeroxide P 2 5 TiO₂ ナノ粒子を含む配合物を表す。この比較例 5 の場合には、参照油と比較して摩耗痕径がわずかにしか低減しない。

【 0 2 0 2 】

比較例 9 は、参照油におけるポリマー P 1 の単純なブレンドである（粒子を含まない）。このポリマーの場合、ブランク油と比較すると摩耗が低減する。

【 0 2 0 3 】

例 2 8 は、ポリマー P 1 およびAeroxide P 2 5 を使用して合成されたポリマー無機粒子を含有する。この粒子は配合物中で十分に分散され、安定している。摩耗痕径を

10

20

30

40

50

測定したところ、基油参照と比較して 36 % 低減している。

【0204】

ミニトラクションマシンによる摩擦の低減の測定

PCS Instruments 社製の MTM 2 なる名称のミニトラクションマシンを使用して、2つの異なる試験法に従って摩擦係数を測定した。試験条件を、以下の表 6 に記載する。SRR は、すべり率 (Sliding Roll Ratio) を指す。このパラメータを、2時間の試験の間一定に保持する。該パラメータは、(UBall - UDissc) / U と定義され、ここで、(UBall - UDissc) はすべり速度を表し、U は、 $U = (U_{Ball} + UDissc) / 2$ により与えられる引込み速度を表す。

【0205】

【表 6】

表6：摩擦の低減を測定するためのプロトコル

	方法1	方法2
試験リグ	PCS Instruments 社製MTM 2	
円板	高研磨ステンレス鋼AISI 52100 円板径 46mm	
球	高研磨ステンレス鋼AISI 52100 球径 19.05mm	
周波数/長さ		0.5 Hz / 4mm
速度	5~2500 mm/秒	
温度	100°C	100°C
荷重	30N	47N
SRR	50%	200%

【0206】

MTM 方法 1 に従って、各ブレンドについてすべての速度範囲にわたって摩擦係数を記録し、ストライベック曲線を得る。表 7 に列記した配合物について、これらの条件に従って摩擦試験を行った。その結果を、以下の表 8 に開示する。

【0207】

本発明によるポリマー無機ナノ粒子の摩擦および摩耗に関する有益性をさらに説明するために、MTM 方法 2 に従って、PCS Instruments 社製のミニトラクションマシン MTM 2 を、上記表 6 に記載したものとは別のプロトコルで使用した。この方法では、往復システムを使用して摩擦係数を経時的に測定した。球をロックし、純粋なすべり条件を適用した。この試験の終了時に円板の長さ 4 mm にわたる摩耗痕および球の摩耗痕が得られ、これらを測定した。試験終了時の摩擦係数を報告した。

【0208】

図 1 および 2 に、各試料についてのストライベック曲線、すなわち摩擦係数を速度の関数としてプロットしたものを見ます。

【0209】

摩擦の低減をパーセンテージで表すために、定量化可能な結果を数値として表すことができ、これは、台形則を用いたすべり速度 5 mm / 秒 ~ 35 mm / 秒 の範囲での摩擦値曲線の積分により得られる。面積は、選択した速度レジームにわたる「全摩擦」に相当する。面積が小さいほど、試験した製品の摩擦の低減効果が大きい。参照油の値を使用することにより、摩擦の低減のパーセンテージを算出した。したがって、負および正の値はそれぞれ、摩擦係数の増加および低減を示す。値を参照油と関連付けて以下の表にまとめる。

【0210】

10

20

30

40

50

【表7】

潤滑剤例番号	Nexbase 3043	化合物 5	化合物 10	化合物 11	例 28	例 29	例 30	例 31	例 32	例 33	例 34	例 35	例 36	例 36
化合物 2	[質量%]		22.5											
化合物 5	[質量%]	100												
ポリマー P1	[質量%]	0.1												
例 5	[質量%]		20											
例 6	[質量%]								22.5					
例 9	[質量%]									22.5				
例 10	[質量%]										22.5			
例 11	[質量%]											22.5		
例 12	[質量%]												22.5	
例 19	[質量%]													
例 20	[質量%]													
Nexbase 3043	[質量%]	100	0	99.9	77.5	77.5	90	99	90	99	77.5	77.5	77.5	77.5
潤滑剤組成物における各成分%														
Aeroxide P25	[質量%]	0.9	0.9*	0.9*										
Aeroxide P90	[質量%]				1.0*	0.1*	1*	0.1*						
ポリマー P1	[質量%]	0.1		0.1*	0.2*	0.02*	0.03*	0.03*	0.225*					
ポリマー P4	[質量%]									0.225*				
ポリマー P5	[質量%]										0.225*			
ポリマー P6	[質量%]										0.225*			
ポリマー P7	[質量%]											0.225*		
ポリマー P9	[質量%]		0.225*										0.225*	
Nexbase 3043	[質量%]	100	99.1	99.1	98.875	99	98.8	99.88	98.7	99.87	98.875	98.875	98.875	98.875

*共有結合

表7

【0 2 1 1】

【表 8】

例番号		NB3043	化合物5	化合物10	化合物11	例28	例29	例30	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例36
四球式 摩耗試験	摩耗痕径 [mm]	0.929	0.78	0.676	0.59										
	低減 %	参照	16.0	27.2	36.5										
MTM 方法 1	5~35 mm/秒 の摩擦面積	3.44	5.63	2.62	4.22	2.3					2.4	2.91	2.44	2.77	2.85
	低減 %	参照	-63.7	23.8	-22.7	33.1					30.2	15.4	29.1	19.5	17.2
	7200 秒での 摩擦係数	0.148		0.143			0.128	0.124	0.128	0.123					
	低減 %	参照		3.4			13.5	16.2	13.5	16.9					
MTM 方法 2	球 摩耗痕径 [mm]	0.501		0.492			0.381	0.464	0.344	0.441					
	低減 %	参照		1.8			24.0	7.4	31.3	12.0					
	円板 摩耗痕径 [mm]	0.472		0.439			0.349	0.435	0.337	0.416					
	低減 %	参照		7.0			26.1	7.8	28.6	11.9					

表8

【0 2 1 2】

図1のストライベック曲線および表8の結果に示すとおり、すべり速度5 mm / 秒 ~ 35 mm / 秒の範囲で算出した全摩擦の結果から、本発明の例28は、対応する比較例および参照N e x b a s e 3 0 4 3油よりも、摩擦の低減に関して非常に良好な効果を示すことが明確に示される。N e x b a s e 3 0 4 3は参照基油であり、3.44 mm / 秒の摩擦面積を生じる。比較例5は、不安定なTiO₂粒子を含む配合物を表し、この不安定な分散体によって摩擦面積が著しく増加する。比較例10は、ポリマー無機粒子の合成に使用したポリマーP1を含有しており、これによって、基油と比較して摩擦面積が減少する。これとは対照的に、例28は本発明のポリマー無機ナノ粒子を含有しており、これは

最良の効果を明確に示しており、これによって、参照と比較して摩擦面積が33%減少する。

【0213】

不安定な粒子は測定が困難であり、試験手順中に沈降することが観察された。MTM方法1で生じた、参照油と比較した摩擦の増加によって、この作用がさらに実証された。当業者は、不安定な粒子ではナノ粒子がその所望の効果を発揮することができないことを知つてあり、したがって不安定な分散体をそれ以上試験しなかった。

【0214】

図2に、本発明の例33～36、基油参照および比較例11についてのストライベック曲線を示す。ここでも、本発明のポリマー無機ナノ粒子を含む潤滑組成物のすべり速度5mm/s～35mm/sについての摩擦の低減を観察することができる。比較例11は、従来技術の修飾ナノ粒子により構成されており、ここで、ポリマーは、ポリマー鎖に沿って何らシラン基を有しておらず、ポリマー鎖端の単一の反応性シラン基を介して粒子に結合している。比較例11の潤滑組成物は、比較例5のナノ粒子の不安定な分散体の潤滑組成物と同様に、基油と比較して摩擦の増加を示す(図1および2を参照のこと)。本発明のポリマー無機ナノ粒子を使用した場合に、摩擦の最も良好な低減が得られる。

10

【0215】

MTM方法2の結果から、ポリマー無機ナノ粒子の性能の向上がさらに実証される。本発明の例29～32のいずれについても、最終的な摩擦係数値は、参照基油またはポリマーP1のみを含有する配合物と比較して、摩擦の低減を示す。例30および32はポリマー無機ナノ粒子を0.1質量%しか含有していないが、それでも摩擦は低減する。

20

【0216】

さらなる摩耗痕試験を行った(表8-MTM方法2を参照のこと)。MTM方法2が完了した後に、球および円板において摩耗痕を測定した。この場合にも、ポリマー無機粒子によって、ポリマーP1配合物および参照基油と比較して、球および円板の双方において摩耗痕が低減している(図3を参照のこと)。

【0217】

得られたこれらの結果は、入手可能な従来技術の文献からは予見し得るものではなかった。本発明によるポリマー無機ナノ粒子によって、該粒子を混合した潤滑油組成物に対して耐摩耗性および耐摩擦性が提供される。本発明の化学修飾ナノ粒子は、摩擦および摩耗挙動に対して好影響を及ぼすとともに、潤滑油において長期間にわたり優れた安定性を保持することが実証された。

30

【0218】

本発明による潤滑剤組成物の流動点特性の測定

流体の流動点とは、試料が半固体になってその流動性を失う時点の温度測定値をいう。ASTM D97およびASTM D5949に準拠して、流動点を、1°または3°のいずれかの間隔で測定する。「凝固点」も同様に測定するが、ただしこの温度は0.1°間隔で記録するため、より良好な分解能が提供される。提供された例についての凝固点を、ASTM D7346に準拠して、PAC社製の機器MPP-5Gsを使用して測定した。

40

【0219】

前述のように、本発明による一部の特定のポリマー無機ナノ粒子は、耐摩耗および耐摩擦の性能を示すだけでなく、潤滑剤組成物の流動点をも降下させ得ることが観察された。これらのポリマー無機ナノ粒子は、式(I)のシラン含有モノマーに加えて、7～15個の炭素原子、好ましくは直鎖で12～14個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレート単位、16～40個の炭素原子、好ましくは直鎖で16～18個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレート単位、または双方の混合物、および場合により、上記の任意の他のアルキル(メタ)アクリレートモノマーまたはコモノマーを有するポリマーを使用して製造される。

【0220】

表9に、流動点降下作用ならびに耐摩耗性および耐摩擦性を示すポリマー無機ナノ粒子の

50

製造に有用ないくつかのシラン含有ポリマー組成を示す。

【0221】

【表9】

表9

ポリマー番号:		P1	P4	P12	P13
MEMO	[質量%]	30	30	8	30
C12-C14 MA	[質量%]	70	44	66	
C16-C18 MA	[質量%]		26	26	70
nDDM	[全モノマーに対する質量%]	3.9	3.9	0.9	3.9
Mw	[kg/モル]	11.8	14.8	61.4	16.3
Mn	[kg/モル]	6.4	7.3	25.5	7.92
PDI		1.9	2	2.4	2.1

10

【0222】

表9のこれらのシラン含有ポリマーを使用して、以下の表10に示す組成に従って、いくつかのポリマー無機ナノ粒子を製造した。

【0223】

20

【表10】

表10

例番号		例 6	例 37	例 38	例 9	例 39	例 40	例 41	例 42	例 43
Aeroxide P25	[質量%]	4	4		4					4
Aeroxide P90	[質量%]			4		4	4			
Aerosil 150	[質量%]							4	4	
ポリマー P1	[質量%]	1								
ポリマー P4	[質量%]				1	1			1	
ポリマー P12	[質量%]						1	1		1
ポリマー P13	[質量%]		1	1						
Nexbase 3043	[質量%]	95	95	95	95	95	95	95	95	95
粒子 : ポリマーの質量比		1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25
ポリマー無機ナノ粒子の濃度	[質量%]	5	5	5	5	5	5	5	5	5

30

【0224】

表11の処方に従って、表10ポリマー無機ナノ粒子を使用して、いくつかの潤滑組成物を製造した。

40

【0225】

本発明によるポリマー無機ナノ粒子の濃縮物に相当する例6を、各潤滑組成物におけるポリマー無機ナノ粒子の量が1質量%、1.5質量%、2質量%および3質量%（4つの異なる希釈物）となるように希釈して、潤滑組成物を製造した。凝固点を測定した。

【0226】

加えて、例6の濃縮物に含まれるポリマー無機ナノ粒子の合成に使用する個々の成分も希釈して、潤滑組成物を製造した。

- ポリマーP1を、0.1質量%、0.2質量%、0.3%および0.5質量%（この場合も4つの異なる希釈物）で、Nexbase 3043基油にブレンドした。

- Aerioxide P25粒子も、0.8質量%、1.2質量%および1.6質量%（

50

3つの異なる希釈物)で、超音波を60分間使用して基油中に一時的に分散させた。

【0227】

【表11】

表10

例番号		例6	例37	例38	例9	例39	例40	例41	例42	例43
Aeroxide P25	[質量%]	4	4		4					4
Aeroxide P90	[質量%]			4		4	4			
Aerosil 150	[質量%]							4	4	
ポリマーP1	[質量%]	1								
ポリマーP4	[質量%]				1	1				1
ポリマーP12	[質量%]						1	1		1
ポリマーP13	[質量%]		1	1						
Nexbase 3043	[質量%]	95	95	95	95	95	95	95	95	95
粒子：ポリマーの質量比		1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25	1:0.25
ポリマー無機ナノ粒子の濃度	[質量%]	5	5	5	5	5	5	5	5	5

【0228】

表11に示すように、C16以上の直鎖アルキル鎖を含まないポリマーは、油の凝固点にほとんど影響を及ぼさない(比較例12～15と参照基油とを比較して参照のこと)。実際には、これによって特定の添加量で凝固点が悪化する(比較例12～14を参照のこと)。粒子も、油の凝固点にほとんど影響を及ぼさなかった(比較例16～18を参照のこと)。

【0229】

驚くべきことに、ポリマー無機粒子は、個々の成分(ポリマー単独または粒子単独)のいずれよりも優れており、これによって油の凝固点が顕著に降下し、凝固点は-32.4に達する。ポリマーP1は直鎖でC16以上のアルキル鎖を有しないため、この結果はさらにより驚くべきものである。良好な流動点降下特性を示すためには、ポリ(アルキル)メタクリレート型PPDが、16～30個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレートに由来するモノマー単位を有する必要があることが当技術分野において知られている。対照的に、本発明では驚くべきことに、16～30個の炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレート単位をほとんどまたはまったく使用しない場合であっても、上述のポリマー無機粒子によって流動点の改善が提供されることが判明した。

【0230】

以下の表12に示すように、ポリマーP13(C12～C14アルキル(メタ)アクリレートモノマーを有しないポリマー)を製造するための、高い割合の直鎖C16～C18アルキル(メタ)アクリレートモノマー、表9を参照のこと)と、種々の無機ナノ粒子とを使用して、さらなるポリマー無機粒子を製造した。

【0231】

10

20

30

40

50

【表12】

表12

			比較例				例	
例番号		NB3043	17	19	20	21	47	48
Aeroxide P25	[質量%]		1.2					
Aeroxide P90	[質量%]			1.2				
Aerosil 150	[質量%]				1.2			
ポリマー P13	[質量%]					0.3		
例 37	[質量%]						30	
例 38	[質量%]							30
Nexbase 3043	[質量%]	100	98.8	98.8	98.8	99.7	70	70
潤滑剤組成物における各成分%								
Aeroxide P25	[質量%]		1.2				1.2*	
Aeroxide P90	[質量%]			1.2				1.2*
Aerosil 150	[質量%]				1.2			
ポリマー P13	[質量%]					0.3	0.3*	0.3*
Nexbase 3043	[質量%]	100	98.8	98.8	98.8	99.7	98.5	98.5
凝固点	[°C]	-17.8	-18.5	-18.9	-18	-18.1	-23.3	-22

*共有結合

10

20

【0232】

ここでも、ポリマー無機粒子は両成分より優れており、これによって最終的な油の流動点が顕著に降下する（表12の例47および48と比較例17、19～20とを比較して参照のこと）。

【0233】

ポリマーP4およびポリマーP12を使用して、以下の表13に示すさらなるポリマー無機ナノ粒子を合成した。

【0234】

30

40

50

【表13】

表13

例番号		例 49	例 50	例 51	例 52	例 53	例 54	例 55	例 56
例 9	[質量%]	30						20	40
例 39	[質量%]		30						
例 40	[質量%]			30					
例 43	[質量%]				30				
例 41	[質量%]					30			
例 42	[質量%]						30		
Nexbase 3043	[質量%]	70	70	70	70	70	70	80	60
潤滑剤組成物における各成分% (*共有結合)									
Aeroxide P25	[質量%]	1.2*			1.2*			0.8*	1.6*
Aeroxide P90	[質量%]		1.2*	1.2*					
Aerosil 150	[質量%]					1.2*	1.2*		
ポリマー P4	[質量%]	0.3*	0.3*				0.3*	0.2*	0.4*
ポリマー P12	[質量%]			0.3*	0.3*	0.3*			
Nexbase 3043	[質量%]	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	99	98
凝固点	[°C]	-40	-32.4	-34.6	-40	-40.8	-38.9	-38.8	-40.2

表13の例49～56も顕著な流動点効果を示す。

【0235】

図6に、ポリマーP1で構成された潤滑組成物（表11の比較例12～15）、Aeroxide P25ナノ粒子を含む潤滑組成物（表11の比較例16～18）、基油参照（表11）および本発明の例6のポリマー無機ナノ粒子濃縮物を使用して製造された潤滑組成物（表11の比較例43～46の潤滑組成物に相当）ならびに本発明の例9（表13の例49、55、56の潤滑組成物に相当）の凝固点を示す。

【0236】

略称および定義の列記

Aeroxide P90は、Evonik Industries社製の市販品であり、 $90 \pm 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積(BET)を有するヒュームド二酸化チタンである。

【0237】

Aeroxide P25は、Evonik Industries社製の市販品であり、 $50 \pm 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積(BET)を有するヒュームド二酸化チタンである。

【0238】

Aerosil 150は、Evonik Industries社製の市販品であり、 $150 \pm 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積(BET)を有するヒュームドシリカである。

【0239】

Aerosil 200は、Evonik Industries社製の市販品であり、 $200 \pm 25 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積(BET)を有するヒュームドシリカである。

【0240】

Aeroxide T805は、Evonik Industries社製の市販品であり、 $35 \sim 55 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積(BET)を有し、有機シラン分子により高度に疎水化されたヒュームド二酸化チタンである。

【0241】

Aeroxide AluCは、Evonik Industries社製の市販品であり、 $100 \pm 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の平均表面積(BET)を有するヒュームド酸化アルミニウムである。

10

20

30

40

50

【 0 2 4 2 】

N e x b a s e 3 0 4 3 (N B 3 0 4 3) は、 N e s t e 社製の市販品であり、無色で、触媒を用いて水添異性化して脱ろうした A P I のグループ I I I 基油であり、高イソパラフィン系の水添炭化水素を含む。

【 0 2 4 3 】

C l a r i a n t 社製 S o l v a p e r m B l u e 2 B は、青色の有機染料である。

【 0 2 4 4 】

M E M O = 3 - (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート

D M A E M A = 2 - (ジメチルアミノ) エチルメタクリレート

D M A P M A = ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド

D D M = ドデシルメルカプタン

10

M T M O = 3 - メルカブトプロピルトリメトキシラン。

【 0 2 4 5 】

「 C 1 2 ~ C 1 4 M A 」 という略称は、直鎖の C 1 2 メタクリレート約 7 3 質量 % および直鎖の C 1 4 メタクリレート 2 7 質量 % を含有するアルキルメタクリレート混合物を指す。

【 0 2 4 6 】

「 C 1 6 ~ C 1 8 M A 」 という略称は、直鎖の C 1 2 メタクリレート約 1 質量 % 、直鎖の C 1 4 メタクリレート 5 質量 % 、直鎖の C 1 6 メタクリレート 3 0 質量 % 、直鎖の C 1 8 メタクリレート 6 3 質量 % および C 2 0 メタクリレート 1 質量 % を含有するアルキルメタクリレート混合物を指す。

20

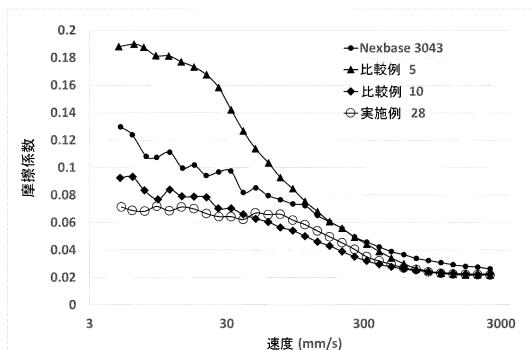
30

40

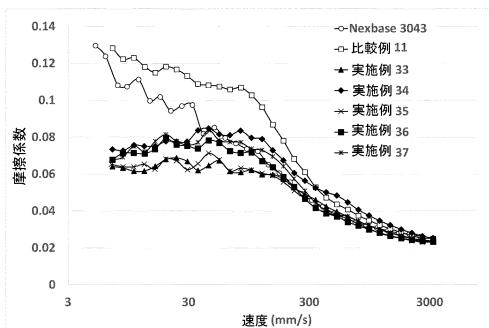
50

【図面】

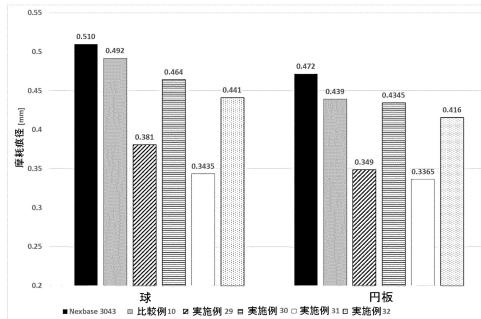
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

Figure 4



10

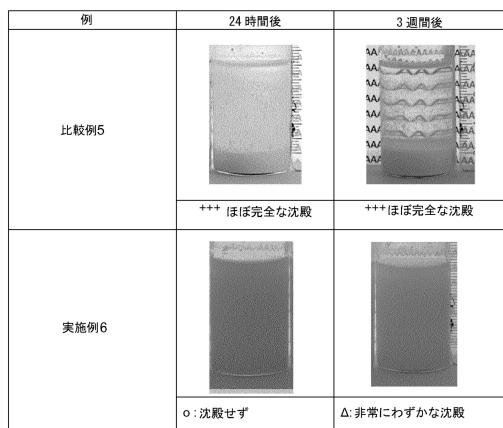
20

30

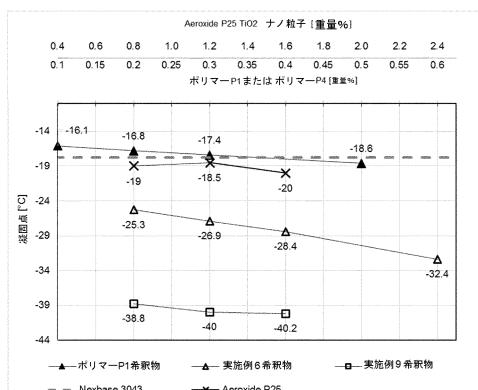
40

50

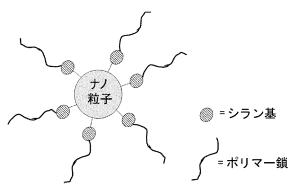
【図 5】



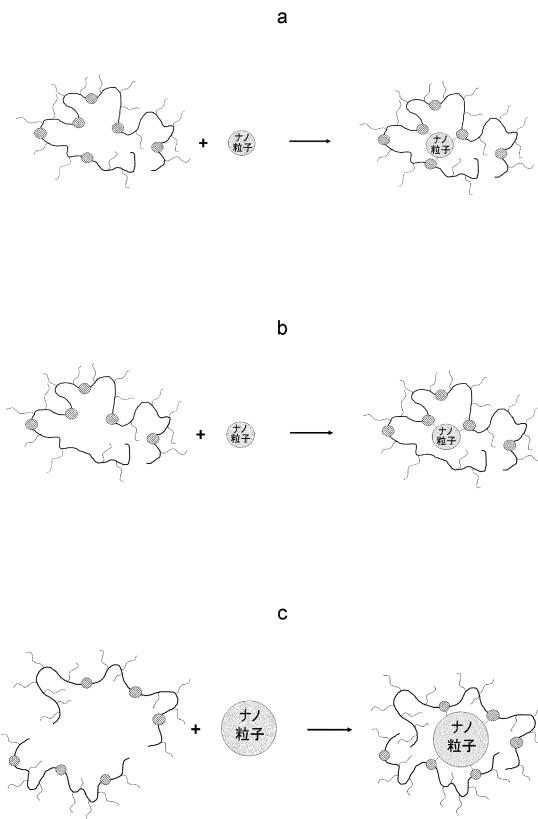
【図 6】



【図 7】



【図 8】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I
C 10M 125/20 (2006.01)	C 10M 125/20
C 10M 125/08 (2006.01)	C 10M 125/08
C 10M 125/26 (2006.01)	C 10M 125/26
C 10M 101/02 (2006.01)	C 10M 101/02
C 10M 107/02 (2006.01)	C 10M 107/02
C 08F 220/10 (2006.01)	C 08F 220/10

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ソフィア シラク

アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア ブリマス・ミーティング ノースビュー ブールヴァード 1616

(72)発明者 チアン メテハン トゥルハン

ドイツ連邦共和国 ディープアク ノアトリング 88

(72)発明者 ダニエル ネス

ドイツ連邦共和国 ハーナウ ゲアトナーシュトラーセ 52

(72)発明者 ジェニフェール オルザンジエ

ドイツ連邦共和国 フランクフルト・アム・マイン マウアーヴェーク 12

(72)発明者 マクシミリアン コルネリウス

ドイツ連邦共和国 フランクフルト・アム・マイン ホーフハウスシュトラーセ 7

審査官 中落 臣諭

(56)参考文献 特開2009-209355 (JP, A)

特開2013-097304 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 08F 6/00 - 246/00 ; 301/00

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)