

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-131853

(P2007-131853A)

(43) 公開日 平成19年5月31日(2007.5.31)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C 1 OM 169/04</b>	(2006.01)	C 1 OM 169/04
<b>C 1 OM 103/00</b>	(2006.01)	C 1 OM 103/00
<b>C 1 OM 103/06</b>	(2006.01)	C 1 OM 103/06
<b>C 1 OM 139/00</b>	(2006.01)	C 1 OM 103/06
<b>C 1 OM 137/10</b>	(2006.01)	C 1 OM 139/00

審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

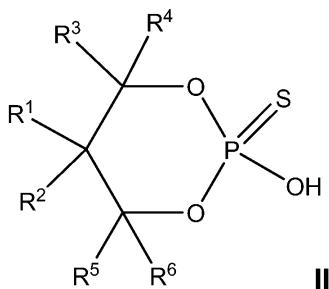
(21) 出願番号	特願2006-304299 (P2006-304299)	(71) 出願人	391007091 アフトン・ケミカル・コーポレーション A f t o n C h e m i c a l C o r p o r a t i o n アメリカ合衆国バージニア州23219リ ツチモンド・スプリングストリート500
(22) 出願日	平成18年11月9日 (2006.11.9)	(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	60/734757	(72) 発明者	デイビッド・ジェイ・デゴニア アメリカ合衆国バージニア州23114ミ ドロシアン・クリアウォータードライブ1 2708
(32) 優先日	平成17年11月9日 (2005.11.9)	(72) 発明者	チップ・ヒューイット アメリカ合衆国バージニア州23238リ ツチモンド・ロルフウェイ1813
(33) 優先権主張国	米国(US)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	11/372176		
(32) 優先日	平成18年3月9日 (2006.3.9)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

(54) 【発明の名称】潤滑剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐摩耗性、熱安定性、酸化安定性等にすぐれたギアオイルの提供。

【解決手段】ホウ素含有化合物、および硫黄を含んだリン含有化合物とその塩例えば式Iの化合物及びそのアミン塩の少なくとも一つを含んだ組成物が開示されている。当組成物の作り方、および使用方法もまた開示されている。



10

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ホウ素含有化合物；および

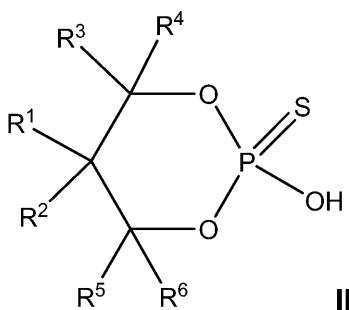
硫黄を含んだリン含有化合物とその塩の少なくとも一つを含んでなる潤滑剤組成物。

## 【請求項 2】

硫黄を含んだリン含有化合物が化学式(II)の化合物である請求項1に記載の組成物

:

## 【化1】

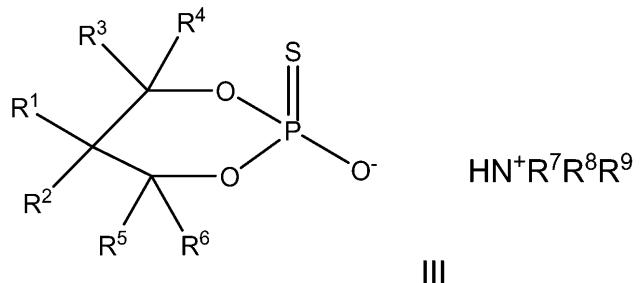


式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、水素、シアノ、および約1から約30の炭素原子を含んだヒドロカルビル基から成るグループから独立して選択される。

## 【請求項 3】

硫黄を含んだリン含有化合物の塩が化学式(III)の化合物である請求項1に記載の組成物：

## 【化2】



式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、およびR<sup>9</sup>は、水素、シアノ、および約1から約30の炭素原子を含んだヒドロカルビル基から成るグループから独立して選択される。

## 【請求項 4】

請求項1に記載の潤滑剤組成物を潤滑剤として使用することを含んで成る、車のギアを潤滑する方法。

## 【請求項 5】

請求項1による潤滑剤組成物を車のギアに加えることを含んで成る、車のギアの摩耗保護性を向上させる方法。

## 【請求項 6】

請求項1による潤滑剤組成物を車のギアに加えることを含んで成る、車のギアの熱安定性を向上させる方法。

## 【請求項 7】

請求項1に記載の潤滑剤組成物を潤滑剤として使用することを含んで成る、車軸の潤滑方法。

## 【請求項 8】

請求項1による潤滑剤組成物を車軸に加えることを含んで成る、車軸の摩耗保護性を向上させる方法。

40

50

**【請求項 9】**

請求項 1 による潤滑剤組成物を車軸に加えることを含んで成る、車軸の熱安定性を向上させる方法。

**【請求項 10】**

請求項 1 に記載の潤滑剤組成物を潤滑剤として使用することを含んで成る、固定ギアボックスの潤滑方法。

**【請求項 11】**

請求項 1 による潤滑剤組成物を固定ギアボックスに加えることを含んで成る、固定ギアボックスの摩耗保護性を向上させる方法。

**【請求項 12】**

請求項 1 による潤滑剤組成物を固定ギアボックスに加えることを含んで成る、固定ギアボックスの熱安定性を向上させる方法。

10

**【請求項 13】**

請求項 1 による潤滑剤組成物でギアを潤滑することを含んで成る、ASTM D 570 4 に合格する方法。

**【請求項 14】**

請求項 1 による潤滑剤組成物でギアを潤滑することを含んで成る、ASTM D 570 4 に少なくとも約 300 時間合格する方法。

**【請求項 15】**

請求項 1 による潤滑剤組成物でギアを潤滑することを含んで成る、GL-5 および / または SAE J 2360 性能を維持する方法。

20

**【請求項 16】**

ホウ素含有化合物と、硫黄含有化合物とリン含有化合物、および窒素含有化合物の反応生成物を含んで成る、潤滑剤組成物。

**【請求項 17】**

ホウ素含有化合物と、硫黄を含んだリン含有化合物とその塩の少なくとも一つとを混和することを含んで成る、潤滑剤組成物の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【関連出願の相互参照】****【0001】**

30

本出願は、2005年11月9日提出の米国特許仮出願第60/734,757号の優先権の利益を主張するものである。

**【技術分野】****【0002】**

本開示は、ホウ素含有化合物、および硫黄を含んだリン含有化合物およびその塩のうちの少なくとも一つから成る組成物に関するものである。当組成物の使用法および生成方法もまた開示されている。

**【背景技術】****【0003】**

40

様々な特性を有する、相当な数のギアオイルが製造されてきたが、向上された耐摩耗性、向上された熱安定性、向上された酸化安定性、向上された燃料効率、向上された温度低下、ノイズの低下、摩耗の低下、および孔食の低下などのうち少なくとも一つを提供する添加剤または添加剤の組み合わせが必要とされている。特に、ギアがある一定期間あるいは距離の間ブレークインされていない場合に、車軸のようなギアに、これらの特性の少なくとも一つを提供することのできる添加剤が必要とされている。また、負荷の牽引に先立ってこれらの特性をギアに提供することのできる添加剤も必要である。

**【0004】**

最後に、上述の特性の少なくとも一つを満たし、なお GL-5、SAE J 2360、ASTM D-6121 (L-37) の高温変化、および D-5704 L 60-1 などのような業界基準を満たす添加剤が必要とされている。

50

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本開示に基づき、ホウ素含有化合物、および硫黄を含んだリン含有化合物その塩のうち少なくとも一つとから成る潤滑剤組成物 [が開示されている]。

## 【0006】

ある態様では、ホウ素含有化合物、および硫黄含有化合物とリン含有化合物、および窒素含有化合物の反応生成物とから成る潤滑剤組成物が開示されている。

## 【0007】

別の態様では、ホウ素含有化合物と、硫黄を含んだリン含有化合物およびその塩のうち少なくとも一つとを混和することから成る、潤滑剤組成物を作る方法も開示されている。

## 【0008】

本開示の追加的な目的および利点は、以下の記載により部分的に説明され、また本開示を実行することにより習得することができる。本開示の目的および利点は、添付の請求項で特に示されている要素および組み合わせを用いて実現および達成される。

## 【0009】

前述の概要および以下の詳しい説明は、共に例示および説明のみを目的としたものであり、本開示を請求された通りに限定するものではないと判断される。

## 【0010】

本明細書中に使用される「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」という用語は、当技術分野に精通した技術者に周知の通常の意味で使用されている。具体的には、これらは分子の残りの部分に直接結合した炭素原子を有し、また主に炭化水素の特性を有する基を指す。ヒドロカルビル基の例には以下のものが含まれる：

## 【0011】

(1) 炭化水素置換基、すなわち脂肪族(例えばアルキルまたはアルケニル)置換基、脂環式(例えばシクロアルキル、シクロアルケニル)置換基、また芳香族、脂肪族、および脂環基によって置換された芳香族置換基、また環が分子の別の部分によって完成されている(例えば二つの置換基が一緒になって脂環式ラジカルを形成している)ような環状置換基；

## 【0012】

(2) 置換された炭化水素置換基、すなわち、本発明の状況下で、主に炭化水素である置換基(例えばハロ(特にクロロおよびフルオロ)、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、およびスルホキシ)を変化させないよう、非炭化水素基を含んだ置換基；

## 【0013】

(3) ヘテロ置換基、すなわち主に炭化水素の特性を有しながら、主に本発明の状況下で、そうでなければ炭素原子から成る環または鎖の中に炭素以外[の原子]を含んでいるような置換基。ヘテロ原子には硫黄、酸素、および窒素があり、またピリジル、フリル、チエニルおよびイミダゾリルのような置換基が含まれる。ヒドロカルビル基中で、炭素原子10個につき通常二つ以下、例えば一つ以下の非炭化水素置換基が存在する。一般的にはヒドロカルビル基中に非炭化水素置換基は存在しない。

## 【0014】

本明細書中に使用される「重量パーセント」という用語は、別段の定めが明記されていない限り、列挙された成分が組成物全体の重量に対して占めるパーセンテージを意味する。

## 【0015】

本明細書で開示された組成物は、向上された摩耗保護性、向上された熱および酸化安定性の中から選択された、少なくとも一つの特性を提供することができる。当組成物は、軽自動車の車軸や固定ギアボックスのような、ギア中で使用される潤滑剤組成物である。開示された組成物は、ギアが低温および高温および/または様々な負荷条件にさらされる場

10

20

30

40

50

合に、上述の特性のうち少なくとも一つを提供することができると考えられている。ある態様では、開示された組成物を、例えば牽引に先立つてある一定期間あるいは距離の間ブレーキインされていないような車軸に適用することができる。ある態様では、軽自動車の車軸はハイポイドギア車軸である。別の態様では、差動の際に、開示された組成物を、作動制限メカニズムのあるなしに関わらず、軽自動車、トラック、およびスポーツ用多目的車に適用し、少なくともギアの摩耗保護を向上することができる。当潤滑剤組成物を、紙、スチール、または炭素繊維のような任意の摩擦材料と共に、好適に使用することができる。

#### 【0016】

本明細書で開示された組成物は、ホウ素含有化合物、および硫黄を含んだリン含有化合物とその塩の少なくとも一つから成る。 10

#### 【0017】

当ホウ素含有化合物は、無機または有機化合物である。無機化合物としては、ホウ素酸、無水物、酸化物、およびハロゲン化物が含まれる。当ハロゲン化物には、ホウ素アミドおよびエステルが含まれる。(A)のホウ素化およびアシル化されたアミン、またその他のホウ素化およびアシル化されたアミンやホウ素化分散剤、ホウ素化工ポキシド、およびグリセロールのホウ素化脂肪酸エステルなどもまた含まれる。

#### 【0018】

有用なホウ素化合物としては、酸化ホウ素、酸化ホウ素水和物、三酸化ホウ素、三フッ化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化ホウ素、ボロン酸(すなわちアルキル-B(OH)<sub>2</sub>またはアリル-B(OH)<sub>2</sub>)のようなホウ素酸、ホウ酸(すなわちH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)、テトラホウ酸(すなわちH<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)、メタホウ酸(すなわちHBO<sub>2</sub>)、無水ホウ素、ホウ素アミド、およびこのようなホウ素酸の各種のエステルが含まれる。トリハロゲン化ホウ素と、エーテル、有機酸、無機酸、または炭化水素との複合体を使用することもできる。このような複合体の例には、三フッ化ホウ素トリエチルエステル、リン酸三フッ化ホウ素、クロロ酢酸三塩化ホウ素、ジオキサン三臭化ホウ素、および三フッ化ホウ素メチルエチルエーテルが含まれる。 20

#### 【0019】

ボロン酸の具体例としては、メチルボロン酸、フェニル-ボロン酸、シクロヘキシリボロン酸、p-ヘプチルフェニルボロン酸、およびドデシルボロン酸が含まれる。 30

#### 【0020】

ホウ素酸エステルには、ホウ酸と、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール、シクロペニタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、ドデカノール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、2-ブチルシクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,4-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-オクタンジオール、グリセロール、ペンタエリスリトールジエチレングリコール、カルビトール、セロソルブ、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、フェノール、ナフトール、p-ブチルフェノール、o,p-ジヘプチルフェノール、n-シクロヘキシリフェノール、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ポリイソブテン(分子量1500)置換フェノール、エチレンクロロヒドリン、o-クロロフェノール、m-ニトロフェノール、6-ブロモオクタノール、および7-ケト-デカノールなどのアルコールおよびフェノールとのモノ-、ジ-、およびトリ-有機エステル。低級アルコール、1,2-グリコール、および1,3-グリコール、すなわち約8未満の炭素原子を有するものが、ホウ酸エステルの調製に有用である。 40

#### 【0021】

ホウ素酸のエステルの調製方法は既知のものであり、当技術分野で開示されている。従つて、一つの方法には、三塩化ホウ素と、3モルのアルコールまたはフェノールとの反応による、三有機ホウ酸塩の生成が含まれる。別の方法には、酸化ホウ素とアルコールまた 50

はフェノールとの反応が含まれる。また別の方法には、テトラホウ酸と3モルのアルコールまたはフェノールとの直接的なエステル化が含まれる。さらに別の方法には、ホウ酸とグリコールの直接的なエステル化による、例えば環状ホウ酸アルキレンなどの生成が含まれる。

【0022】

ある態様では、当ホウ素含有化合物は、以下に開示される窒素含有化合物を含み、またこれらに限定されていない、ホウ素化された窒素含有化合物である。例えば、窒素含有化合物を使用して、コハク酸イミド分散剤を生成することができる。窒素含有化合物の非限定的な例に、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペニタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、およびそれらの混合物が含まれる。ある態様では、ホウ素化された窒素含有化合物は分散剤である。好適な分散剤としては、アルケニルコハク酸イミド、アルケニルコハク酸エステル、アルケニルコハク酸エステル-アミド、マンニッヒ塩基、ヒドロカルビルポリアミン、またはポリマー性ポリアミンなどが含まれる。

【0023】

そのコハク酸基が少なくとも30の炭素原子を含むヒドロカルビル置換基を含んでいるような、アルケニルコハク酸イミドが、例えば米国特許第3,172,892号、3,202,678号、3,216,936号、3,219,666号、3,254,025号、3,272,746号、および4,234,435号に記載されている。アルケニルコハク酸イミドは、アルケニル無水コハク酸、酸、酸-エステル、酸ハロゲン化物、または低級アルキルエステルと、少なくとも一つの1級アミノ基を含んだポリアミンとを加熱するなど、従来の方法によって形成することができる。アルケニル無水コハク酸は、オレフィンと無水マレイン酸との混合物を、例えば約180-220で加熱することにより、容易に作られる。当オレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、その他、およびそれらの混合物のような低級モノオレフィンのポリマーあるいはコポリマーである。例示的なアルケニル基源は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)数平均分子量が10,000未満またはそれ以上、例えば約500から約2,500の範囲、またさらなる例としては約800から約1,500の範囲であるようなポリイソブチレンである。ある態様では、ポリイソブチレンの分子量は約700から約5000の範囲内である。ポリイソブチレン無水コハク酸とアミンとの比率は、約1.4から約3、またさらなる例としては約1.8から約2.2である。

【0024】

ある態様では、キャッピング剤が添加される。例えば、追加量の無水マレイン酸を添加して塩基性窒素のキャッピング剤として機能させ、それによって塩基性窒素を非窒素物質に還元することができる。

【0025】

本明細書中で使用される「コハク酸イミド」という用語は、一つ以上のポリアミン反応物質と炭化水素置換のコハク酸または無水物(またはコハク酸アシル化剤のようなもの)との間の反応の完了した反応生成物を含むことを意味しており、また生成物が1級アミノ基と無水部分との反応から得られるような種類のイミド結合に加え、アミド、アミジン、および/または塩結合を有するような化合物を含むことを意図している。ある態様では、ホウ素含有化合物はホウ素化されたコハク酸イミド分散剤である。

【0026】

別の態様では、ホウ素含有化合物はホウ素化されたリン含有化合物である。例えば、ホウ素化されたリン含有化合物は分散剤である可能性がある。リン含有化合物は亜リン酸である。使用されるリン化合物の量は、塩基性窒素1モルにつき約0.001モルから0.999モルであり、反応混合物内の遊離ヒドロキシルは、補助の窒素化合物により提供される量の半分以下である。

【0027】

リンを含んだ分散剤は、分子中に塩基性窒素および/または少なくとも一つのヒドロキシル基を有する、少なくとも一つの油溶性の無灰分散剤から成る。当分散剤を、例えば米

10

20

30

40

50

国特許第3,184,411号、3,342,735号、3,403,102号、3,502,607号、3,511,780号、3,513,093号、3,513,093号、4,615,826号、4,648,980号、4,857,214号、および5,198,133号に記載の方法でリン酸化することができる。

## 【0028】

上述の様々な種類の無灰分散剤をホウ素化する方法は、米国特許第3,087,936号、3,254,025号、3,281,428号、3,282,955号、2,284,409号、2,284,410号、3,338,832号、3,344,069号、3,533,945号、3,658,836号、3,703,536号、3,718,663号、4,455,243号、および4,652,387号、に記載されている。 10

## 【0029】

上記に参照されているような無灰分散剤のリン酸化およびホウ素化の工程は、米国特許第4,857,214号および5,198,133号に説明されている。

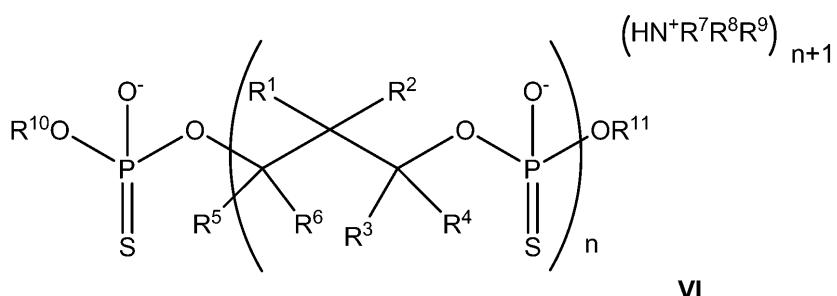
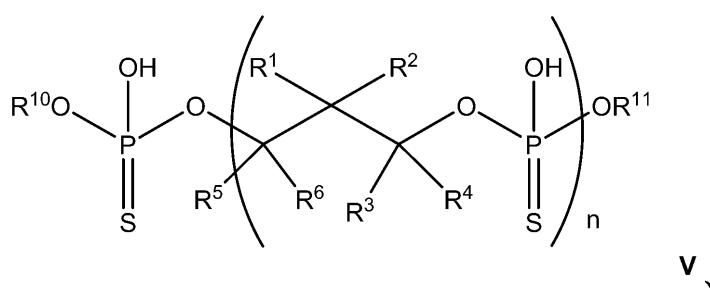
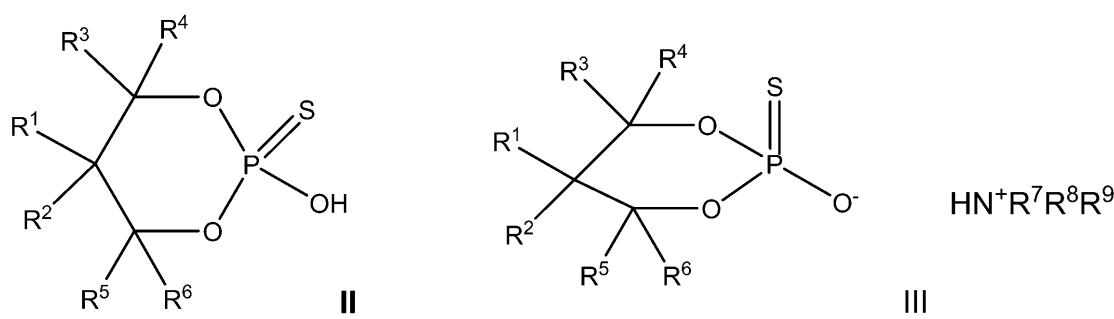
## 【0030】

ホウ素含有化合物は、任意の希望量あるいは有効量で潤滑剤組成物中に存在することができる。ある態様では、ホウ素含有化合物は、組成物の総重量に対し、約5ppmから約500ppmの範囲、また例えば約10ppmから約500ppmの範囲の量で潤滑剤組成物中に存在する。

## 【0031】

本明細書で開示された組成物は、以下に示す化学式(II)、(III)、(V)、および(VI)の化合物の少なくとも一つのような、硫黄を含んだリン含有化合物および/またはその塩の少なくとも一つから成る。本明細書に開示された潤滑剤組成物はまた、基油から成る。 20

## 【化1】



式中  $n$  は 1 から 5 の整数であり；また

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、および  $R^{11}$  は、水素、シアノ、および約 1 から約 30 の炭素原子、例えば約 1 から約 20 の炭素原子、そしてさらなる例としては約 1 から約 10 の炭素原子を含んだヒドロカルビル基から成るグループの中から個々に選択されている。

### 【0032】

当技術分野に通常の技術を有する技術者は、開示された任意の化合物をどのようにして作るかを理解している。例えば、化合物 (III) および (VI) の少なくとも一つを作る方法は、硫黄含有化合物、窒素含有化合物、およびリン含有化合物を供給することから成る。ある態様では、当窒素含有化合物はアミドであり、またアミンなど、その他の窒素含有化合物と反応、混合および／または結合して化学式 (III) および (VI) の化合物のうちの少なくとも一つを得ることのできるような、化学式 (II) および (V) の化合物のうちの少なくとも一つがそのプロセスによって得られる。別の態様では、窒素含有化合物はアミンであり、反応、混合および／または結合により化学式 (III) および (VI) の化合物のような塩への完全な変換が起こる。

### 【0033】

亜リン酸エステルまたはリン酸エステルなどのようなリン含有化合物を、本明細書に開示されたプロセスで使用することができる。亜リン酸エステルおよびリン酸エステルの両方の生成方法は既知のものである。例えば、亜リン酸エステルは亜リン酸または別の亜リン酸エステルのいずれかを各種アルコールと反応させることによって作られる。別の合成方法に、三塩化リンと超価量のアルコールとの反応が含まれる。また、環状亜リン酸エステルは、結果としてモノマー性およびポリマー性生産物の混合物をもたらす、グリコールによる亜リン酸エステルのトランスエステル化によって作られる。それらの開示が参考することにより本明細書に組み込まれている、Oswald, Alexis A.、"Synthesis of Cyclic Phosphorous Acid Esters by Transesterification" (「トランスエステル化による環状亜リン酸エステルの合成」)、Can. J. Chem.、37: 1498 - 1504 (1959年)、およびMusa A., et al.、"Reactivity of Cyclic Arsenites and Phosphites: X-ray structures of bis(5,5-dimethyl-1,3,2,-diiosoarsenan-2-yl)ether and bis(2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenzod[d,g][1,3,2]diioxarsenocin-6-yl)ether" (「環状亜ヒ酸塩および亜リン酸塩の反応性：ビス(5,5-ジメチル-1,3,2,-ジオサルセナン-2-イル)エーテルおよびビス(2,4,8,10-テトラ-*t*-ブチル-12H-ジベンゾ[d,g][1,3,2]ジオキサルセノシン-6-イル)エーテルのX線構造」)、J. Chem. Soc.、22: 2945 - 51 (1995年)を参照されたい。環状クロロホスファイトと硫化水素とをピリジンの存在下で反応させるなど、環状チオ亜リン酸水素の生成方法もまた既知のものである。それらの開示が参考することにより本明細書に組み込まれている、Zwierzak, A.、"Cyclic organophosphorus compounds. I. Synthesis and infrared spectral studies of cyclic hydrogen phosphites and thiophosphites" (「環状有機リン化合物。I. 環状亜リン酸水素とチオホスファイトの合成および赤外線スペクトル」)、Can. J. Chem.、45: 2501 - 12 (1967年)を参照されたい。

### 【0034】

ある態様において、亜リン酸エステルはジ-またはトリ-ヒドロカルビルの亜リン酸エステルである。各ヒドロカルビル基は、約 1 つから約 24 の炭素原子、または 1 つから約 18 の炭素原子、あるいは約 2 つから約 8 の炭素原子を有する。各ヒドロカルビル基は、それぞれにアルキル、アルケニル、アリル、およびそれらの混合物である。ヒドロカルビ

10

20

30

40

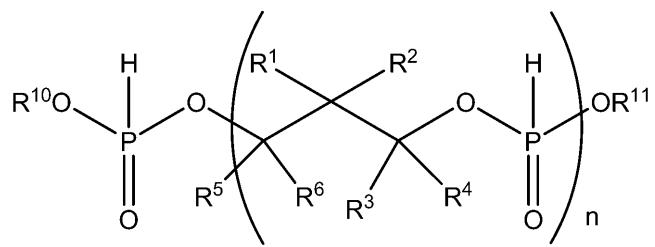
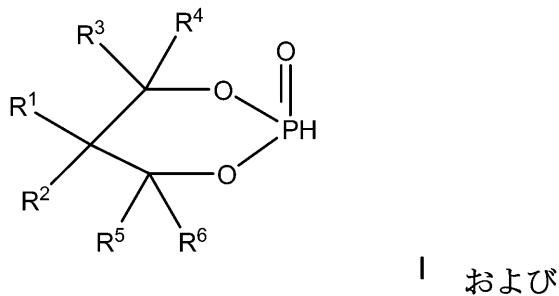
50

ル基がアリル基である場合、それには少なくとも約6の炭素原子、または約6から約18の炭素原子が含まれる。アルキルまたはアルケニル基の非限定的な例には、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、オレイル、リノレイル、ステアリル、その他が含まれる。アリル基の非限定的な例には、フェニル、ナフチル、ヘプチルフェノール、その他が含まれる。ある態様では、各ヒドロカルビル基はそれぞれに、メチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オレイルあるいはフェニル、例えはメチル、ブチル、オレイルまたはフェニル、またさらなる例としてはメチル、ブチル、オレイル、あるいはフェニルである。

## 【0035】

有用な亜リン酸エステルの非限定的な例には、ジブチルホスホン酸水素、ジイソブチルホスホン酸水素、ジオレイルホスホン酸水素、ジ(C<sub>14</sub>-<sub>18</sub>)ホスホン酸水素、亜リン酸トリフェニル、そしてどちらも以下に示されている、化学式(I)の化合物のような亜リン酸ジヒドロカルビル、および化学式(IV)の化合物のようなポリマー性亜リン酸エステルなどが含まれる。

## 【化2】



IV

式中nは約1から約5の整数であり；またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>10</sup>、およびR<sup>11</sup>は、水素、シアノ、および約1つから約30の炭素原子、例えは約1つから約20の炭素原子、そしてさらなる例としては約1つから約10の炭素原子を含んだヒドロカルビル基から成るグループから個々に選択されている。ある態様において、nが約5以上の整数である場合、いかなる特定の論理にも限定されることなく、反復単位は完全には硫化しないと考えられている。

## 【0036】

ある態様では、化学式(I)の化合物において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は水素であり、またR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はメチルである。この化合物は通常亜リン酸ネオペンチルグリコール(NPGP)と呼ばれ、CAS 4090-60-2(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサホスホリナン-2-オン)の称号で化学情報検索データベース(Chemical Abstracts Select)に登録されている。ある態様では、化学式(IV)の化合物において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はメチル、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は水素、またR<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は約1つから約6つの炭素原子から成るアルキル基である。この化合物は、亜リン酸ネオペンチルグリコールの製造プロセスのポリマー性副産物である。

## 【0037】

リン含有化合物はまた、リン酸エステルまたはその塩、リン酸または無水物と不飽和化

10

20

30

40

50

合物との反応生成物、およびそれら二つ以上の混合物のうちの少なくとも一つである。

【0038】

金属ジチオリン酸塩は、モノ-またはジチオリン酸であるような少なくとも一つのチオリン酸と反応させることによって調整される。

【0039】

リン酸あるいは無水物を、アミド、エステル、酸、無水物、およびエーテルなどを含むが、これらに限定はされない不飽和化合物と反応させることができる。

【0040】

ある態様では、亜リン酸塩のようなリン含有化合物には、化合物の立体障害を増加させ、それにより熱分解に対する耐性を増加させるような各種の官能基が含まれる。ある態様では、ヒドロカルビル鎖中の酸素原子に対してベータの位置で、リン含有化合物が分岐する。このベータ炭素での分岐により、潤滑剤組成物中のリン含有化合物の熱安定性が変化、例えば向上されると考えられている。

【0041】

また、結果として得られる化合物の立体障害を増加させるような成分を用いてリン含有化合物を作ることができる。例えば、亜リン酸塩を作るために使用されるアルコールは、ベータ分岐アルコールである。ベータ分岐アルコールの非限定的な例に、イソブタノール、2-エチルヘキサノール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルアルコール、ブリスタノール、およびメチルイソブチルカルビノール(MIBC)などが含まれる。

【0042】

開示されたリン含有化合物を、硫黄を含有したリン含有化合物を生成するための出発物質として使用することができる。ある態様では、硫黄を含んだリン含有化合物の塩の生成工程には、上述のリン含有化合物、硫黄含有化合物、および窒素含有化合物を供給することによって硫黄を含んだリン含有化合物を得ることが含まれる。硫黄を含んだリン含有化合物は、硫黄を含んでいないリン含有化合物と比べて、向上された耐摩耗性を提供することができる。別の態様では、ホウ素含有化合物、および亜リン酸ネオペンチルグリコールのようなリン含有化合物と硫黄含有化合物と窒素含有化合物との反応生成物とから成る組成物が開示されている。

【0043】

硫黄含有化合物は、遊離硫黄および/または活性硫黄から成る任意の化合物である。硫黄含有化合物の非限定的な例としては、硫化された動物性または植物性の脂肪または油、硫化された動物性または植物性の脂肪酸エステル、完全にまたは部分的にエステル化されたリンの三価または五価の酸のエステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビルポリスルフィド、硫化ディールスアルダー付加物、硫化ジシクロペニタジエン、脂肪酸エステルとモノ不飽和オレフィンの硫化または共硫化された混合物、脂肪酸、脂肪酸エステル、およびオレフィンの共硫化混和物、機能的に置換されたジヒドロカルビルポリスルフィド、チオアルデヒド、チオケトンおよびそれらの誘導体(例えば酸、エステル、イミン、またはラクトン)、エピチオ化合物、硫黄含有アセタール誘導体、テルペンと非環式オレフィンの共硫化混和物、ポリスルフィドオレフィン生成物、および硫黄元素などが含まれる。

【0044】

ある態様では、イソブテンのようなオレフィンを硫黄と反応させることにより、硫黄含有化合物を作ることができる。生成物、例えば硫化イソブチレンまたは硫化ポリイソブチレンは、一般的に約10重量%から約55重量%、例えば約30重量%から約50重量%の硫黄を含有している。このような硫黄含有化合物を形成するため、その他の様々なオレフィンまたは不飽和炭化水素、例えばイソブテン二量体または三量体などを使用することができる。

【0045】

別の態様において、ポリスルフィドは、化学式  $R^{2\ 0} - S_x - R^{2\ 1}$  で表される一つ以上の化合物から成り、式中  $R^{2\ 0}$  および  $R^{2\ 1}$  は各々が約3から約18の炭素原子を含むようなヒドロカルビル基であり、また  $x$  は約2から約8の間、例えば約2から約5、また

10

20

30

40

50

さらなる例としては3である。当該のヒドロカルビル基は、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリル、またはアラルキルのような多様な種類のものである。ジ-t-ブチルトリスルフィドや、ジ-t-ブチルトリスルフィドから成る混合物（例えば主にあるいは完全にトリ、テトラ、およびペンタスルフィドから成る混合物）のような3級アルキルポリスルフィドを使用することもできる。その他の有用なジヒドロカルビルポリスルフィドの例には、ジアミルポリスルフィド、ジノリルポリスルフィド、ジドデシルポリスルフィド、およびジベンジルポリスルフィドなどが含まれる。

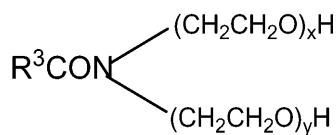
## 【0046】

等価量のリン含有化合物につき、少なくとも等モル量あるいはそれ以上の硫黄含有化合物を使用することができる。ある態様では、約1モルから約1.5モル等価量の硫黄含有化合物が使用される。

## 【0047】

窒素含有化合物は、構造式が  $R^3CONR^4R^5$  のアミドのような任意の窒素含有化合物であり、式中  $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ水素または約1から約30の炭素原子を含んだヒドロカルビル基または次の構造式のエトキシリ化アミドである：

## 【化3】



10

20

式中、 $x$  と  $y$  の合計は約1から約50、例えば約1から約20、またさらなる例としては約1から約10である。ある態様では、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  がヒドロカルビル基である場合、それらには約1から約18の炭素原子、また例えば約1から約6の炭素原子が含まれる。

## 【0048】

$R^3$  が水素で  $R^4$  と  $R^5$  がヒドロカルビル基である場合、窒素含有化合物はジヒドロカルビルホルムアミドである。ここで有用性のあるジヒドロカルビルホルムアミドの非限定的な例として以下のものが含まれる：ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジプロピルホルムアミド、メチルエチルホルムアミド、ジブチルホルムアミド、メチルブチルホルムアミド、エチルブチルホルムアミド、ジオレイルホルムアミド、ジステアリルホルムアミド、ジデシルホルムアミド、ジトリデシルホルムアミド、デシルジトリデシルホルムアミド、デシルオレイルホルムアミド、およびトリデシルオレイルホルムアミドなど。

30

## 【0049】

$R^3$  がヒドロカルビル基で、 $R^4$  と  $R^5$  が共に水素ある場合、窒素含有化合物は1級ヒドロカルビルアミドである。1級ヒドロカルビルアミドの非限定的な例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ブチルアミド、バレルアミド、ラウラミド、ミリストアミドおよびパルミトアミドなどが含まれる。以下に挙げるいくつかの単純な脂肪酸アミドがアルマック社 (A r m a k C o m p a n y) より市販されている：ココ脂肪酸アミド、オクタデカンアミド、水素化された獣脂脂肪酸アミド、オレアミド、および13-ドコセンアミド。

40

## 【0050】

$R^3$  と  $R^4$  が共にヒドロカルビル基で  $R^5$  が水素であるとき、窒素含有化合物はN-置換アミドである。N-置換アミドの非限定的な例には、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルバレルアミド、N-プロピルラウラミド、N-メチルオレアミドおよびN-ブチルステアルアミドが含まれる。

## 【0051】

$R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  がすべてヒドロカルビル基であるとき、窒素含有化合物はN,N-二置換アミドである。N,N-二置換アミドの非限定的な例としては、N,N-ジメチ

50

ルアセトアミド、N - メチル - N - エチルアセトアミド、N , N - ジエチルプロピオニアミド、N , N - ジブチルバレルアミド、N , N - ジエチルステアルアミドおよびN , N - ジメチルオレアミドが含まれる。

【0052】

窒素含有化合物のその他の非限定的な例には、N , N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) ドデカンアミド、N , N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) ココ脂肪酸アミド、N , N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) オレアミド、N - 2 - ヒドロキシエチルコカミドおよびN - 2 - ヒドロキシエチルステアルアミドが含まれる。

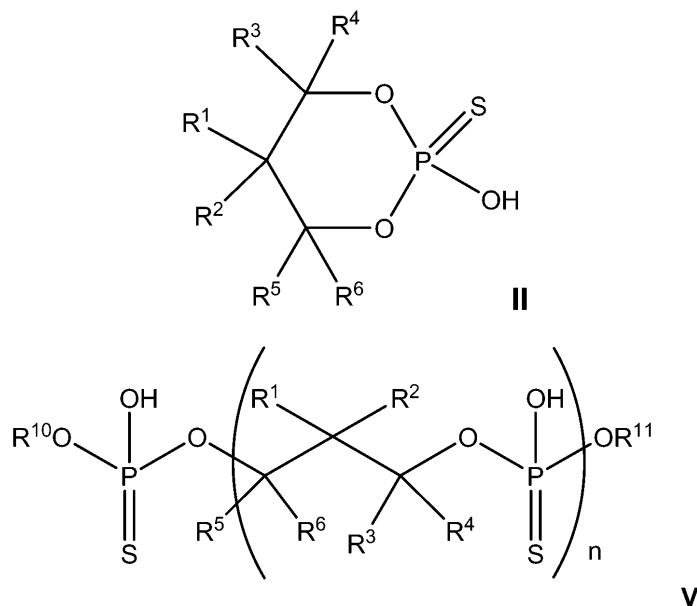
【0053】

窒素含有化合物は、リン含有化合物の硫化を促進する任意の量で存在できる。窒素含有化合物は約0.05モルから約2モル等価量、例えば約1モルから約1.5モル等価量の範囲の任意の量で存在する。

【0054】

ある態様では、硫黄を含んだリン含有化合物は、化学式 (II) および (V) の化合物のうち少なくとも一つである：

【化4】



式中 n は 1 から 5 の整数であり；また

R<sup>1</sup> 、 R<sup>2</sup> 、 R<sup>3</sup> 、 R<sup>4</sup> 、 R<sup>5</sup> 、 R<sup>6</sup> 、 R<sup>10</sup> 、 および R<sup>11</sup> は、水素、シアノ、および約1から約30の炭素原子、例えば約1から約20の炭素原子、そしてさらなる例としては約1から約10の炭素原子を含んだヒドロカルビル基から成るグループから個々に選択されている。

【0055】

ある態様では、化学式 (II) において R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> はメチル、また R<sup>3</sup> 、 R<sup>4</sup> 、 R<sup>5</sup> 、 および R<sup>6</sup> は水素である。別の態様では、化学式 (V) において、 R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> はメチル、 R<sup>3</sup> 、 R<sup>4</sup> 、 R<sup>5</sup> 、 および R<sup>6</sup> は水素、また R<sup>10</sup> と R<sup>11</sup> は約1から約6の炭素原子から成るアルキル基である。

【0056】

また、塩を作るプロセスも開示されている。特に、他の窒素含有化合物を硫黄を含んだリン含有化合物に加えて塩を生成することができる。他の窒素含有化合物は、硫黄を含んだリン含有化合物の生成に関して、上述の窒素含有化合物とは異なる。一方、硫黄を含んだリン含有化合物の塩を作る別のプロセスは、以下に開示されるアミンのような窒素含有化合物、硫黄含有化合物、およびリン含有化合物を供給することから成り、このとき塩への変換が完了する。亜リン酸ネオペンチルグリコールの塩のような硫黄を含んだリン含有

10

20

30

40

50

化合物の塩は、硫黄を含んだリン含有化合物や硫黄を含んでいないリン含有化合物と比べて向上された耐摩耗性を有している。

## 【0057】

開示されたプロセスには溶媒の使用が含まれる。溶媒とは、反応物質の少なくとも一つまたは生成物が可溶性であるような、任意の不活性液状物質である。非限定的な例に、ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ナフサ、ジエチルエーテルカルビトール、ジブチルエーテルジオキサン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ガス・ツー・リキッドやポリアルファオレフィンのような基油、およびプロセスオイルなどが含まれる。

## 【0058】

窒素含有化合物は任意の酸の中和を助けることができる。基油を含む、完全に調合された潤滑剤組成物に可溶である限り、任意の窒素含有化合物を使用することができる。窒素含有化合物の非限定的な例に、アミド、アミン、およびピリジンのような塩基性窒素から成るヘテロ環状化合物が含まれる。ある態様では、その他の窒素含有化合物は、1級、2級、または3級のアミンである。

## 【0059】

ある態様において、ヒドロカルビルアミンはヒドロカルビル基中に約4から約30の炭素原子、例えば約8から約20の炭素原子を含む1級ヒドロカルビルアミンである。当ヒドロカルビル基は飽和の場合も不飽和の場合もある。1級飽和アミンの代表例は、脂肪族の1級脂肪族アミンとして知られているものである。一般的な脂肪族アミンには、n-ヘキシルアミン、n-オクチルアミン、n-デシルアミン、n-ドデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-オクタデシルアミン（ステアリルアミン）などのようなアルキルアミンが含まれる。これらの1級アミンは、蒸留用および工業用の両方が入手可能である。蒸留用はより純粋な反応生成物を提供することができるが、アミドとイミドは工業用のアミンとの反応中に形成できる。さらに好適なものに混合脂肪族アミンがある。

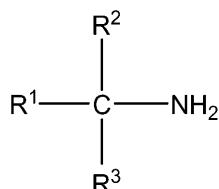
## 【0060】

ある態様では、開示された化合物のアミン塩は、アルキル基に少なくとも約4つの炭素原子を有する3級脂肪族1級アミンから得られたものである。ほとんどの場合、それらはアルキル基に合計約30未満の炭素原子を有するアルキルアミンから得られる。

## 【0061】

通常、3級脂肪族1級アミンは以下の化学式で表されるモノアミンである：

## 【化5】



式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>は同一あるいは異なったものであり、また約1つから約30の炭素原子を含んだヒドロカルビル基である。このようなアミンは、3級ブチルアミン、3級ヘキシル1級アミン、1-メチル-1-アミノ-シクロヘキサン、3級オクチル1級アミン、3級デシル1級アミン、3級ドデシル1級アミン、3級テトラデシル1級アミン、3級ヘキサデシル1級アミン、3級オクタデシル1級アミン、3級テトラコサニル1級アミン、および3級オクタコサニル1級アミンなどによって例証される。

## 【0062】

アミンの混合物もまた本開示の目的のため有用である。この種のアミン混合物の実例には、C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>の3級アルキル1級アミンの混合物や、[それらと]同様のC<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>の3級アルキル1級アミンの混合物がある。3級アルキル1級アミンおよびそれらの調製方法は、当技術分野における通常の技術を有する者に周知のものであり、従ってこれ

以上の論議は不要である。本開示の目的のために有用な3級アルキル1級アミンおよびそれらの調製方法は、本件に關しその教示が参照することによって本明細書に組み込まれている、米国特許第2,945,749号に記載されている。

#### 【0063】

その炭化水素鎖がオレフィン不飽和を含むような1級アミンもまた、非常に有用である。従って、R基は、鎖の長さに基づき、少なくとも一つのオレフィン不飽和、通常は10個の炭素原子につき一つ以下の二重結合を含むことができる。代表的なアミンに、ドデセニルアミン、ミリストレイルアミン、パルミトレイルアミン、オレイルアミンおよびリノレイルアミンがある。

#### 【0064】

2級アミンには、脂肪族2級アミンを含む上記のアルキル基の二つを有するジアルキルアミン、またさらに、R'が脂肪族アミン、R"がメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、ブチルなどのような低級アルキル基(1-9炭素原子)、あるいはR"がその他の非反応性置換基または極性置換基(CN、アルキル、カルバルコキシ、アミド、エーテル、チオエーテル、ハロ、スルホキシド、スルホン)を含んだアルキル基であるような混合ジアルキルアミンが含まれる。脂肪族ポリアミンジアミンには、モノ-またはジアルキル、対称または非対称のエチレンジアミン、プロパンジアミン(1,2または1,3)、および上記のもののポリアミン類似物が含まれる。適切な脂肪族ポリアミンとしては、N-ココ-1,3-ジアミノプロパン、N-大豆アルキルトリメチレンジアミン、N-獸脂-1,3-ジアミノプロパン、およびN-オレイル-1,3-ジアミノプロパンが挙げられる。

#### 【0065】

窒素含有化合物は、開示されたプロセスを行使し完了させるために必要となる任意の量で存在する。すなわち、窒素含有化合物が十分存在しないとリン含有化合物は完全に硫化されない。ある態様では、窒素含有化合物は、等価量のリン含有化合物につき、約0.05モルから約2モル等価量、また例えば約1モルから約1.5モル等価量供給される。

#### 【0066】

開示されたプロセスは、ほぼ室温(23)またはそれ以上、例えば少なくとも約50、またさらなる例としては約50から約90の間で起こる。通常、室温で約1分から約8時間混合すれば十分である。

#### 【0067】

このような塩の調製方法は周知のものであり、文献に報告されている。それらの開示が参考することによって本明細書に組み込まれている、例えば米国特許第2,063,629号、2,224,695号、2,447,288号、2,616,905号、3,984,448号、4,431,552号、5,354,484号、Pesianその他、Zurnal Obschchei Khimii、31(8):2508-2515(1961年)、およびPCT国際出願WO87/07638号を参考されたい。

#### 【0068】

硫黄を含んだリン含有化合物の塩を別々に形成した後、潤滑あるいは機能流体組成物に添加することができる。また一方、当該の塩は、潤滑あるいは機能流体組成物を形成するために、開示された亜リン酸塩のようなリン含有化合物がその他の成分と混和されたときに形成される。しかしながら、in situで塩を形成する場合、酸は窒素含有化合物と反応し、また硫化および塩の形成を停止させるため、防錆成分などで組成物中に存在する酸を制限することが重要である。

#### 【0069】

硫黄を含んだリン含有化合物の塩は、油溶性である。すなわち塩のヒドロカルビル鎖が、結果として得られる化合物が調合された組成物に可溶であるように、少なくとも6つの炭素原子分などの十分な長さをしている。疎水基を取り入れることにより、非分極性の媒体の可溶性が増加される。硫黄を含んだリン含有化合物の塩の非限定的な例には、ジイソブチルチオリン酸C<sub>8-16</sub>3級アルキル1級アミン塩、ジ-2-エチルヘキシル-チオ

10

20

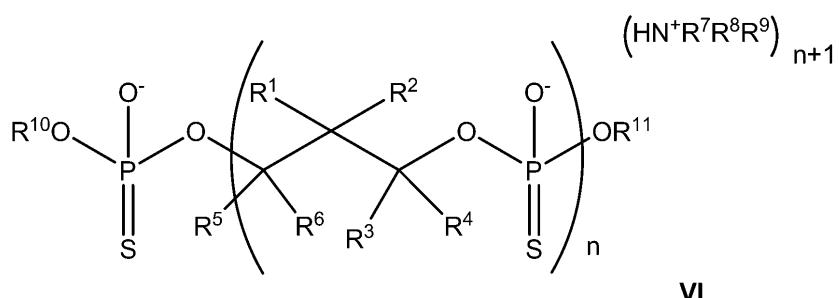
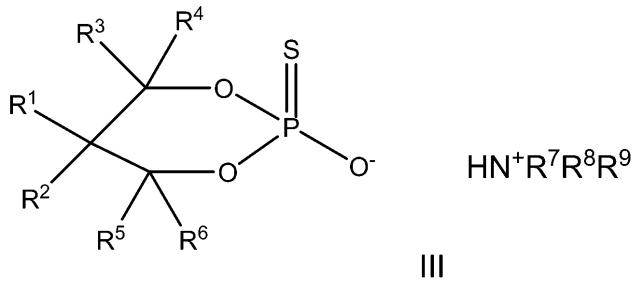
30

40

50

リン酸 C<sub>8</sub> - 1<sub>6</sub> 3 級アルキル 1 級アミン塩、およびネオペンチルグリコールチオリン酸 C<sub>8</sub> - 1<sub>6</sub> 3 級アルキル 1 級アミン塩などが含まれる。ある態様では、ジチオリン酸の塩が熟考されている。別の態様では、硫黄を含有したリン含有化合物の塩は、以下に示す化学式 (III) および (VI) の化合物のうちの少なくとも一つである：

【化 6】



式中 n は 1 から 5 の整数であり；また

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、および R<sup>11</sup> は、水素、シアノ、および約 1 から約 30 の炭素原子、例えば約 1 から約 20 の炭素原子、そしてさらなる例としては約 1 から約 10 の炭素原子を含んだヒドロカルビル基から成るグループの中から個々に選択されている。ある態様では、化学式 (VI) において、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> はメチル；R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、および R<sup>8</sup> は水素；R<sup>9</sup> は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> の 3 級アルキル基；また R<sup>10</sup> と R<sup>11</sup> は約 1 から約 6 の炭素原子から成るアルキル基である。ある態様では、化学式 (III) において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、および R<sup>8</sup> は水素；R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> はメチル；また R<sup>9</sup> は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> の 3 級アルキル基である。

【0070】

開示された組成物の調合において使用するのに好適な基油は、任意の合成油、鉱油、またはそれらの混合物の中から選択される。鉱油には、液体石油、また溶媒処理あるいは酸処理されたパラフィン系、ナフテン系、またはパラフィン系とナフテン系の混合タイプの鉱物性潤滑油のようなその他の鉱物性潤滑油に加え、動物性オイルおよび植物性オイル（例えばキャスター油、ラード）などが含まれる。石炭または頁岩から得られたオイルもまた好適である。さらに、ガス・ツー・リキッドプロセスから得られたオイルもまた好適である。

【0071】

多量の基油が存在することができる。このとき「多量の」とは、50%あるいはそれ以上、例えば潤滑剤組成物の約 80 から約 98 重量パーセントを意味するものと考えられる。

【0072】

当基油の 100 の一般的な粘度は、例えば約 2 cSt から約 15 cSt、またさらなる例としては約 2 cSt から約 10 cSt である。従って、当基油は通常約 SAE 50 から約 SAE 250 の範囲、またより一般的には約 SAE 70W から約 SAE 140 の範囲の粘度を有する。また好適な自動車のオイルには、75W-140、80W-90、85W-140、85W-90、その他のようなクロスグレードが含まれる。

【0073】

10

20

30

40

50

合成油の非限定的な例としては、ポリマー化およびインターポリマー化されたオレフィン（例えばポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレンイソブチレンコポリマーなど）のような炭化水素オイル；ポリ（1-ヘキサン）、ポリ-（1-オクテン）、ポリ（1-デセン）など、およびそれらの混合物のようなポリアルルファオレフィン；アルキルベンゼン（例えばドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノリルベンゼン、ジ-（2-エチルヘキシル）ベンゼンなど）；ポリフェニル（例えばビフェニル、ターフェニル、アルキル化ポリフェニルなど）；アルキル化ジフェニルエーテルやアルキル化ジフェニルスルフィド、またそれらの誘導体、類似物、および同族体などが含まれる。

## 【0074】

アルキレンオキシドのポリマーおよびインターポリマーや、末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化、その他によって修正されているようなそれらの誘導体は、別の種類の使用可能な既知の合成ベースストックを構成する。このようなオイルは、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドのポリマー化によって調整されたオイル、これらのポリオキシアルキレンポリマーのアルキルおよびアリルエーテル（例えば平均分子量が約1000であるメチル-ポリイソプロピレングリコールエーテル、分子量が約500-1000のポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、分子量が約1000-1500のポリプロピレングリコールのジエチルエーテルなど）、またはそれらのモノ-およびポリカルボン酸エステル、例えば酢酸エステル、混合C<sub>3</sub>-<sub>8</sub>脂肪酸エステル、またはテトラエチレングリコールのC<sub>1</sub>-<sub>3</sub>オキソ酸ジエステル等によって例示される。

## 【0075】

使用することのできるもう一つの種類の合成油として、ジカルボン酸（例えばフタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スペリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸など）と各種アルコール（例えばブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコールなど）とのエステルが含まれる。これらのエステルの具体例としては、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ（2-エチルヘキシル）、フマル酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、1モルのセバシン酸と2モルのテトラエチレングリコールと2モルの2-エチルヘキサン酸とを反応させて形成した錯体エステル、その他が挙げられる。

## 【0076】

合成油として有用なエステルにはまた、C<sub>5</sub>-<sub>12</sub>のモノカルボン酸、ポリオール、およびネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなどのようなポリオールエーテルから作られたものが含まれる。

## 【0077】

従って、本明細書に記載の組成物を作るために使用することのできる、使用された基油は、米国石油協会（API）の基油互換性ガイドラインに指定されたグループI-Vの任意の基油から選択することができる。このような基油は以下の通りである：

## 【0078】

グループIは飽和度が90%未満、および/または0.03%以上の硫黄を含み、粘度指数は80またはそれ以上かつ120未満であり：グループIIは飽和度が90%あるいはそれ以上で、0.03%あるいはそれ未満の硫黄を含み、粘度指数は80またはそれ以上かつ120未満であり：グループIIIは飽和度が90%あるいはそれ以上で、0.03%あるいはそれ未満の硫黄を含み、粘度指数は120あるいはそれ以上であり：グループIVはポリアルルファオレフィン（PAO）であり；またグループVには、グループI、II、III、またはIVに含まれないその他すべてのベースストックが含まれる。

## 【0079】

10

20

30

40

50

上記のグループの決定に使用された試験方法は、飽和については A S T M D 2 0 0 7 、粘度指数については A S T M D 2 2 7 0 、また硫黄については A S T M D 2 6 2 2 、 4 2 9 4 、 4 9 2 7 および 3 1 2 0 のうちの一つである。

【 0 0 8 0 】

グループ I V のベースストック、すなわちポリアルファオレフィン ( P A O ) には、アルファオレフィンの水素化されたオリゴマーが含まれ、オリゴマー化の最も重要な方法は、フリーラジカル工程、ジーグラー触媒作用、および陽イオン性フリーデル・クラフツ触媒作用である。

【 0 0 8 1 】

ポリアルファオレフィンの粘度は一般的に 1 0 0 で 2 c S t から 1 0 0 c S t の範囲 10 、例えば 1 0 0 で 4 c S t から 8 c S t の範囲である。これらは、例えば、約 2 つから約 3 0 の炭素原子を有する分岐あるいは直鎖のアルファオレフィンのオリゴマーである。非限定的な例には、ポリプロペン、ポリイソブテン、ポリ - 1 - ブテン、ポリ - 1 - ヘキサン、ポリ - 1 - オクテン、およびポリ - 1 - デセンが含まれる。ホモポリマー、インターポリマー、および [ それらの ] 混合物も含まれる。

【 0 0 8 2 】

上記で引用されたベースストックのバランスに関して、「グループ I のベースストック」にはまた、結果として得られる混合物が、グループ I のベースストックに指定された特性の範囲内に含まれる特性を有する場合、他の一つ以上のグループからのベースストックと混合することのできるグループ I のベースストックも含まれる。 20

【 0 0 8 3 】

例示的なベースストックには、グループ I のベースストック、およびグループ I I のベースストックとグループ I のブライトストックとの混合物が含まれる。

【 0 0 8 4 】

ここでの使用に好適なベースストックは蒸留、溶剤精製、水素プロセス、オリゴマー化、エステル化、および再精製を含み、またこれらに限定されることのない様々な異なったプロセスを用いて作ることができる。

【 0 0 8 5 】

基油は、フィッシャー・トロプシュ合成された炭化水素から得られたオイルである。フィッシャー・トロプシュ合成された炭化水素は、フィッシャー・トロプシュ触媒を使用し、 H<sub>2</sub> および C O を含んだ合成ガスから作られる。このような炭化水素を基油として有用なものとするために、一般にさらなるプロセスが必要である。例えば当該の炭化水素を、米国特許第 6,103,099 号または 6,180,575 号に開示されたプロセスを用いて水素異性化したり、米国特許第 4,943,672 号または 6,096,940 号に開示されたプロセスを用いて水素化分解および水素異性化したり、米国特許第 5,882,505 号に開示されたプロセスを用いて脱ろうしたり、あるいは米国特許第 6,013,171 号、 6,080,301 号または 6,165,949 号に開示されたプロセスを用いて水素異性化および脱ろうすることができる。 30

【 0 0 8 6 】

鉱油であれ合成油であれ（これら任意の二つ以上の混合物も同様に）、本明細書上記に開示された種類の未精製オイル、精製オイル、および再精製オイルを基油中で使用することができる。未精製のオイルは、さらなる精製処理なしで鉱油または合成油源から直接得られたものである。例えば、レトルト工程から直接得られたシェール油、一次蒸留から直接得られた石油、またはエステル化工程から直接得られてさらなる処理を受けずに使用されたエステル油などが、未精製のオイルである。精製オイルは、一つ以上の特性を向上させるために一つ以上の精製ステップで処理されていることを除いて、未精製のオイルと同類である。溶媒抽出、二次蒸留、酸または塩基抽出、ろ過、透過などの精製技術の多くは、当技術分野に精通した技術者に知られている。再精製オイルは、精製オイルを得るために使用したプロセスと同様のプロセスを、すでに使用された精製オイルに適用することによって得られる。このような再精製オイルは、再生油または再処理油としても知ら 40 50

れ、またしばしば、使用済みの添加剤、汚染物質、およびオイルの崩壊産物の除去を目的とした技術によってさらに処理される。

【0087】

潤滑剤組成物あるいは添加剤組成物中には、任意的にその他の成分が存在する可能性もある。その他の成分の非限定的な例に、耐摩耗剤、分散剤、希釈剤、消泡剤、乳化破壊剤、発泡防止剤、腐食防止剤、極圧添加剤、酸化防止剤、流動点降下剤、シール膨張剤、防錆剤、および摩擦低減剤などが含まれる。

【0088】

さらに本明細書には、車のギア、固定ギアボックス（工業用のギアを含む）、および／または開示された潤滑組成物を含む車軸などのような機械を潤滑する方法が開示されている。ある態様では、開示された潤滑組成物を車のギア、固定ギアボックス（工業用のギアを含む）、および／または車軸などのような機械に加えることから成る、車のギア、固定ギアボックス（工業用のギアを含む）、および／または車軸などのような機械において、摩耗保護性および熱安定性のうち少なくとも一つを向上させる方法が開示されている。さらに、開示された潤滑組成物でギアおよび／または車軸を潤滑することから成る、潤滑されたギアセットおよび潤滑されていないギアセットによってASTM D 6121に合格する方法、および／またはASTM D 5704および／またはGL-5および／またはSAE J 2360性能を維持する方法も開示されている。

10

20

【実施例】

【0089】

例1：潤滑剤組成物

既知の技術およびプロセスを用いてギア潤滑剤組成物を調整した。このギア潤滑剤組成物の調整に使用した[成分の]量を表1に示す。

30

40

【表1】

表1

成分	重量パーセント
組成物III	0.20-1
ホウ素化されていないコハク酸イミド分散剤	0.5-2
ホウ素化されたコハク酸イミド分散剤	0.5-2
基油	40-90
オレフィンコポリマーVII	0-20
シール膨張剤	0-10
EP/AW剤	4-6
流動点降下剤	2.5-5
アミン防錆剤	1-2
発泡防止剤	0.1-2
乳化破壊剤	0-0.5
腐食防止剤	0.1-1

【0090】

例2：L 60 - 1 テスト

いくつかの潤滑剤組成物を調合し、L 60 - 1 テスト（酸化性能テスト：L 60 - 1 (ASTM D 5704)）を行った。L 60 - 1 テストは、ギアオイルの熱および酸化安定性をテストするようにデザインされている。L 60 - 1 テストの合格条件を表2で説明する

【表2】

表2

観測	合格値
カーボンワニス	最低7.5
スラッジ	最低9.4
100°Cでの運動学的粘性増加%	最高100
ペンタン不溶物%	最高3%
トルエン不溶物%	最高2%

10

【0091】

四つの調合物を例1の調合物に基づいて調製した。これらの調合物にASTM D5704を行った。その結果を表3に示す。

【表3】

表3

ギアオイルの説明	L60-1 テスト結果	テスト所要時間 (時間)
組成物III／ホウ素化されたコハク酸イミド分散剤	合格	50
組成物III／ホウ素化されたコハク酸イミド分散剤	合格	300
組成物III／ホウ素化されたコハク酸イミド分散剤	不合格	50
組成物IIIなし／ホウ素化されたコハク酸イミド分散剤	不合格	50
組成物IIIなし／ホウ素化されたコハク酸イミド分散剤なし	不合格	50

20

【0092】

上記のように、硫黄を含んだリン含有化合物の塩とホウ素含有化合物を含んでいるギアオイルは、ASTM D5704に合格する性能を示していることがわかる。ASTM D5704の合格に50時間のみが要求されていることは注目に値する。しかしながら、当テストは300時間までに修正することができる。本開示の組成物は、この修正されたテストにもまた合格している。

【0093】

本明細書および添付の請求項について、特記されていない限り、明細書および請求項で使用されている数量、パーセンテージや比率、またその他の数値を表すの数はすべて、あらゆる場合において「約」という言葉で修飾されているものとして理解される。従って、それに反する指定がない限り、以下の明細書および添付の請求項で示されている数値パラメータは、本開示が目指している希望の特性によって変化し得る近似値である。少なくとも、また当請求項の範囲に対応する原理の適応を制限する試みとしてではなく、各数値パラメータは少なくとも報告された多くの有効数字と通常の四捨五入の使用を考慮に入れて解釈されるべきものである。

【0094】

本明細書および添付の請求項の英文において使用されている、「a」、「an」、および「the」などの単数形を表す単語は、明白に、はっきりと単数の対象物に限定されていない限り、複数の意を含むことに注意されたい。従って、例えば「an antioxidant」という表現には二つあるいはそれ以上の異なった酸化防止剤が含まれる。また、ここで使用される「含む（include）」という表現およびその文法的な変形は、リストに挙げられた項目が、それらに代用するあるいは付加され得る他の同様の項目を除外しないように、非限定的であることを意図したものである。

【0095】

特定の実施例について説明してきたが、現時点では予見されていないあるいは予見できない代替案、変更、変化、改良点、および実質的に対応する内容が出願人あるいは当技術分野に精通した他の技術者に発見されることもある。従って、提出され、修正される可能性のある添付の請求項は、このような代替案、変更、変化、改良点、および実質的に対応す

40

50

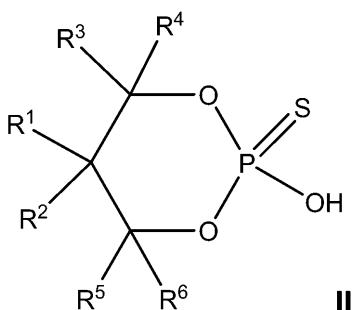
る内容をすべて含むことを意図している。

【0096】

本発明の主な特徴及び態様を挙げれば以下のとおりである。

1. ホウ素含有化合物；および  
硫黄を含んだリン含有化合物とその塩の少なくとも一つを含んでなる潤滑剤組成物。  
。
2. さらに基油を含んで成る上記1に記載の組成物。
3. ホウ素含有化合物が、約5ppmから約500ppmのホウ素を供給する量で組成物中に存在する上記1に記載の組成物。
4. ホウ素含有化合物が、約11ppmから約100ppmのホウ素を供給する量で組成物中に存在する上記3に記載の組成物。  
10
5. 基油が鉛油および合成油のうち少なくとも一つである上記2に記載の組成物。
6. 基油がポリアルルファオレフィンである上記5に記載の組成物。
7. 基油が鉛油および合成油の混合物である上記5に記載の組成物。
8. 基油がガス・ツー・リキッドオイルである上記5に記載の組成物。
9. ホウ素含有化合物がホウ素化された窒素含有化合物である上記1に記載の組成物。
10. ホウ素化された窒素含有化合物がホウ素化されたコハク酸イミド分散剤である上記9に記載の組成物。  
20
11. 分散剤がポリイソブチレンから得られたものである上記10に記載の組成物。
12. ポリイソブチレンの分子量が約1300である上記11に記載の組成物。
13. ホウ素含有化合物がホウ素化されたリン含有化合物である上記1に記載の組成物。  
30
14. ホウ素化されたリン含有化合物が分散剤である上記13に記載の組成物。
15. リン含有化合物が亜リン酸である上記14に記載の組成物。
16. 硫黄を含んだリン含有化合物が化学式(II)の化合物である上記1に記載の組成物：  
。

【化7】

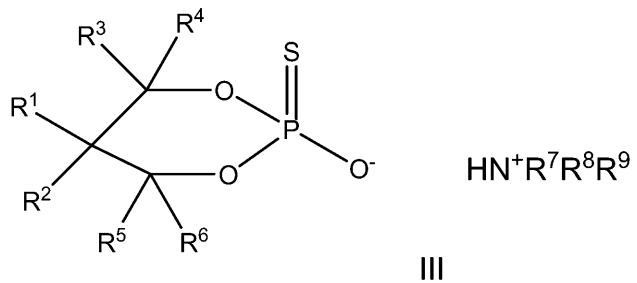


式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は、水素、シアノ、および約1から約30の炭素原子を含んだヒドロカルビル基から成るグループから独立して選択される。

17. R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はメチル、またR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>は水素である上記16に記載の組成物。

18. 硫黄を含んだリン含有化合物の塩が化学式(III)の化合物である上記1に記載の組成物：  
40

【化8】



式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、および  $R^9$  は、水素、シアノ、および約 1 から約 30 の炭素原子を含んだヒドロカルビル基から成るグループから独立して選択される。

19.  $R^1$  と  $R^2$  はメチル、また  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および  $R^8$  は水素、また  $R^9$  は  $C_{12-14}$  の第 3 級アルキル基である上記 18 に記載の組成物。

20. 上記 1 に記載の潤滑剤組成物を潤滑剤として使用することを含んで成る、車のギアを潤滑する方法。

21. 上記 1 による潤滑剤組成物を車のギアに加えることを含んで成る、車のギアの摩耗保護性を向上させる方法。

22. 上記 1 による潤滑剤組成物を車のギアに加えることを含んで成る、車のギアの熱安定性を向上させる方法。 10

23. 上記 1 に記載の潤滑剤組成物を潤滑剤として使用することを含んで成る、車軸の潤滑方法。

24. 上記 1 による潤滑剤組成物を車軸に加えることを含んで成る、車軸の摩耗保護性を向上させる方法。

25. 上記 1 による潤滑剤組成物を車軸に加えることを含んで成る、車軸の熱安定性を向上させる方法。

26. 上記 1 に記載の潤滑剤組成物を潤滑剤として使用することを含んで成る、固定ギアボックスの潤滑方法。

27. 上記 1 による潤滑剤組成物を固定ギアボックスに加えることを含んで成る、固定ギアボックスの摩耗保護性を向上させる方法。 20

28. 上記 1 による潤滑剤組成物を固定ギアボックスに加えることを含んで成る、固定ギアボックスの熱安定性を向上させる方法。

29. 上記 1 による潤滑剤組成物でギアを潤滑することを含んで成る、ASTM D 5704 に合格する方法。

30. 上記 1 による潤滑剤組成物でギアを潤滑することを含んで成る、ASTM D 5704 に少なくとも約 300 時間合格する方法。

31. 上記 1 による潤滑剤組成物でギアを潤滑することを含んで成る、GL-5 および / または SAE J 2360 性能を維持する方法。

32. ホウ素含有化合物と、硫黄含有化合物とリン含有化合物、および窒素含有化合物の反応生成物を含んで成る、潤滑剤組成物。 30

33. ホウ素含有化合物と、硫黄を含んだリン含有化合物とその塩の少なくとも一つとを混和することを含んで成る、潤滑剤組成物の製造方法。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>C 10M 137/02</b> (2006.01)	C 10M 137/10	Z
C 10N 30/06 (2006.01)	C 10M 137/10	B
C 10N 30/08 (2006.01)	C 10M 137/02	
C 10N 30/10 (2006.01)	C 10N 30:06	
C 10N 40/04 (2006.01)	C 10N 30:08	
	C 10N 30:10	
	C 10N 40:04	

(72)発明者 ロジヤー・エム・シーツ

アメリカ合衆国バージニア州 23060 グレンアレン・トレイウェイ 10905

(72)発明者 ロナルド・エル・フイリツブス

アメリカ合衆国バージニア州 23235 リツチモンド・ダンブルツクロード 11305

F ターム(参考) 4H104 AA26C BH02C BH06C BH08C BJ05C DA02A EB02 LA03 LA04 LA05

PA02