

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6837000号
(P6837000)

(45) 発行日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(24) 登録日 令和3年2月10日(2021.2.10)

(51) Int.Cl.

F 1

C 10 M 139/00	(2006.01)	C 10 M 139/00	A
C 10 N 30/06	(2006.01)	C 10 N 30:06	
C 10 N 40/04	(2006.01)	C 10 N 40:04	
C 10 N 40/25	(2006.01)	C 10 N 40:25	

請求項の数 17 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2017-547564 (P2017-547564)
 (86) (22) 出願日 平成28年3月2日(2016.3.2)
 (65) 公表番号 特表2018-507947 (P2018-507947A)
 (43) 公表日 平成30年3月22日(2018.3.22)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2016/020416
 (87) 國際公開番号 WO2016/144639
 (87) 國際公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)
 審査請求日 平成31年2月28日(2019.2.28)
 (31) 優先権主張番号 62/130,952
 (32) 優先日 平成27年3月10日(2015.3.10)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 591131338
 ザ ルブリゾル コーポレイション
 THE LUBRIZOL CORPOR
 ATION
 アメリカ合衆国 オハイオ 44092,
 ウイクリフ レークランド ブールバード
 29400
 29400 Lakeland Bou
 levard, Wickliffe, O
 hio 44092, United S
 tates of America
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

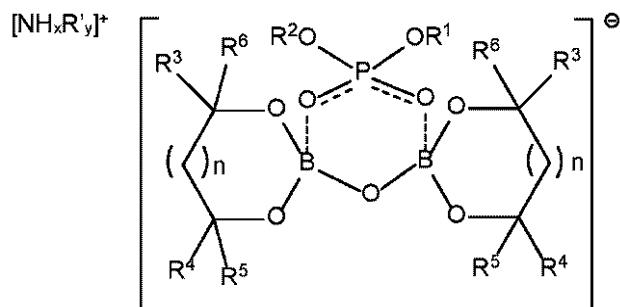
(54) 【発明の名称】摩耗防止剤／摩擦調整剤を含む潤滑組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

潤滑粘度の油および式(I)の化合物：

【化 1 1】



(I)

を含有する組成物であって、

式(I)において、 $x + y = 4$ であり、 x は、1 ~ 4 の整数であり、 y は、0 または 1 ~ 3 の整数であり、そして各 R' は独立して、4 個 ~ 22 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり；

R^1 および R^2 は各々独立して、水素、または 4 個 ~ 22 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、そして

10

20

$R^3 \sim R^6$ で置換されている各環において、独立して、

(i) n は、0 または 1 であり、 R^3 は、 $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、ここで R^7 は、8 個～30 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、 R^4 は、水素またはメチル基から選択され、 R^6 はメチル基であり、そして R^5 は水素であるか；あるいは

(ii) n は、0 または 1 であり、 R^4 は、 $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、ここで R^7 は、8 個～30 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、 R^3 は、水素またはメチル基から選択され、 R^5 はメチル基であり、そして R^6 は、水素であるか；あるいは

(iii) n は 0 であり、 R^3 および R^4 は、これらが結合している炭素と一緒に結合して、ベンゼン環を形成し、該ベンゼン環は、12 個～100 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基 R^7 で置換されており、そして R^5 および R^6 は存在しない、組成物。10

【請求項 2】

R^1 および R^2 のうちの少なくとも一方は、4 個～22 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

$R^3 \sim R^6$ で置換されている前記各環において、独立して、 n は、0 または 1 であり、そして R^3 が $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、ここで R^7 は、8 個～30 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、 R^6 がメチル基であり、かつ R^5 が水素であるか、あるいは R^4 が $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、ここで R^7 は、8 個～30 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、 R^5 がメチル基であり、かつ R^6 が水素であるかのいずれかである、請求項 1 または 2 に記載の組成物。20

【請求項 4】

R^1 または R^2 のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 8 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

n は 0 である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

n は 0 であり、 R^3 および R^4 は、これらが結合している炭素と一緒に結合して、ベンゼン環を形成し、該ベンゼン環は、12 個～100 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基 R^7 で置換されており、そして R^5 および R^6 は存在しない、請求項 1 または請求項 2 に記載の組成物。30

【請求項 7】

R' は、8 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

$x = y = 2$ であり、そして R' は 2-エチルヘキシル基である、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記組成物中に存在する前記式 (I) の化合物の量は、0.5 重量パーセント～1.5 重量パーセントである、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。40

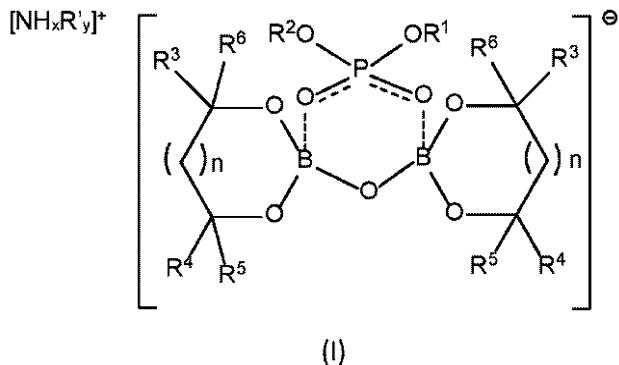
【請求項 10】

前記式 (I) の化合物は、300 ppm～900 ppm または 900 ppm～1200 ppm のリンを前記組成物に与えるような量で存在する、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 11】

潤滑粘度の油および式 (I) の化合物：

【化12】



10

を含有する組成物であって、ここで、該化合物は、ホウ酸をジオールと反応させてエステルを形成し、そして該エステルをリン酸またはヒドロカルビル置換リン酸のアンモニウム塩と反応させることによって入手可能であり、ここで、該ジオールは：

(i) 式 $\text{R}^3(\text{OH})\text{CR}^6 - (\text{CH}_2)_n - \text{CR}^5\text{R}^4(\text{OH})$ を有する部分エステルジオールであり、ここで n は、0 または 1 であり、 R^3 は、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^7$ であり、 R^7 は、8 個～30 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、 R^4 は、水素またはメチル基から選択され、 R^6 はメチル基であり、そして R^5 は、水素であるか、あるいは

(i i) 式 $\text{R}^3(\text{OH})\text{CR}^6 - (\text{CH}_2)_n - \text{CR}^5\text{R}^4(\text{OH})$ を有する部分エステルジオールであり、ここで n は、0 または 1 であり、 R^4 は、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^7$ であり、 R^7 は、8 個～30 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、 R^3 は、水素またはメチル基から選択され、 R^6 はメチル基であり、そして R^5 は、水素であるか、あるいは

(i i i) ヒドロカルビル基で置換された 1, 2-ジヒドロキシベンゼンであり、該ヒドロカルビル基は、12 個～100 個の炭素原子を含み、

ここで、該リン酸またはヒドロカルビル置換リン酸のアンモニウム塩は、式 $[\text{NH}_x\text{R}'_y]^+ [\text{R}^1\text{R}^2\text{PO}_4]^-$ を有し、ここで $x + y = 4$ であり、 x は、1～4 の整数であり、 y は、0 または 1～3 の整数であり、そして各 R' は独立して、4 個～22 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、そして R^1 および R^2 は各々独立して、水素、または 4 個～22 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である、

組成物。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか1項に規定される組成物を調製する方法であって、該方法は、式(I)の化合物を潤滑粘度の油と混合する工程を包含する、方法。

【請求項13】

潤滑粘度の油の摩耗防止特性および/または摩擦低減特性を改善する方法であって、請求項12に記載の方法を包含する、方法。

【請求項14】

機械デバイスを潤滑する方法であって、該方法は、請求項1～13のいずれか1項に記載の組成物を該機械デバイスに供給する工程を包含する、方法。

【請求項15】

前記機械デバイスは、内燃機関またはドライブラインデバイスである、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

潤滑粘度の油を含有する組成物における、摩耗防止剤および摩擦低減剤としての化合物の使用であって、該化合物は、請求項1に定義される式(I)によって表される、使用。

【請求項17】

前記組成物は、エンジン油またはギヤ油である、請求項16に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

発明の背景

開示される技術は、新規な摩耗および/または摩擦低減剤を含有する潤滑剤組成物および濃縮物、ならびにこれらの使用に関する。これらの摩耗低減剤/摩擦低減剤は、ホウ酸エステルのホスフェート錯体を含む化合物である。

【背景技術】

【0002】

エンジンまたはドライブラインデバイスなどの機械デバイスを作動中に摩耗から保護することは、このデバイスの性能を維持し、そして寿命を延長する目的で、重要である。機械デバイスの潤滑を行って、表面間の摩擦を最小にし、これによってエネルギー損失を低減させることが、望ましい。リン含有化合物は、エンジンおよびドライブラインデバイスのための潤滑組成物において、摩耗防止添加剤として使用されている。具体的には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)が、エンジン油における摩耗防止添加剤としての使用について公知である。しかし、工業の標準は、このような潤滑油組成物中のリンの限度を次第に低下させることを要求するので、必要とされる摩耗防止特性を損なうことなく、使用されるリン含有添加剤の量の減少を提供する必要性が存在する。より低いリンレベルを潤滑組成物に与え、依然として、優れた摩耗抵抗特性をこの潤滑組成物に与える、代替の摩耗防止添加剤を提供する必要性が存在する。潤滑組成物のための新規な、有効な摩耗防止添加剤の必要性が存在する。潤滑組成物のための新規な、有効な摩擦低減添加剤の必要性もまた存在する。さらに、摩耗防止添加剤と摩擦低減添加剤との両方として有効に機能し得る、新規な添加剤の必要が存在する。

10

20

【発明の概要】

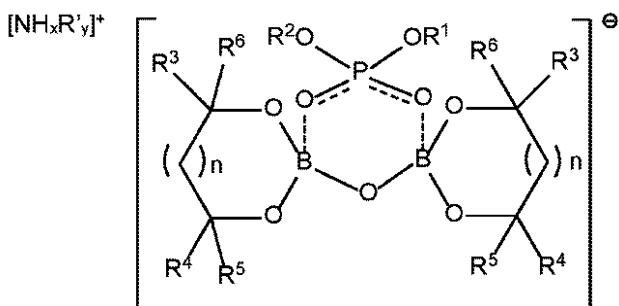
【課題を解決するための手段】

【0003】

発明の要旨

開示される技術は、潤滑粘度の油および式(I)の化合物：

【化1】



30

(I)

を含有する組成物を提供し、式(I)において、 $x + y = 4$ であり、 x は、1~4の整数であり、 y は、0または1~3の整数であり、そして各 R' は独立して、約4個~約22個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり；

40

R^1 および R^2 は各々独立して、水素、または約4個~約22個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、そして

R^3 ~ R^6 で置換されている各環において、独立して、

(i) n は、0または1であり、 R^3 および R^4 のうちの一方は、 $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、ここで R^7 は、約8個~約30個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R^3 および R^4 のうちの他方、ならびに R^5 および R^6 の各々は、水素またはメチル基から選択されるか；あるいは

(ii) n は、0または1であり、 R^3 および R^4 のうちの一方は、約4個~約22個

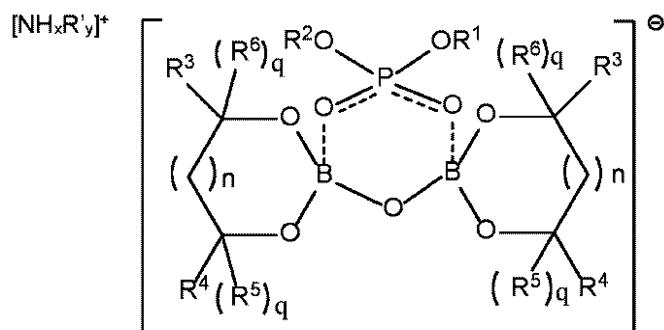
50

の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R^3 および R^4 のうちの他方は独立して、約 4 個～約 22 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または水素であり、そして R^5 および R^6 の各々は水素であるか；あるいは

(i i i) n は 0 であり、 R^3 および R^4 は、これらが結合している炭素と一緒に結合して、ベンゼン環を形成し、このベンゼン環は、約 12 個～約 100 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基 R^7 で置換されており、そして R^5 および R^6 は存在しない。

式 (I) はまた、より一般的に、以下

【化 2】



10

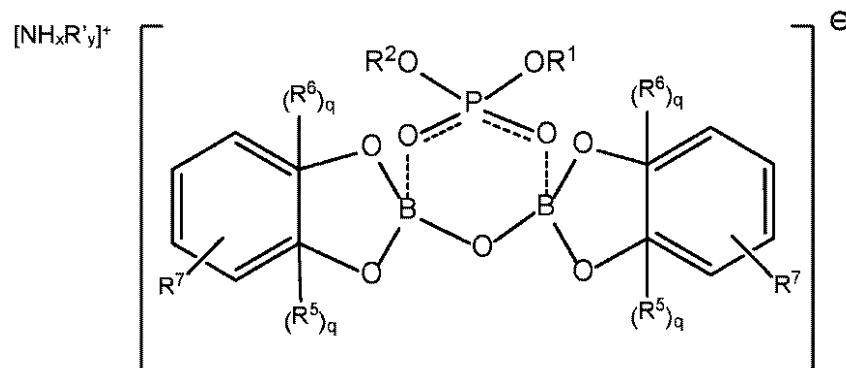
のように描かれ得、ここでこれらの可変物は、上で定義されたとおりであり、そして q は、 R^5 および R^6 が必要に応じて結合している炭素原子の原子価を満足するように、0 または 1 である。

20

【0004】

式 (I) の選択肢 i i i はまた、以下：

【化 3】



30

のように書かれ得、ここで $q = 0$ であり、すなわち、 R^5 および R^6 は存在しない（しかし選択肢 (i) または (i i) において、 q は 1 である）。

【0005】

式 (I) の化合物は、優れた摩耗防止特性および／または摩擦低減特性を、潤滑粘度の油に与え得ることが見出された。本発明の組成物は、エンジンまたはドライブラインデバイスなどの機械デバイスのための潤滑組成物（潤滑剤）として、または潤滑組成物（潤滑剤）において、特に有用である。有利なことに、機械デバイスの作動中の摩耗の低減は、このデバイスのより滑らかな作動をもたらし、そしてこのデバイスおよびその構成部品の寿命の延長を補助する。さらに、有利なことに、摩擦の低減は、このデバイスの作動中のエネルギー損失の低減を補助する。

40

【0006】

開示される技術は、上記組成物を調製する方法をさらに提供し、この方法は、潤滑粘度の油を式 (I) の化合物と混合する工程を包含する。さらなる添加剤が、この組成物に添加され得、従って、この組成物を、特定の最終用途に、例えば、特定の機能的流体（例えば、エンジン油、ギヤ油、またはオートマチックトランクミッション流体）として、調整し得る。

【0007】

50

開示される技術は、式(Ⅰ)の化合物を潤滑粘度の油に添加することによって、この潤滑粘度の油の摩耗防止特性および/または摩擦低減特性を改善する方法、ならびに機械デバイスに上記組成物を供給することを包含する、この機械デバイスを潤滑する方法を提供する。

【0008】

開示される技術はまた、潤滑粘度の油を含有する組成物における摩耗防止添加剤(摩耗防止剤)および/または摩擦低減添加剤(摩擦低減剤)としての、式(Ⅰ)の化合物の使用を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

発明の詳細な説明

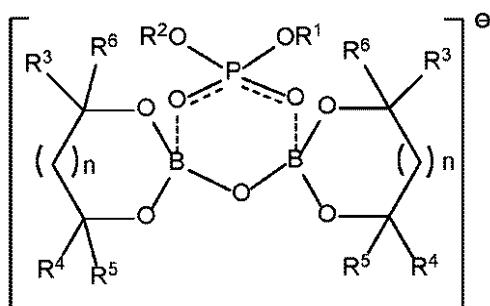
様々な好ましい特徴および実施形態を、非限定的な例によって以下に記載する。

【0010】

開示される技術は、潤滑粘度の油および式(Ⅰ)の化合物

【化4】

[NH_xR'_y]⁺



(I)

を含有する組成物を提供し、式(Ⅰ)において、x + y = 4であり、xは、1~4の整数であり、yは、0または1~3の整数であり、そして各R'は独立して、約4個~約22個の炭素原子、約4個~約18個、または約4個~約14個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり；

R¹およびR²は各々独立して、水素、または約4個~約22個の炭素原子、約4個~約8個、または約6個~約8個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、そしてR³~R⁶で置換されている各環において、独立して、

(i) nは、0または1であり、R³およびR⁴のうちの一方は、-CH₂-O-C(O)-R⁷であり、ここでR⁷は、約8個~約30個の炭素原子、約8個~約18個、または約16個~約18個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そしてR³およびR⁴のうちの他方、ならびにR⁵およびR⁶の各々は、水素またはメチル基から選択されるか；あるいは

(ii) nは、0または1であり、R³およびR⁴のうちの一方は、約4個~約22個の炭素原子、もしくは約4個~約10個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そしてR³およびR⁴のうちの他方は独立して、約4個~約22個の炭素原子、もしくは約4個~約10個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または水素であり、そしてR⁵およびR⁶の各々は水素であるか；あるいは

(iii) nは0であり、R³およびR⁴は、これらが結合している炭素と一緒に結合して、ベンゼン環を形成し、このベンゼン環は、約12個~約100個の炭素原子、約12個~約24個、約24個または35個~約48個、約48個または70個~約100個の炭素原子を含むヒドロカルビル基R⁷で置換されており、そしてR⁵およびR⁶は、上記のように、存在しない。

【0011】

式(Ⅰ)の化合物は、油溶性である。

【0012】

10

20

30

40

50

式(I)の化合物は、カチオン $[NH_xR'_y]^+$ を含み、ここで $x+y=4$ であり、 x は、1~4の整数であり、 y は、0または1~3の整数であり、そして各 R' は独立して、ヒドロカルビル基であり、アンモニウムイオンおよびヒドロカルビル置換アンモニウムイオン、例えば、第四級アンモニウムイオンが挙げられる。

【0013】

R' は、約4個~約22個、約4個~約18個、または約4個~約14個、または約8個の炭素原子を含む、ヒドロカルビル基である。 R' は、脂肪族ヒドロカルビル基、例えば、アルキル基であり得る。 R' は、分枝状であっても直鎖状であってもよい。1個またはより多くの R' 基が存在する場合、これらは、同じであっても異なっていてもよい。

【0014】

一実施形態では、カチオン $[NH_xR'_y]^+$ は、少なくとも1個の R' 基を含み得る。すなわち、 $y=1$ 、2または3である。この少なくとも1個の R' 基は、約4個~約22個の炭素原子を含み得、そして脂肪族ヒドロカルビル基であり得る。この少なくとも1個の R' 基は、例えば、6個~12個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロカルビル基、例えば、 C_{6-12} アルキルまたは C_8 アルキル基であり得る。一実施形態では、この少なくとも1個の R' 基は、式(I)の化合物に油溶性を与えることを補助するために十分な炭素原子を含む、脂肪族ヒドロカルビル基である。

【0015】

一実施形態では、 $x=y=2$ である。 R' 基は、脂肪族基、例えば、 $C_4 \sim C_{22}$ 、または $C_{18} \sim C_{14}$ のアルキル基であり得る。このアルキル基は、分枝状であっても直鎖状であってもよい。この分枝は、アルキル分枝のうちの少なくとも1つが少なくとも6個の炭素原子を有するような分枝であり得る。これは、6個の炭素原子を含む1個のアルキル鎖(分枝)および2個の炭素原子1個の分枝を含む、2-エチルヘキシル基について事実である。一実施形態では、 R' は、分枝状アルキル基、例えば、2-エチルヘキシル基などの分枝状 C_8 アルキル基である。両方の R' 基が同じであってもよく、各々が例えば、2-エチルヘキシル基であり得る。

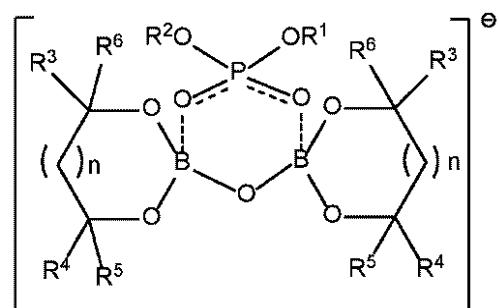
【0016】

別の実施形態では、 $x=1$ であり、 $y=3$ であり、そして各 R' は独立して、4個~8個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、例えば、 $C_4 \sim C_8$ アルキル基である。3つの R' 基は、同じであっても異なっていてもよい。一実施形態では、 $x=1$ であり、 $y=3$ であり、そして各 R' は、 C_8 アルキル基、例えば、2-エチルヘキシル基である。

【0017】

式(I)の化合物において、このカチオンは、式(iia)の錯アニオン：

【化5】



(iia)

と対になっており、式(iia)において、 R^1 基、 R^2 基、 R^3 基、 R^4 基、 R^5 基および R^6 基は、上で式(I)について定義されたとおりである。

【0018】

このアニオンは、ホウ酸エステルのリン酸二水素錯体(R^1 および R^2 が各々水素である場合)であり得、そしてホウ酸エステルのヒドロカルビル置換ホスフェート錯体(R^1 および R^2 のうちの少なくとも一方がヒドロカルビル基である場合)であり得る。このホ

10

20

30

40

50

ウ酸エステルは、ピロボレートであり、そしてこの錯アニオンは、ピロボレート - リン酸二水素付加体またはピロボレート - ヒドロカルビル置換ホスフェート付加体と記載され得、ここでこのピロボレートは、二座ルイス塩基であるリン酸二水素、または二座ルイス塩基であるヒドロカルビル置換ホスフェートの相補的な結合において、キレート性の二官能性ルイス酸として働く。

【0019】

本発明の錯アニオンの形成において有用なホウ酸エステル(ピロボレート)は、適切なジオールをホウ酸($B(OH)_3$)と反応させることによって、得られ得る。この反応は、ジオール上のヒドロキシル基の全て(100%)がホウ素化される(borated)ような反応である。次いで、式(I)の化合物が、このホウ酸エステルを適切なリン酸アンモニウム化合物、例えば、 $[NH_xR'_y]^+ [R^1R^2PO_4]^-$ と、当該分野において公知である手段により反応させることによって、得られ得る。

10

【0020】

一実施形態では、 R^1 および R^2 の各々が水素であり、そして式(I)の化合物は、適切なホウ酸エステルを $[NH_xR'_y]^+ [H_2PO_4]^-$ と反応させることによって、得られ得る。別の実施形態では、 R^1 および R^2 のうちの少なくとも一方は、約4個～約22個、約4個～約8個、または約6個～約8個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である。別の実施形態では、 R^1 および R^2 のうちの一方は、約4個～約22個、約4個～約8個、または約6個～約8個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R^1 および R^2 のうちの他方は水素である。このヒドロカルビル基は、脂肪族ヒドロカルビル基、例えば、アルキル基であり得、そして分枝状であっても直鎖状であってもよい。

20

【0021】

式(I)または(iia)の一実施形態では、 R^3 ～ R^6 で置換されている各環において、独立して、 n は、0または1であり、そして R^3 ～ R^6 の基は、上で詳述したような選択肢(i)または(ii)においてと同様に定義される。すなわち、

(i) R^3 および R^4 のうちの一方は、 $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、ここで R^7 は、約8個～約30個の炭素原子、約8個～約18個、または約16個～約18個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R^3 および R^4 のうちの他方、ならびに R^5 および R^6 の各々は、水素またはメチル基から選択されるか；あるいは

(ii) R^3 および R^4 のうちの一方は、約4個～約22個の炭素原子、または約4個～約10個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R^3 および R^4 のうちの他方は独立して、約4個～約22個の炭素原子、もしくは約4個～約10個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または水素であり、そして R^5 および R^6 の各々は水素である。

30

【0022】

一実施形態では、 R^3 ～ R^6 で置換された環のうちの少なくとも一方または両方は、独立して、 R^3 ～ R^6 の基は、選択肢(i)においてと同様に定義され、そして R^5 および R^6 のうちの一方は水素であり、そして R^5 および R^6 のうちの他方はメチル基である。一実施形態では、 R^3 ～ R^6 で置換された環のうちの少なくとも一方または両方は、独立して、 R^3 ～ R^6 の基は、選択肢(i)においてと同様に定義され、そして R^3 は $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、 R^6 はメチル基であり、そして R^5 は水素であるか、または R^4 が $-CH_2-O-C(O)-R^7$ である場合、 R^5 はメチル基であり、そして R^6 は水素である。

40

【0023】

上記選択肢(i)の実施形態では、式(I)の化合物の形成に有用なホウ酸エステルは、ホウ酸を、式(R^3)(OH) CR^6 -(CH_2) $_n$ - CR^5 (R^4)(OH)を有する部分エステルジオールと反応させることによって得られ得、ここで R^3 および R^4 のうちの一方は、上で定義されたような $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、そして R^3 および R^4 のうちの他方、ならびに R^5 および R^6 の各々は、水素またはメチル基である。例えば、この部分エステルジオールは、式(OH) CH_2 - $CH(OH)$ (CH_2 - $O-C(O)-R^5$)を有するグリセロールモノエステルであり得、グリセロールを、約8個

50

～約30個の炭素原子を有するR⁷ヒドロカルビル基を含むカルボン酸と反応させることによって、得られ得る。例えば、この部分エステルジオールは、式(OH)CH₂-C(CH₃)(OH)(CH₂-O-C(O)-R⁷)を有するメチル化グリセロールモノエステルであり得、ここでR⁷は、約8個～約30個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。この実施形態では、nは0であり、R³およびR⁶は各々水素であり、R⁵はメチル基であり、そしてR⁴は-CH₂-O-C(O)-R⁷である。この部分エステルジオールの一例は、メチル化グリセロールモノオレエートであり、すなわち、R⁷がC₁₇H₃₃である場合である。

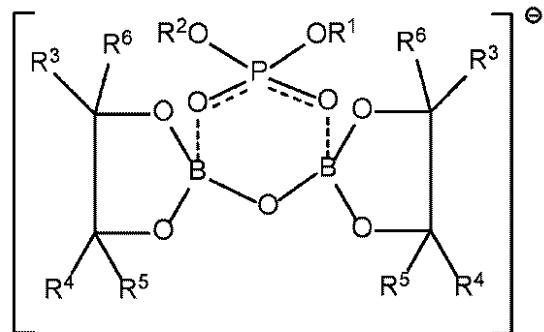
【0024】

上記選択肢(iii)の実施形態では、式(I)の化合物の形成において有用なホウ酸エステルは、ホウ酸を、式(R³)(OH)CH-(CH₂)_n-CH(R⁴)(OH)を有するヒドロカルビル置換ジオールと反応させることによって得られ得、ここでR³およびR⁴のうちの一方は、約4個～約22個、または約4個～約10個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そしてR³およびR⁴のうちの他方は独立して、約4個～約22個もしくは約4個～約10個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または水素である。上記選択肢(iii)の1つの例示的な実施形態では、R³およびR⁴の各々が独立して、約4個～約22個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である場合、この環上のR³基とR⁴基との炭素原子の合計は、22であるかまたはこれより少ない。選択肢(iii)の1つの例示的な実施形態では、R¹、R²、R³またはR⁴のうちの少なくとも1つは、少なくとも8個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である。

【0025】

一実施形態では、n=0であり、そして上記錯アニオンは、以下の式

【化6】



(iib)

を有する。式(I)または(iib)の一実施形態では、R³～R⁶で置換されている各環において、独立して、nは0であり、そしてR³基、R⁴基、R⁵基およびR⁶基は、上で詳述したような選択肢(i)、(iii)または(iii)と同様に定義され、すなわち、

(i) R³およびR⁴のうちの一方は、-CH₂-O-C(O)-R⁷であり、ここでR⁷は、約8個～約30個、約8個～約18個、または約16個～約18個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そしてR³およびR⁴のうちの他方、ならびにR⁵およびR⁶の各々は、水素またはメチル基から選択されるか、あるいは

(ii) R³およびR⁴のうちの一方は、約4個～約22個、または約4個～約10個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そしてR³およびR⁴のうちの他方は独立して、約4個～約22個、もしくは約4個～約10個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または水素であり、そしてR⁵およびR⁶の各々は水素であるか、あるいは

(iii) R³およびR⁴は、これらが結合している炭素と一緒に結合して、ベンゼン環を形成し、このベンゼン環は、約12個～約100個、約12個～約24個、約24個または35個～約48個、約48個または70個～約100個の炭素原子を含むヒドロカルビル基R⁷で置換されており、そしてR⁵およびR⁶は、上記のように、存在しない。

10

20

30

40

50

【0026】

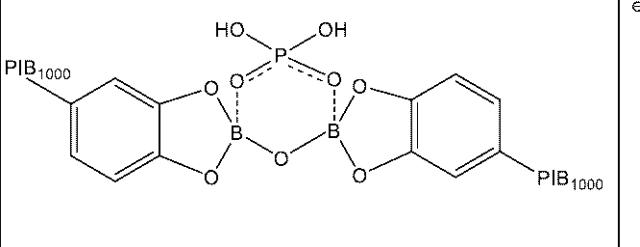
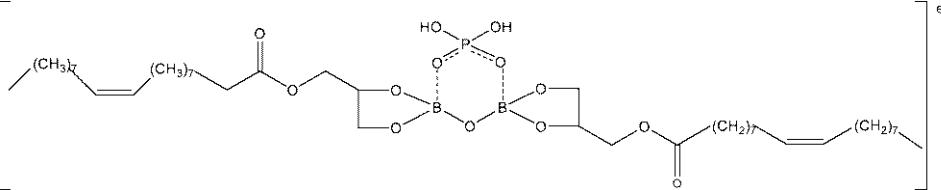
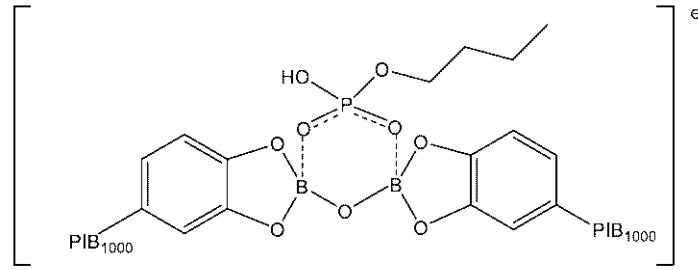
選択肢 (i) および (i i) の実施形態について、n = 0 である場合、式 (I) の化合物の調製において有用なホウ酸エステルは、選択肢 (i) および (i i) の実施形態について先に記載されたように得られ得、ここで上記ジオールは、ビシナルジオールである。選択肢 (i i i) の実施形態について、このホウ酸エステルは、ホウ酸を、ヒドロカルビル基で置換されたカテコール (1, 2-ジヒドロキシベンゼン) と反応させることによって、形成され得る。このヒドロカルビル基は、R⁷ であり、約 12 個～約 100 個、約 12 個～約 24 個、約 24 個または 35 個～約 48 個、約 48 個または 70 個～約 100 個の炭素原子を含む。R⁷ は、例えばポリイソブテン、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどの、ポリオレフィンから誘導され得る。1 つの例示的な実施形態では、R⁷ は、ポリイソブテン (PIB) から誘導される。例えば、PIB₁₀₀₀ から誘導される R⁷ は、約 70 個～72 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、例えば、C₇₀ アルキルまたは C₇₂ アルキル基である。 10

【0027】

一実施形態では、式 (I) の化合物は、表 1 に与えられる化合物から選択されるものである (中心ホウ素を含有する構造の周囲の置換基のシス配向またはトランス配向について、いかなる表示も意図されない。)。

【表1】

表 1

化合物 A	
カチオン: $[\text{N}(\text{2-エチルヘキシル})_2\text{H}_2]^+$	
アニオン:	
化合物 B	10
カチオン: $[\text{N}(\text{2-エチルヘキシル})_2\text{H}_2]^+$	
アニオン:	
化合物 C	20
カチオン: $[\text{N}(\text{ブチル})_3\text{H}]^+$	
アニオン:	
	30

【0028】

式(I)の化合物は、潤滑組成物の摩耗防止特性および/または摩擦低減特性を改善するため、ならびに特に、摩耗低減特性および/または摩擦低減特性を潤滑組成物(例えば、ドライブラインオイル(例えば、ギヤ油もしくはオートマチックトランクション流体)またはエンジン油など)に与えるために、使用され得ることが見出された。

【0029】

本技術は、1つの成分として潤滑粘度の油を含有する、組成物を提供する。このような油には、天然油および合成油、水素化分解、水素化および水素化仕上げ(hydrotreating)から得られる油、未精製油、精製油および再精製油、ならびにそれらの混合物が含まれる。

【0030】

未精製油は、一般に、さらなる精製処理なしに(またはほとんどなしに)、天然源または合成源から直接得られる油である。

40

50

40

50

50

【0031】

精製油は、1つまたは1つより多くの特性を改善するために1つまたは1つより多くの精製ステップでさらに処理されていることを除き、未精製油に類似している。精製技術は、当技術分野で公知であり、それには、溶媒抽出、二次蒸留、酸または塩基抽出、濾過、浸透等が含まれる。

【0032】

再精製油は、再生油または再処理油としても公知であり、精製油を得るために使用されるものに類似のプロセスによって得られ、しばしば、使用済み添加剤および油分解生成物の除去を対象とした技術によってさらに処理される。

【0033】

本発明の潤滑剤を作製するのに有用な天然油には、動物油、植物油（例えば、ヒマシ油）、無機潤滑油、例えば液化石油、および溶媒もしくは酸で処理したパラフィン系、ナフテン系もしくはパラフィン系-ナフテン系混合タイプの無機潤滑油、ならびに石炭もしくは頁岩から得られる油、またはそれらの混合物が含まれる。

【0034】

合成潤滑油は有用であり、それには、炭化水素油、例えばポリマー化およびインターポリマー化オレフィン（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）；ポリ（1-ヘキセン）、ポリ（1-オクテン）、ポリ（1-デセン）、およびそれらの混合物；アルキル-ベンゼン（例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ-（2-エチルヘキシル）-ベンゼン）；ポリフェニル（例えば、ビフェニル、テルフェニル、アルキル化ポリフェニル）；ジフェニルアルカン、アルキル化ジフェニルアルカン、アルキル化ジフェニルエーテルおよびアルキル化ジフェニルスルフィド、ならびにそれらの誘導体、類似体および同族体、またはそれらの混合物が含まれる。

【0035】

他の合成潤滑油には、ポリオールエステル（例えば、Priolube（登録商標）3970）、ジエステル、リンを含有する酸の液体エステル（例えば、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、およびデカンホスホン酸のジエチルエステル）、またはポリマー性テトラヒドロフランが含まれる。合成油は、フィッシャー-トロプシュ反応によって生成することができ、典型的に、水素異性化された（hydroisomerized）フィッシャー-トロプシュ炭化水素またはワックスであり得る。一実施形態では、油は、フィッシャー-トロプシュガス・ツー・キッド（GTL）合成手順ならびに他のガス・ツー・キッド（GTL）油によって調製され得る。

【0036】

GTL基油は、GTLプロセスのうちの1つまたはより多くの可能なタイプ、代表的にはフィッシャー-トロプシュプロセスによって得られる基油を含む。GTLプロセスは、天然ガス（主にメタン）を採取し、そしてこれを合成ガス（synthesis gas）、すなわち合成ガス（syngas）に化学的に転換する。あるいは、固体石炭もまた、合成ガスに転換され得る。合成ガスは主として、一酸化炭素（CO）および水素（H₂）を含有し、これらの大部分はその後、接触フィッシャー-トロプシュプロセスによってパラフィンに化学的に転換される。これらのパラフィンは、ある範囲の分子量を有し、そして触媒の使用により、水素異性化されて、ある範囲の基油を生成し得る。GTLベースストックは、非常にパラフィン性の特徴を有し、代表的に、90%より高い飽和分である。これらのパラフィンのうちで、非環式パラフィン種が、環式パラフィン種より優勢である。例えば、GTLベースストックは、代表的に、60wt%より多く、または80wt%より多く、または90wt%より多くの非環式パラフィン種を含む。GTL基油は、代表的に、100で2cSt～50cSt、または3cSt～50cSt、または3.5cSt～30cStの動粘度を有する。この例で例示されるGTLは、100で約4.1cStの動粘度を有する。同様に、GTLベースストックは、代表的に、80もしくはこれより高い、または100もしくはこれより高い、または120もしくはこれより高い

10

20

30

40

50

粘度指数（V I , A S T M D 2 2 7 0 を参照のこと）を有することを特徴とする。この例で例示されるG T Lは、1 2 9のV Iを有する。代表的に、G T Lベース流体は、事実上ゼロの硫黄含量および窒素含量、一般に、5 p p m未満のこれらの元素の各々を有する。G T Lベースストックは、A m e r i c a n P e t r o l e u m I n s t i t u t e (A P I) により分類される場合に、グループI I Iの油である。

【 0 0 3 7 】

ポリアルファオレフィン基油（P A O）、およびこれらの製造は、一般に周知である。P A Oに関して、P A O基油は、直鎖のC 2 ~ C 3 2、好ましくはC 4 ~ C 1 6のアルファオレフィンから誘導され得る。P A Oのために特に好ましいフィードストックは、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセンおよび1 - テトラデセンである。この例で例示されるP A Oは、1 0 0 で約3 . 9 6 c S tの動粘度、および1 0 1のV Iを有する。

【 0 0 3 8 】

また、潤滑粘度の油は、A m e r i c a n P e t r o l e u m I n s t i t u t e (A P I) B a s e O i l I n t e r c h a n g e a b i l i t y G u i d e l i n e s に特定されている通りに定義され得る。以下の通り、5つの基油グループがある。グループI（硫黄分 > 0 . 0 3 w t %、および/または < 9 0 w t %飽和分、粘度指数8 0 ~ 1 2 0）；グループI I（硫黄分 0 . 0 3 w t %、および 9 0 w t %飽和分、粘度指数8 0 ~ 1 2 0）；グループI I I（硫黄分 0 . 0 3 w t %、および 9 0 w t %飽和分、粘度指数 1 2 0）；グループI V（すべてのポリアルファオレフィン（P A O））；およびグループV（グループI、I I、I I I、またはI Vに含まれていない他のすべて）。また、潤滑粘度の油は、A P IグループI I + 基油であってよく、この用語は、S A E刊行物「D e s i g n P r a c t i c e : P a s s e n g e r C a r A u t o m a t i c T r a n s m i s s i o n s」、第4版、A E - 2 9巻、2 0 1 2年、1 2 ~ 9 頁、ならびに米国特許第8 , 2 1 6 , 4 4 8号、第1欄、5 7行目に記載の通り、粘度指数が1 1 0超または1 1 0に等しく、1 2 0未満のグループI Iの基油を指す。

【 0 0 3 9 】

潤滑粘度の油は、A P IグループI Vの油、またはそれらの混合物、すなわちポリアルファオレフィンであり得る。ポリアルファオレフィンは、メタロセン触媒プロセスによって、または非メタロセンプロセスから調製することができる。

【 0 0 4 0 】

潤滑粘度の油は、A P IグループI、グループI I、グループI I I、グループI V、グループVの油またはそれらの混合物を含み得る。

【 0 0 4 1 】

しばしば、潤滑粘度の油は、A P IグループI、グループI I、グループI I +、グループI I I、グループI Vの油またはそれらの混合物である。あるいは、潤滑粘度の油は、しばしば、A P IグループI I、グループI I +、グループI I IもしくはグループI Vの油、またはそれらの混合物である。あるいは、潤滑粘度の油は、しばしば、A P IグループI I、グループI I +、グループI I Iの油またはそれらの混合物である。

【 0 0 4 2 】

存在する潤滑粘度の油の量は、典型的に、1 0 0 w t %から本明細書で上記の式（I）の化合物、および存在する場合、他の性能添加剤の量の合計を引いた後に残る残部である。組成物は、濃縮物の形態であっても、完全に配合された潤滑剤の形態であってもよい。この組成物が完全に配合された潤滑剤の形態である場合、代表的に、この潤滑粘度の油（この組成物中に存在するあらゆる希釈油を含めて）は、7 0 w t % ~ 9 5 w t %、または8 0 w t % ~ 8 5 w t %または9 3 w t %の量で存在する。本発明の潤滑組成物が濃縮物の形態（これは次いで、さらなる油と合わせられて、完成した潤滑剤を全体としてまたは部分的に形成し得る）である場合、代表的に、この潤滑粘度の油（この組成物中に存在するあらゆる希釈油を含めて）は、0 . 1 w t % ~ 4 0 w t %、0 . 2 w t % ~ 3 5 w t %、0 . 4 w t % ~ 3 0 w t %、0 . 6 w t % ~ 2 5 w t %、0 . 1 w t % ~ 1 5 w t %

10

20

30

40

50

または 0.3 wt % ~ 6 wt % の量で存在する。

【0043】

いくつかの実施形態では、本発明の組成物は、潤滑組成物であり、これは、式(I)の化合物を、オイルフリーベースで組成物全体の 0.01 wt % ~ 6 wt % または 15 wt %、0.03 wt % ~ 2.0 wt %、0.5 wt % ~ 1.5 wt % の量で含有し得る。本発明の組成物は、式(I)の化合物を、300 ppm ~ 600 ppm、300 ppm ~ 900 ppm または 1200 ppm あるいは 600 ppm ~ 900 ppm または 900 ppm ~ 1200 ppm のリンをこの組成物に与えるような量で含有し得る。これらの潤滑組成物の残りは、下記のような 1つまたはより多くのさらなる添加剤、および本明細書中に記載される成分のうちの 1つまたはより多くからこの組成物にもたらされる任意の希釈油または類似の材料を含む多量の潤滑粘度の油であり得る。多量とは、組成物をベースとして 50 wt % より多くの量を意味する。

【0044】

いくつかの実施形態では、本発明の組成物は、濃縮物であり、これらは、添加剤濃縮物または添加剤組成物とも称され得、これらは、式(I)の化合物を、オイルフリーベースで組成物全体の 2 wt % ~ 30 wt %、4 wt % ~ 25 wt % または 7.5 wt % ~ 22 wt % の量で含有し得る。これらの組成物の残りは、下記のような 1つまたはより多くのさらなる添加剤、および本明細書中に記載される成分のうちの 1つまたはより多くからこの組成物にもたらされる任意の希釈油または類似の材料を含む少量の潤滑油であり得る。少量とは、組成物をベースとして 50 wt %、または 50 wt % 未満を意味する。

【0045】

本発明は、潤滑組成物における摩耗防止添加剤としての、このような添加剤濃縮物の使用を提供する。

【0046】

他の成分が、この潤滑剤が採用されるべき最終用途に適切である量で存在し得る。オートマチックトランスマッションなどのドライブラインデバイスのための潤滑剤（または機能的流体）は、代表的に、それらの独自の範囲の添加剤を有する。同様に、エンジン油（乗用車、またはヘビーデューティーディーゼル、または船用ディーゼル、または小型 2 サイクル）のための潤滑剤（または機能的流体）は、それぞれが、その特徴的な添加剤を有し、これらは、このようなデバイスの潤滑の分野の当業者に周知である。一般に、潤滑剤配合物は、必要に応じて、以下の添加剤のうちのいずれかを含有し得る。

分散剤

【0047】

分散剤は、潤滑剤の分野において周知であり、そして「無灰」分散剤と時々呼ばれる（なぜなら、（潤滑組成物中に混合する前に）これらは灰を形成する金属を含有せず、通常、潤滑剤に添加されるときに灰を形成する金属を全く与えないからである）ものを特に含む。分散剤は、比較的高分子量の炭化水素鎖に結合した極性基によって特徴付けられる。

【0048】

分散剤の 1 つのクラスは、マンニッヒ塩基である。これらは、高分子量アルキル置換フェノールと、アルキレンポリアミンと、アルデヒド（ホルムアルデヒドなど）との縮合によって形成される物質であり、そして米国特許第 3,634,515 号により詳細に記載されている。分散剤の別のクラスは、高分子量エステルである。これらの物質は、これらがヒドロカルビルアシル化剤と、多価脂肪族アルコール（例えば、グリセロール、ペンタエリトリトール、またはソルビトール）との反応によって調製されているようであり得ることを除いて、マンニッヒ分散剤または下記のスクシンイミドと類似である。このような物質は、米国特許第 3,381,022 号により詳細に記載されている。芳香族コハク酸エステルもまた、米国特許出願公開第 2010/0286414 号に記載されるように、調製され得る。他の分散剤としては、ポリマー性分散剤添加剤が挙げられ、これらは一般に、炭化水素ベースのポリマーであり、これらは、このポリマーに分散剤の特徴を与えるための極性官能基を含む。

10

20

30

40

50

【0049】

ある特定の実施形態では、この分散剤は、米国特許第7,615,521号（例えば、第4欄第18行～第60行および調製実施例Aを参照のこと）に記載されるような、少量の塩素または他のハロゲンの存在を含むプロセスによって、調製される。このような分散剤は代表的に、ヒドロカルビル置換基の酸性またはアミドの「ヘッド」基への結合に、いくつかの炭素環式構造を有する。他の実施形態では、この分散剤は、米国特許第7,615,521号に記載されるような塩素も他のハロゲンも全く使用せずに、「エン」反応を含む熱プロセスによって調製される。この様式で作製される分散剤はしばしば、高ビニリデン（すなわち、50%より多くの末端ビニリデン）ポリイソブチレンから誘導される（例えば、第4欄第61行～第5欄第30行、および調製実施例Bを参照のこと）。このような分散剤は代表的に、結合点に上記炭素環式構造を含まない。ある特定の実施形態では、この分散剤は、米国特許第8,067,347号に記載されるように、高ビニリデンポリイソブチレンとエチレン性不飽和アシル化剤とのフリーラジカル触媒重合によって、調製される。

【0050】

分散剤は、ポリオレフィンとして、高ビニリデンポリイソブチレン（すなわち、50%より多く、70%より多く、または75%より多くの末端ビニリデン基を有する（および異性体））から誘導され得る。ある特定の実施形態では、スクシンイミド分散剤は、直接アルキル化経路によって調製され得る。他の実施形態では、これは、直接アルキル化分散剤と塩素経路の分散剤との混合物を含み得る。

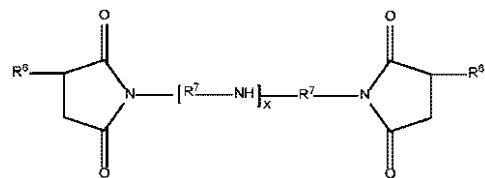
【0051】

分散剤の好ましいクラスは、カルボン酸分散剤である。カルボン酸分散剤としては、コハク酸ベースの分散剤が挙げられ、これらは、ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤と、有機ヒドロキシ化合物、またはある特定の実施形態では、窒素原子に結合している少なくとも1個の水素を含むアミン、あるいはこのヒドロキシ化合物とアミンとの混合物との、反応生成物である。用語「コハク酸アシル化剤」とは、炭化水素置換コハク酸、またはコハク酸生成化合物をいう。このような物質としては代表的に、ヒドロカルビル置換コハク酸、無水物、エステル（半エステルを含む）およびハロゲン化物が挙げられる。スクシンイミド分散剤は、米国特許第4,234,435号および同第3,172,892号に完全により記載されている。

【0052】

コハク酸ベースの分散剤は、

【化7】



などの構造を代表的に含む、広範な種々の化学構造を有し、ここで各R⁶は独立して、ヒドロカルビル基、例えば、500または700～10,000の

【化8】

$\overline{M_n}$

を有するポリオレフィン由来の基である。代表的に、このヒドロカルビル基は、アルキル基であり、頻繁には、500または700～5000、あるいは別の実施形態では、1500または2000～5000の分子量を有する、ポリイソブチル基である。別の表現をすれば、R⁶基は、40個～500個の炭素原子、ある特定の実施形態では、少なくとも50個、例えば、50個～300個の炭素原子、例えば脂肪族炭素原子を含み得る。各R⁶基は、1つまたはより多くの反応性基、例えば、コハク酸基を含み得る。R⁷は、アルケニル基であり、一般的には-C₂H₄-基である。このような分子は、通常、アルケニ

10

20

30

40

50

ルアシル化剤とポリアミンとの反応から誘導され、そしてこれらの2つの部分の間の広範な種々の結合が、上で示される単純なイミド構造以外にも可能である（種々のアミドおよび第四級アンモニウム塩が挙げられる）。

【0053】

コハク酸アシル化剤と反応してカルボン酸分散剤組成物を形成するアミンは、モノアミンであってもポリアミンであってもよい。ポリアミンとしては、主としてアルキレンであるポリアミン、例えば、エチレンポリアミン（すなわち、ポリ（エチレンアミン））、例えば、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、デカメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ジ（ヘプタメチレン）トリアミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、トリメチレンジアミン、ペントエチレンヘキサミン、ジ（トリメチレン）トリアミンなどが挙げられる。上に列挙したアルキレンアミンのうちの2つまたはより多くを縮合させることによって得られるようより高次のホモログが、同様に有用である。テトラエチレンペントミンが、特に有用である。

【0054】

ヒドロキシアルキル置換アルキレンアミン、すなわち、窒素原子上に1個またはより多くのヒドロキシアルキル置換基を有するアルキレンアミンが同様に、上に説明したアルキレンアミンまたはヒドロキシアルキル置換アルキレンアミンの、アミノラジカルまたはヒドロキシラジカルを通しての縮合により得られるより高次のホモログと同様に、有用である。

【0055】

一実施形態では、この分散剤は、単一の分散剤として存在し得る。一実施形態では、この分散剤は、2つまたは3つの異なる分散剤の混合物として存在し得、このうちの少なくとも1つは、スクシンイミド分散剤であり得る。

【0056】

このスクシンイミド分散剤は、芳香族アミン、芳香族ポリアミン、またはこれらの混合物の誘導体であり得る。この芳香族アミンは、4-アミノジフェニルアミン（ADPA）（N-フェニルフェニレンジアミンとしても公知）、ADPAの誘導体（米国特許出願公開第2011/0306528号および同第2010/0298185号に記載されるよう）、ニトロアニリン、アミノカルバゾール、アミノ-イミダゾリノン、アミノピリミジン、4-（4-ニトロフェニルアゾ）アニリン、またはこれらの組み合わせであり得る。一実施形態では、この分散剤は、芳香族アミンが少なくとも3つの不連続芳香族環を有する、芳香族アミンの誘導体である。

【0057】

このスクシンイミド分散剤は、ポリエーテルアミンまたはポリエーテルポリアミンの誘導体であり得る。代表的なポリエーテルアミン化合物は、少なくとも1個のエーテル単位を含み、そして少なくとも1個のアミン部分で鎖が終結する。これらのポリエーテルポリアミンは、C2～C6エポキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、およびブチレンオキシド）から誘導されたポリマーに基づき得る。ポリエーテルポリアミンの例は、Jeffamine（登録商標）ブランドの下で販売されており、そしてHouston, TexasにあるHuntsman Corporationから市販されている。

【0058】

後処理した分散剤も、本開示の技術の一部となり得る。こうした分散剤は、一般に、カルボン酸分散剤、アミン分散剤またはマンニッヒ分散剤を、尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換無水コハク酸、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物、例えばホウ酸（「ホウ素化（borated）分散剤」を得るため）、リン化合物、例えばリン系酸（phosphorus acid）もしくは無水物、または2,5-ジメルカブトチアジアゾール（DMTD）などの試薬と反応させることによって得られる。アミン分散剤は、比較的高分子量の脂肪族ハロゲン化物または脂環式ハロゲン化物と、ポリアルキレンポリアミンなどのアミンとの反応生成物である。これらの例は

10

20

30

40

50

、米国特許第3,275,554号、同第3,438,757号、同第3,454,555号および同第3,565,804号に記載されている。ある特定の実施形態では、個々の分散剤の1つまたは1つより多くは、ホウ素もしくはDMTDで、またはホウ素およびDMTDの両方で後処理することができる。これらの種類の例示的な材料は、以下の米国特許第3,200,107号、同第3,282,955号、同第3,367,943号、同第3,513,093号、同第3,639,242号、同第3,649,659号、同第3,442,808号、同第3,455,832号、同第3,579,450号、同第3,600,372号、同第3,702,757号、および同第3,708,422号に記載されている。

【0059】

10

完全に配合された潤滑剤中の分散剤の量は、存在する場合、代表的に、0.05重量パーセントもしくは0.5重量パーセント~10重量パーセント、または1重量パーセント~8重量パーセント、または3重量パーセント~7重量パーセント、または2重量パーセント~5重量パーセントである。濃縮物中のその濃度は、これに対応して、例えば5重量パーセント~80重量パーセントまで増大する。

清浄剤

【0060】

20

清浄剤は一般に、有機酸の塩であり、これらはしばしば、過塩基性化される。有機酸の金属過塩基性化塩は、当業者に広く公知であり、そして一般に、存在する金属の量が化学量論的量を超える金属塩が挙げられる。このような塩は、100%を超える転換レベルを有するといわれる（すなわち、これらは、酸をその「通常」または「中性」塩に転換するために必要とされる理論量の100%超の金属を含む）。これらは一般に、過塩基性化（overbased）塩、超塩基性化（hyperbased）塩、または超塩基性化（superbased）塩と称され、そして通常、有機硫黄性酸、有機リン性酸、カルボン酸、フェノール、またはこれらのうちのいずれかの2つまたはより多くの混合物の塩である。当業者が認識するように、このような過塩基性化塩の混合物もまた使用され得る。

【0061】

過塩基性化組成物は、種々の周知の有機酸性物質（スルホン酸、カルボン酸（置換サリチル酸を含む）、フェノール、ホスホン酸、サリゲニン、サリキサレート、およびこれらのうちの任意の2つまたはより多くの混合物が挙げられる）をベースとして調製され得る。これらの物質およびこれらを過塩基性化するための方法は、多数の米国特許から周知である。

【0062】

30

これらの過塩基性化塩を作製するために使用される、塩基性に反応する金属化合物は、通常は、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物であるが、他の塩基性に反応する金属化合物が使用され得る。Ca、Ba、Mg、NaおよびLiの化合物（例えば、これらの水酸化物および低級アルカノールのアルコキシド）が、通常使用される。これらの金属のうちの2つまたはより多くのイオンの混合物を含む過塩基性化塩が、本発明において使用され得る。

【0063】

40

過塩基性化物質は、一般的に、酸性物質（代表的に、無機酸、または二酸化炭素などの低級カルボン酸）を、酸性有機化合物、この酸性有機物質のための少なくとも1つの不活性有機溶媒（鉛油、ナフサ、トルエン、キシレンなど）を含む反応媒体、化学量論的に過剰な金属塩基、および促進剤を含有する混合物と、反応させることによって調製される。この酸性有機化合物は、この例において、上記サリゲニン誘導体である。

【0064】

過塩基性化物質を調製するときに使用される酸性物質は、ギ酸、酢酸、硝酸、または硫酸などの液体であり得る。酢酸が特に有用である。無機酸性物質（例えば、HCl、SO₂、SO₃、CO₂、またはH₂S、例えば、CO₂またはその混合物、例えば、CO₂と酢酸との混合物）もまた使用され得る。

50

【0065】

酸性有機化合物の塩基性塩を作製するための技術を具体的に記載する特許としては、一般に、米国特許第2,501,731号；同第2,616,905号；同第2,616,911号；同第2,616,925号；同第2,777,874号；同第3,256,186号；同第3,384,585号；同第3,365,396号；同第3,320,162号；同第3,318,809号；同第3,488,284号；および同第3,629,109号が挙げられる。過塩基性化サリゲニン誘導体は、国際公開第2004/048503号に記載されている。過塩基性化サリキサレートは、国際公開第03/018728号に記載されている。

【0066】

過塩基性化スルホネートは代表的に、250～600、または300～500のTBNを有する。過塩基性清浄剤は、当該分野において公知である。一実施形態では、このスルホネート清浄剤は、米国特許出願第2005065045号（米国特許第7,407,919として特許にされた）の[0026]～[0037]段落に記載されるような、少なくとも8の金属比を有する、主に直鎖アルキルベンゼンであるスルホネート清浄剤であり得る。直鎖アルキルベンゼンは、直鎖上の任意の位置（通常、2位、3位、もしくは4位）に結合したベンゼン環を有し得るか、またはこれらの混合物であり得る。主に直鎖アルキルベンゼンであるスルホネート清浄剤は、燃料経済性を改善することを補助するために、特に有用であり得る。一実施形態では、このスルホネート清浄剤は、米国特許出願第2008/0119378号の[0046]～[0053]段落に開示されるような、1つまたはより多くの油溶性アルキルトルエンスルホネート化合物の金属塩であり得る。

【0067】

一実施形態では、このスルホネート清浄剤は、分枝状アルキルベンゼンスルホネート清浄剤であり得る。分枝状アルキルベンゼンスルホネートは、異性化アルファオレフィン、低分子量オレフィンのオリゴマー、またはこれらの組み合わせから調製され得る。好みいオリゴマーとしては、プロピレンおよびブチレンの、四量体、五量体、および六量体が挙げられる。他の実施形態では、このアルキルベンゼンスルホネート清浄剤は、トルエンアルキレートから誘導され得る。すなわち、このアルキルベンゼンスルホネートは、少なくとも2個のアルキル基を有し、これらのうちの少なくとも1つはメチル基であり、他方は、上記のような直鎖状または分枝状のアルキル基である。

【0068】

一実施形態では、この潤滑組成物は、非硫黄含有フェネート、もしくは硫黄含有フェネート、またはこれらの混合物をさらに含有する。この非硫黄含有フェネートおよび硫黄含有フェネートは、当該分野において公知である。この非硫黄含有フェネート、または硫黄含有フェネートは、中性であっても過塩基性化されていてもよい。代表的に、過塩基性化された非硫黄含有フェネート、または硫黄含有フェネートは、180～450TBNの全塩基価、および2～15、または3～10の金属比を有する。中性の非硫黄含有フェネート、または硫黄含有フェネートは、80～180未満のTBN、および1～2未満、または0.05～2未満の金属比を有し得る。

【0069】

この非硫黄含有フェネート、または硫黄含有フェネートは、カルシウムまたはマグネシウムの非硫黄含有フェネート、または硫黄含有フェネート（代表的には、カルシウムの非硫黄含有フェネート、または硫黄含有フェネート）の形態であり得る。存在する場合、この非硫黄含有フェネート、または硫黄含有フェネートは、この潤滑組成物の0.1wt%～10wt%、または0.5wt%～8wt%、または1wt%～6wt%、または2.5wt%～5.5wt%で存在し得る。

【0070】

一実施形態では、この潤滑組成物は、過塩基性化フェネートを含まなくてもよく、そして異なる実施形態では、この潤滑組成物は、非過塩基性化フェネートを含まなくてもよい。別の実施形態では、この潤滑組成物は、フェネート清浄剤を含まなくてもよい。

10

20

30

40

50

【0071】

フェネート清浄剤は代表的に、p-ヒドロカルビルフェノールから誘導される。このタイプのアルキルフェノールは、硫黄とカップリングされて過塩基性化され得るか、アルデヒドとカップリングされて過塩基性化され得るか、またはカルボキシル化されてサリチレート清浄剤を形成し得る。適切なアルキルフェノールとしては、プロピレンのオリゴマーでアルキル化されたもの、すなわち、テトラプロペニルフェノール（すなわち、p-ドデシルフェノールまたはPDDP）およびペンタプロペニルフェノールが挙げられる。他の適切なアルキルフェノールとしては、アルファ-オレフィン、異性化アルファ-オレフィン、およびポリオレフィン（ポリイソブチレンなど）でアルキル化されたものが挙げられる。一実施形態では、この潤滑組成物は、0.2wt%未満、または0.1wt%未満、または0.05wt%未満の、PDDPから誘導されたフェネート清浄剤を含有する。一実施形態では、この潤滑剤組成物は、PDDPから誘導されていないフェネート清浄剤を含有する。一実施形態では、この潤滑組成物は、PDDPから調製されたフェネート清浄剤を含有し、ここでこのフェネート清浄剤は、1.0重量パーセント未満の未反応PDDP、または0.5重量パーセント未満の未反応PDDPを含有するか、あるいはPDDPを実質的に含まない。

【0072】

一実施形態では、この潤滑組成物は、中性であっても過塩基性化されていてもよいサリチレート清浄剤をさらに含有する。これらのサリチレートは、当該分野において公知である。このサリチレート清浄剤は、50～400、または150～350のTBN、および0.5～10、または0.6～2の金属比を有し得る。適切なサリチレート清浄剤としては、アルキル化サリチル酸、すなわちアルキルサリチル酸が挙げられる。アルキルサリチル酸は、サリチル酸のアルキル化によって、またはアルキルフェノールのカルボニル化によって、調製され得る。アルキルサリチル酸がアルキルフェノールから調製される場合、このアルキルフェノールは、上記フェネートと類似の様式で選択される。一実施形態では、本発明のアルキルサリチレートとしては、プロピレンのオリゴマーでアルキル化されたもの、すなわち、テトラプロペニルフェノール（すなわち、p-ドデシルフェノールまたはPDDP）およびペンタプロペニルフェノールが挙げられる。他の適切なアルキルフェノールとしては、アルファ-オレフィン、異性化アルファ-オレフィン、およびポリオレフィン（ポリイソブチレンなど）でアルキル化されたものが挙げられる。一実施形態では、この潤滑組成物は、PDDPから調製されたサリチレート清浄剤を含有し、ここでこのフェネート清浄剤は、1.0重量パーセント未満の未反応PDDP、または0.5重量パーセント未満の未反応PDDPを含有するか、あるいはPDDPを実質的に含まない。

【0073】

存在する場合、このサリチレートは、この潤滑組成物の0.01wt%～10wt%、または0.1wt%～6wt%、または0.2wt%～5wt%、0.5wt%～4wt%、または1wt%～3wt%で存在し得る。

【0074】

これらの清浄剤はまた一般に、ホウ酸などのホウ素化剤での処理によって、ホウ素化され得る。代表的な条件は、この清浄剤をホウ酸と一緒に100～150で加熱することを含み、ホウ酸の当量数は、この塩における金属の当量数とおよそ等しい。米国特許第3,929,650号は、ホウ素化錯体およびこれらの調製を開示する。

【0075】

完全に配合された潤滑剤中の清浄剤成分の量は、存在する場合、代表的に、0.01重量パーセント～15重量パーセント、または0.5重量パーセント～10重量パーセント、例えば、1重量パーセント～7重量パーセント、または1.2重量パーセント～4重量パーセントである。濃縮物中のその濃度は、それに対応して、例えば5重量パーセント～65重量パーセントまで増大する。

さらなる摩擦調整剤

【0076】

10

20

30

40

50

さらなる摩擦調整剤が、本技術において使用される組成物において使用され得る。摩擦調整剤は、当業者に周知である。使用することができる摩擦調整剤の一覧は、米国特許第4,792,410号、同第5,395,539号、同第5,484,543号および同第6,660,695号に含まれている。米国特許第5,110,488号は、摩擦調整剤として有用な脂肪酸の金属塩、特に亜鉛塩を開示している。使用することができる摩擦調整剤の一覧には、以下が含まれ得る：脂肪ホスファイト、ホウ素化アルコキシル化脂肪アミン、脂肪酸アミド、脂肪酸の金属塩、脂肪エポキシド、硫化オレフィン、ホウ素化脂肪エポキシド、脂肪イミダゾリン、脂肪アミン、カルボン酸とポリアルキレン-ポリアミンとの縮合生成物、グリセロールエステル、サリチル酸アルキルの金属塩、ホウ素化グリセロールエステル、アルキルリン酸のアミン塩、アルコキシル化脂肪アミン、エトキシ化アルコール、オキサゾリン、イミダゾリン、ヒドロキシアルキルアミド、ポリヒドロキシ第三級アミン、およびそれらの2種または2種より多くの混合物。
10

【0077】

これらのタイプの摩擦調整剤のそれぞれの代表的なものは、公知であり、市販で入手可能である。例えば、脂肪ホスファイトは、一般に、式 $(RO)_2PHO$ または $(RO)(HO)PHO$ のものであってもよく、ここでRは、油溶性を付与するのに十分な長さのアルキル基またはアルケニル基であり得る。適切なホスファイトは、市販で入手可能であり、米国特許第4,752,416号に記載の通り合成することができる。

【0078】

使用することができるホウ素化脂肪エポキシドは、カナダ特許第1,188,704号に開示されている。これらの油溶性ホウ素含有組成物は、ホウ素供給源、例えばホウ酸または三酸化ホウ素を、少なくとも8個の炭素原子を含有し得る脂肪エポキシドと反応させることによって調製することができる。非ホウ素化脂肪エポキシドも、補助的な摩擦調整剤として有用であり得る。
20

【0079】

使用され得るホウ素化アミンは、米国特許第4,622,158号に開示されている。ホウ素化アミン摩擦調整剤（ホウ素化アルコキシル化脂肪アミンを含む）は、前述の通り、ホウ素化合物を、単純な脂肪アミンおよびヒドロキシ含有第三級アミンを含む対応するアミンと反応させることによって調製することができる。ホウ素化アミンを調製するのに有用なアミンには、商標「E T H O M E E N」によって公知であり、Akzo Nobe 30
1から入手可能な市販のアルコキシル化脂肪アミン、例えばビス[2-ヒドロキシエチル]-ココアミン、ポリオキシエチレン[10]ココアミン、ビス[2-ヒドロキシエチル]ソイアミン、ビス[2-ヒドロキシエチル]-タローアミン、ポリオキシエチレン-[5]タローアミン、ビス[2-ヒドロキシエチル]オレイルアミン、ビス[2-ヒドロキシエチル]オクタデシルアミン、およびポリオキシエチレン[15]オクタデシルアミンが含まれ得る。このようなアミンは、米国特許第4,741,848号に記載されている。
。

【0080】

アルコキシル化脂肪アミンおよび脂肪アミン自体（例えば、オレイルアミン）は、摩擦調整剤として有用となり得る。これらのアミンは、市販で入手可能である。
40

【0081】

グリセロールのホウ素化および非ホウ素化脂肪酸エステルの両方を、摩擦調整剤として使用することができる。グリセロールのホウ素化脂肪酸エステルは、グリセロールの脂肪酸エステルを、ホウ酸などのホウ素供給源でホウ素化することによって調製することができる。グリセロールの脂肪酸エステル自体は、当技術分野で周知の様々な方法によって調製することができる。これらのエステルの多く、例えばモノオレイン酸グリセロールおよび獣脂酸グリセロール（glycerol tall oilate）は、商業規模で製造されている。市販のモノオレイン酸グリセロールは、45重量%～55重量%のモノエステルおよび55重量%～45重量%のジエステルの混合物を含有し得る。

【0082】

10

20

30

40

50

脂肪酸は、先のグリセロールエステルを調製するのに使用することができる。また、脂肪酸は、それらの金属塩、アミド、およびイミダゾリンを調製するのに使用することができ、それらのいずれかを、摩擦調整剤として使用することもできる。脂肪酸は、6～24個の炭素原子、または8～18個の炭素原子を含有することができる。有用な酸は、オレイン酸であり得る。

【0083】

脂肪酸のアミドは、アンモニア、または第一級もしくは第二級アミン、例えばジエチルアミンおよびジエタノールアミンとの縮合によって調製されたアミドであり得る。脂肪イミダゾリンには、酸と、ジアミンまたはポリアミン、例えばポリエチレンポリアミンとの環式縮合生成物が含まれ得る。一実施形態では、摩擦調整剤は、C8～C24脂肪酸とポリアルキレンポリアミンとの縮合生成物、例えば、イソステアリン酸とテトラエチレンペニタアミンとの生成物であり得る。カルボン酸とポリアルキレンアミンとの縮合生成物は、イミダゾリンまたはアミドであり得る。

【0084】

また、脂肪酸は、その金属塩として、例えば亜鉛塩として存在し得る。これらの亜鉛塩は、酸性、中性または塩基性（過塩基性）であり得る。これらの塩は、亜鉛を含有している試薬と、カルボン酸またはその塩との反応から調製することができる。これらの塩の有用な調製方法は、酸化亜鉛をカルボン酸と反応させることである。有用なカルボン酸は、本明細書で先に記載のカルボン酸である。適切なカルボン酸には、Rが脂肪族または脂環式炭化水素ラジカルである式RCOOHのカルボン酸が含まれる。これらには、Rが、脂肪基、例えば、ステアリル、オレイル、リノレイル、またはパルミチルであるカルボン酸が含まれる。また、亜鉛が、中性塩を調製するのに必要な量よりも化学量論的に過剰な量で存在する亜鉛塩が適している。亜鉛が、化学量論量の1.1～1.8倍、例えば化学量論量の1.3～1.6倍で存在する塩を使用することができる。これらのカルボン酸亜鉛は、当技術分野で公知であり、米国特許第3,367,869号に記載されている。また、金属塩には、カルシウム塩が含まれ得る。例として、過塩基性カルシウム塩を挙げることができる。

【0085】

また、硫化オレフィンは、摩擦調整剤として使用される周知の市販の材料である。適切な硫化オレフィンは、米国特許第4,957,651号および同第4,959,168号の詳細な教示に従って調製される硫化オレフィンである。それらの文書に記載されているのは、多価アルコールの少なくとも1つの脂肪酸エステル、少なくとも1つの脂肪酸、少なくとも1つのオレフィン、および一価のアルコールの少なくとも1つの脂肪酸エステルからなる群より選択される2つまたは2つより多くの反応物の共硫化混合物である。オレフィン成分は、脂肪族オレフィンであってよく、これは通常、4～40個の炭素原子を含有する。これらのオレフィンの混合物は、市販で入手可能である。本発明のプロセスに有用な硫化剤には、硫黄元素、硫化水素、硫黄ハロゲン化物と硫化ナトリウム、および硫化水素と硫黄または二酸化硫黄の混合物が含まれる。

【0086】

サリチル酸アルキルの金属塩には、長鎖（例えばC12～C16）アルキル置換サリチル酸のカルシウム塩および他の塩が含まれる。

【0087】

アルキルリン酸のアミン塩には、商標名PrimeTMで販売されている、リン酸オレイルおよびリン酸の他の長鎖エステルと、第三級-脂肪族第一級アミンなどのアミンとの塩が含まれる。

【0088】

85パーセントのリン酸は、完全に配合された組成物に添加するのに適した材料であり、組成物の重量に対して0.01重量パーセント～0.3重量パーセントのレベルで、例えば0.03パーセント～0.2パーセントまたは～0.1パーセントのレベルで含まれ得る。

10

20

30

40

50

【0089】

さらなる摩擦調整剤の量は、存在する場合、潤滑組成物の0.01重量パーセント～10重量パーセントまたは5重量パーセント、または潤滑組成物の0.1重量パーセント～2.5重量パーセント、例えば、0.1パーセント～2.0パーセント、0.2パーセント～1.75パーセント、0.3パーセント～1.5パーセント、または0.4パーセント～1パーセントであり得る。しかし、いくつかの実施形態では、さらなる摩擦調整剤の量は、0.2パーセント未満、または0.1重量パーセント未満、例えば、0.01パーセント～0.1パーセントで存在する。

粘度調整剤

【0090】

他の添加剤が、開示される技術の潤滑剤中に存在し得る。頻繁に使用される1つの成分は、粘度調整剤である。粘度調整剤(VM)および分散剤粘度調整剤(dispersant viscosity modifier)(DVM)は、周知である。VMおよびDVMの例は、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、スチレン-マレイン酸エステルコポリマー、ならびに類似のポリマー物質(ホモポリマー、コポリマー、およびグラフトコポリマーが挙げられる)を含み得る。粘度調整剤の例としては、水素化スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンコポリマー、水素化スチレン-イソブレンポリマー、水素化ジエンポリマー、ポリアルキルスチレン、ポリアルキル(メタ)アクリレート、および無水マレイン酸-スチレンコポリマーのエステル、またはこれらの混合物が挙げられる。このDVMは、窒素含有メタクリレートポリマー、例えば、メタクリル酸メチルおよびジメチルアミノプロピルアミンから誘導された窒素含有メタクリレートポリマーを含み得る。

10

【0091】

市販のVM、DVM、およびこれらの化学的なタイプの例としては、以下のものが挙げられる:ポリイソブチレン(例えば、BP Amoco製のIndopolTMまたはExxonMobil製のParapolTM)；オレフィンコポリマー(例えば、Lubrizol製のLubrizolTM 7060、7065、および7067、ならびにMitsui製のLucantTM HC-2000LおよびHC-600)；水素化スチレン-ジエンコポリマー(例えば、Shell製のShellvisTM 40および50、ならびにLubrizol製のLZ(登録商標)7308、および7318)；分散剤コポリマーであるスチレン/マレートコポリマー(例えば、Lubrizol製のLZ(登録商標)3702および3715)；ポリメタクリレート(これらのうちのいくつかは分散剤特性を有する)(例えば、RohMax製のViscoplexTMシリーズのもの、Afton製のHitecTMシリーズのもの、ならびにLubrizol製のLZ 7702TM、LZ 7727TM、LZ 7725TMおよびLZ 7720CTM)；オレフィン-グラフト-ポリメタクリレートポリマー(例えば、RohMax製のViscoplexTM 2-500および2-600)；ならびに水素化ポリイソブレンスターポリマー(例えば、Shell製のShellvisTM 200および260)。Lubrizol製のAstericTMポリマー(放射状または星形のアーキテクチャを有するメタクリレートポリマー)もまた挙げられる。使用され得る粘度調整剤は、米国特許第5,157,088号、同第5,256,752号および同第5,395,539号に記載されている。これらのVMおよび/またはDVMは、機能的流体において、重量で20%または60%または70%までの濃度で使用され得る。重量で0.1%～12%、0.1%～4%、0.2%～3%、1%～12%または3%～10%の濃度が使用され得る。

20

30

40

酸化防止剤

【0092】

任意選択で、他の材料が、前述の必要な成分または仕様と適合しないという条件で、本発明の技術の組成物に含まれていてもよい。このような材料には、酸化防止剤(すなわち、酸化阻害剤)が含まれ、それにはヒンダードフェノール酸化防止剤、ジチオカルバミン

50

酸モリブデン、第二級芳香族アミン酸化防止剤、例えばジノニルジフェニルアミンならびに他のアルキル置換基、例えばモノ-オクチルまたはジ-オクチルを含むモノノニルジフェニルアミンおよびジフェニルアミンなどの周知の変種、硫化フェノール酸化防止剤、油溶性銅化合物、リン含有酸化防止剤、ならびに有機スルフィド、ジスルフィドおよびポリスルフィド、例えば2-ヒドロキシアルキルチオエーテル、アルキルチオエーテルまたは1-t-ドデシルチオ-2-プロパノールまたは硫化4-カルボブトキシクロヘキセンまたは他の硫化オレフィンが含まれる。酸化防止剤化合物は、単独で使用されても組み合わせて使用されてもよい。

【0093】

このヒンダードフェノール酸化防止剤はしばしば、第二級ブチル基および/または第三級ブチル基を、立体障害基として含む。このフェノール基はしばしば、第二級芳香族基に結合する、ヒドロカルビル基および/または架橋基でさらに置換される。適切なヒンダードフェノール酸化防止剤の例としては、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-エチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-ブチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、または4-ドデシル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノールが挙げられる。一実施形態では、このヒンダードフェノール酸化防止剤はエステルであり、そして例えば、Ciba製のIrganoxTM L-135が挙げられ得る。酸化防止剤として使用され得るジチオカルバミン酸モリブデンの適切な例としては、Vanlube 822TMおよびMolyvanTM Aなどの商品名でR.T.Vanderbilt Co., Ltd.から、ならびにAdeka Sakura-LubeTM S-100、S-165およびS-600などの商品名でAsahi Denka Kogyo K.K.から販売されている市販物質、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

【0094】

酸化防止剤の量は、存在する場合、潤滑組成物の0.01重量パーセント~5重量パーセントもしくは3重量パーセント、または潤滑組成物の0.3重量パーセント~1.2重量パーセント、例えば、0.5重量パーセント~1.2重量パーセント、0.6重量パーセント~1.0重量パーセントまたは0.7重量パーセント~0.9重量パーセントまたは0.15重量パーセント~4.5重量パーセント、または0.2重量パーセント~4重量パーセントであり得る。

他の添加剤

【0095】

本発明の組成物はまた、潤滑組成物において一般に見出される従来の量の他の成分を含有してもよく、除外してもよい。

【0096】

また、腐食防止剤または金属不活性剤、例えばトリルトリアゾールおよびジメルカブトチアジアゾール、ならびにこのような材料の油溶性誘導体が含まれ得る。これらとしては、ベンゾトリアゾール（代表的にはトリルトリアゾール）の誘導体、1,2,4-トリアゾール、ベンゾイミダゾール、2-アルキルジチオベンゾイミダゾールまたは2-アルキルジチオベンゾチアゾール、1-アミノ-2-プロパノール、ジメルカブトチアジアゾールの誘導体、オクタン酸オクチルアミン、ドデセニルコハク酸または無水物および/あるいは脂肪酸（例えばオレイン酸）とポリアミンとの縮合生成物が挙げられる。

【0097】

他の任意選択の成分には、さらなるシール膨潤（seal swell）添加剤、例えばイソデシルスルホランまたはフタル酸エステルが含まれ、これらは、シールを柔軟に維持するように設計されている。

【0098】

他の物質は、さらなる摩耗防止剤であり、例えば、他のリン含有物質（例えば、リン酸、その塩、エステルまたは誘導体）であり、リン酸、亜リン酸、亜リン酸エステルまたは

10

20

30

40

50

その塩、ホスファイト、リン含有アミド、リン含有カルボン酸またはエステル、リン含有エーテル、およびこれらの混合物が挙げられる。他の摩耗防止剤は、アジピン酸トリデシル、およびヒドロキシカルボン酸の様々な長鎖誘導体、例えば米国特許出願第2006-0183647号に記載のタルトレート、タルトラミド、タルトリミド(tartrimid)、およびシトレートである。これらの任意選択の材料は、当業者に公知であり、一般に市販で入手可能である。なお他の市販の摩耗防止剤としては、ジメルカプトチアジアゾールおよびこれらの誘導体が挙げられ、これらは、欧州特許出願公開第761,805号により詳細に説明されている。

【0099】

抗乳化剤、染料、流動化剤、臭気マスキング剤、および消泡剤などの公知の物質もまた、含有され得る。抗乳化剤としては、トリアルキルホスフェート、ならびにエチレングリコール、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはこれらの混合物の種々のポリマーおよびコポリマーであって、開示される技術の非ヒドロキシ末端アシル化ポリマーとは異なるものが挙げられる。安定な泡の形成を減少または防止するために使用される消泡剤としては、シリコーンおよび有機ポリマーが挙げられる。これらおよびさらなる消泡組成物の例は、Henry T. Kernerによる「Foam Control Agents」(Noyes Data Corporation, 1976)の第125頁～第162頁に記載されている。開示される技術の組成物において有用であり得る泡止め剤としては、ポリシロキサン、アクリル酸エチルと2-エチルヘキシルアクリレートおよび必要に応じて酢酸ビニルとのコポリマーが挙げられる。抗乳化剤としては、フッ素化ポリシロキサン、トリアルキルホスフェート、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドおよび(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)ポリマーが挙げられる。

【0100】

極圧剤、塩素化脂肪族炭化水素；ホウ素含有化合物(有機ホウ酸エステルおよび有機ホウ酸塩が挙げられる)；ならびにモリブデン化合物もまた含有され得る。極圧(E P)剤としては、硫黄およびクロロ硫黄含有E P剤、塩素化炭化水素E P剤およびリンE P剤が挙げられる。このようなE P剤の例としては、塩素化蛹；硫化オレフィン(例えば、硫化イソブチレン)、有機スルフィドおよびポリスルフィド(例えば、ジベンジルジスルフィド、ビス-(クロロベンジル)ジスルフィド、ジブチルテトラスルフィド、オレイン酸の硫化メチルエステル、硫化アルキルフェノール、硫化ジペンテン、硫化テルペン、および硫化ディールス-アルダー付加体)；ホスホ硫化炭化水素(例えば、硫化リンと松やにまたはオレイン酸メチルとの反応生成物)；リンエステル(例えば、ジヒドロカーボンホスファイトおよびトリヒドロカーボンホスファイト(例えば、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジヘプチル、亜リン酸ジシクロヘキシル、亜リン酸ベンチルフェニル)；亜リン酸ジペンチルフェニル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸ジステアリルおよびポリプロピレン置換フェノールホスファイト)；チオカルバミン酸金属塩(例えば、ジオクチルジチオカルバミン酸亜鉛およびバリウムヘプチルフェノール二酸)；アルキルリン酸およびジアルキルリン酸のアミン塩またはその誘導体(例えば、ジアルキルジチオリン酸とプロピレンオキシドとの反応混合物、その後、P₂O₅とのさらなる反応のアミン塩が挙げられる)；ならびにこれらの混合物(米国特許第3,197,405号に記載されるような)が挙げられる。これらのポリスルフィドは一般に、硫黄-硫黄結合を有すると特徴付けられる。代表的に、これらの結合は、約2個～約8個の硫黄原子、または約2個～約6個の硫黄原子、または2個～約4個の硫黄原子を有する。一実施形態では、このポリスルフィドは、少なくとも約20wt%、または少なくとも約30wt%の、3個またはより多くの硫黄原子を含むポリスルフィド分子を含む。一実施形態では、これらのポリスルフィド分子のうちの少なくとも約50wt%が、トリスルフィドまたはテトラスルフィドの混合物である。他の実施形態では、これらのポリスルフィド分子のうちの少なくとも約55wt%、または少なくとも約60wt%が、トリスルフィドまたはテトラスルフィドの混合物である。一実施形態では、これらのポリスルフィド分子のうちの約90wt%までが、トリスルフ

10

20

30

40

50

イドまたはテトラスルフィドの混合物である。他の実施形態では、これらのポリスルフィド分子のうちの約 80 wt %までが、トリスルフィドまたはテトラスルフィドの混合物である。このポリスルフィドは、他の実施形態では、約 0 wt % ~ 約 20 wt %、または約 0.1 wt % ~ 約 10 wt % の、ペンタスルフィドまたはより高次のポリスルフィドを含む。一実施形態では、このポリスルフィドは、約 30 wt % 未満、または約 40 wt % 未満のジスルフィドを、このポリスルフィド中に含む。このポリスルフィドは代表的に、約 0.5 wt % ~ 約 5 wt %、または約 1 wt % ~ 約 3 wt % の硫黄を、この潤滑組成物に与える。

【0101】

流動点降下剤は、特に有用なタイプの添加剤であり、しばしば、本明細書中に記載される潤滑油に含有され、通常、ポリメタクリレート、スチレン系ポリマー、架橋アルキルフェノール、またはアルキルナフタレンなどの物質を含む。例えば、C. V. Smallhei er および R. Kennedy Smith による「Lubricant Additives」(Lesius-Hiles Company Publishers, Cleveland, Ohio, 1967) の第 8 頁を参照のこと。開示される技術の組成物中で有用であり得る流動点降下剤としてまた、ポリアルファオレフィン、無水マレイン酸-スチレンコポリマーのエステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレートまたはポリアクリルアミドが挙げられる。

【0102】

代表的には芳香族アミンまたはヒンダードフェノール型の、さらなる酸化防止剤もまた含有され得る。本発明と組み合わせて使用され得るこれらおよび他の添加剤は、米国特許第 4,582,618 号(第 14 欄第 52 行 ~ 第 17 欄第 16 行(これらの行を含む))により詳細に記載されている。

【0103】

式(I)の化合物は、内燃機関のためのエンジン潤滑剤、またはドライブラインデバイスのための潤滑組成物(例えば、ギヤ油、車軸油、ドライブシャフトオイル、トラクションオイル、マニュアルトランスマッションオイル、オートマチックトランスマッションオイル、オフハイウェイ用オイル(例えば、トラクターオイル)または自動車用ギヤ油(A G O)として)などの潤滑組成物における使用のために適切であり得る。

エンジンのための潤滑組成物

【0104】

一実施形態では、この潤滑組成物は、内燃機関のための潤滑剤、すなわち、クランクケース潤滑剤である。式(I)の化合物は、この組成物において、摩耗防止剤として使用される。

【0105】

内燃機関は、鋼表面を、例えば、シリンダボア、シリンダブロックまたはピストンリングに備え得る。この内燃機関は、オートバイ、乗用車、ヘビーデューティーディーゼルの内燃機関、または 2 行程もしくは 4 行程の船用ディーゼルエンジンであり得る。

【0106】

この潤滑組成物は、以下:この潤滑組成物の(i) 0.5 wt %まで(この値を含む)、0.5 wt %未満、または 0.1 wt % ~ 0.4 wt % の硫黄含量; (ii) 0.15 wt %まで(この値を含む)、1.5 wt %未満、または 0.01 wt %もしくは 0.03 wt % ~ 0.08 wt %もしくは 0.10 wt %もしくは 0.12 wt % のリン含量; および (iii) 0.5 wt % ~ 1.1 wt %または 1.5 wt % の硫酸塩灰分含量のうちの少なくとも 1 つを有し得る。

【0107】

代表的なクランクケース潤滑剤は、3.6 mm² / s ~ 7.5 mm² / s、または 3.8 mm² / s ~ 5.6 mm² / s、または 4.0 mm² / s ~ 4.8 mm² / s の動粘度を有する、潤滑粘度の油、例えば、グループ I、グループ II、グループ III の鉛油またはこれらの組み合わせを含有し得る。

10

20

30

40

50

【0108】

本明細書中に記載されるような式(I)の化合物に加えて、エンジン潤滑組成物は、他の添加剤(例えば、上記のものから選択されるもの)を、上に示される量でさらに含有し得る。一実施形態では、開示される技術は、過塩基性清浄剤(例えば、過塩基性化スルホネートおよびフェネートが挙げられる)、酸化防止剤(例えば、フェノール酸化防止剤およびアミン酸化防止剤が挙げられる)、さらなる摩擦調整剤、腐食防止剤、分散剤(代表的に、ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤)、分散剤粘度調整剤、粘度調整剤(代表的に、エチレン-プロピレンコポリマー、またはこれらの混合物などの、オレフィンコポリマー)のうちの少なくとも1つをさらに含有する、潤滑組成物を提供する。一実施形態では、開示される技術は、式(I)の化合物を含有し、そして過塩基性清浄剤、酸化防止剤、さらなる摩擦調整剤および腐食防止剤をさらに含有する、潤滑組成物を提供する。

10

【0109】

適切な過塩基性清浄剤は、上記「清浄剤」の節に記載されている。本発明のエンジン油潤滑組成物は、非硫黄含有フェネート、硫黄含有フェネート、スルホネート、サリキサレート、サリチレート(salicylates)およびこれらの混合物、またはこれらのホウ素化等価物およびホウ素化等価物の混合物から選択される過塩基性清浄剤を含有し得る。この過塩基性清浄剤は、0wt%~15wt%、または0.1wt%~10wt%、または0.2wt%~8wt%、または0.2wt%~3wt%で存在し得る。例えば、ヘビーデューティーディーゼルエンジンにおいて、この清浄剤は、この潤滑組成物の2wt%~3wt%で存在し得る。乗用車エンジンに関して、この清浄剤は、この潤滑組成物の0.2wt%~1wt%で存在し得る。一実施形態では、エンジン潤滑組成物は、少なくとも3、または少なくとも8、または少なくとも15の金属比を有する少なくとも1つの過塩基性清浄剤をさらに含有する。

20

【0110】

一実施形態では、エンジン潤滑組成物は、少なくとも1つのさらなる摩耗防止剤をさらに含有する潤滑組成物であり得る。適切なさらなる摩耗防止剤は、上記「他の添加剤」の節に記載されており、そしてまた、チタン化合物、酒石酸誘導体(例えば、酒石酸のエステル、アミドまたはタルトリミド)、リンゴ酸誘導体、クエン酸誘導体、グリコール酸誘導体、リン化合物の油溶性アミン塩、硫化オレフィン、金属ジヒドロカルビルジチオリン酸塩(例えば、ジアルキルジチオリン酸亜鉛)、ホスファイト(例えば、亜リン酸ジブチル)、ホスホネート、チオカルバメート含有化合物(例えば、チオカルバミン酸エステル、チオカルバミン酸アミド、チオカルバミン酸エーテル、アルキレン結合チオカルバメート、およびビス(S-アルキルジチオカルバミル)ジスルフィド)が挙げられる。このさらなる摩耗防止剤は、リン含有摩耗防止剤であってもよい。代表的に、このリン含有摩耗防止剤は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ホスファイト、ホスフェート、ホスホネート、およびリン酸アンモニウム塩、またはこれらの混合物であり得る。ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、当該分野において公知である。このさらなる摩耗防止剤は、この潤滑組成物の0wt%~6wt%、0wt%~3wt%、または0.1wt%~1.5wt%、または0.5wt%~0.9wt%で存在し得る。

30

【0111】

この組成物は、モリブデン化合物を含有し得る。このモリブデン化合物は、さらなる摩耗防止剤または酸化防止剤であり得る。このモリブデン化合物は、ジアルキルジチオリン酸モリブデン、ジチオカルバミン酸モリブデン、モリブデン化合物のアミン塩、およびこれらの混合物からなる群より選択され得る。このモリブデン化合物は、この潤滑組成物に、0ppm~1000ppm、または5ppm~1000ppm、または10ppm~750ppm、5ppm~300ppm、または20ppm~250ppmのモリブデンを与える。

40

【0112】

適切な酸化防止剤は、上記「酸化防止剤」の下に記載されている。酸化防止剤としては、硫化オレフィン、ジアリールアミン、アルキル化ジアリールアミン、ヒンダードフェノ

50

ール、モリブデン化合物（例えば、ジチオカルバミン酸モリブデン）、ヒドロキシリチオエーテル、またはこれらの混合物が挙げられる。一実施形態では、この潤滑剤組成物は、酸化防止剤またはその混合物を含有する。この酸化防止剤は、この潤滑剤組成物の 0 wt % ~ 10 wt %、または 0.1 wt % ~ 6 wt %、または 0.5 wt % ~ 5 wt %、または 0.5 wt % ~ 3 wt %、または 0.3 wt % ~ 1.5 wt % で存在し得る。

【0113】

適切なさらなる摩擦調整剤は、上記「さらなる摩擦調整剤」の下に記載されている。エンジン油潤滑剤（すなわち、クランクケース潤滑剤）は、2つの表面（代表的には鋼表面）間の動摩擦を低減させる、摩擦調整添加剤をしばしば含有する。これは主として、燃料経済性を改善するために行われる。このタイプの添加剤はしばしば、「脂肪」と称され、そして脂肪酸、エステル、アミド、イミド、アミン、およびこれらの組み合わせを含む。適切な摩擦低減添加剤としては、モノオレイン酸グリセロール、オレイルアミド、エトキシ化タローアミン、オレイルタルトリミド、酒石酸の脂肪アルキルエステル、オレイルマルイミド、リンゴ酸の脂肪アルキルエステル、およびこれらの組み合わせが挙げられる。あるいは、モリブデン添加剤が、摩擦を低減させて燃料経済性を改善するために、使用され得る。モリブデン添加剤の例としては、二核ジチオカルバミン酸モリブデン錯体（例えば、A de k a c o r p . から入手可能な S a k u r a l u b e ^{T M} 5 2 5 ）；三核ジチオカルバミン酸モリブデン錯体；モリブデンアミン（例えば、A de k a c o r p . から入手可能な S a k u r a l u b e ^{T M} 7 1 0 ）；単核ジチオカルバミン酸モリブデン錯体；モリブデンエステル／アミド付加体（例えば、V a n d e r b i l t C h e m i c a l s , L L C から入手可能な M o l y v a n (登録商標) 8 5 5 ）；モリブデン化分散剤；およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0114】

エンジン潤滑組成物のために有用な腐食防止剤は、上に記載されており、そして W O 2 0 0 6 / 0 4 7 4 8 6 の 5 ~ 8 段落に記載されるもの、オクタン酸オクチルアミン、ドデセニルコハク酸または無水物およびオレイン酸などの脂肪酸と、ポリアミンとの縮合生成物が挙げられる。一実施形態では、これらの腐食防止剤は、S y n a l o x (登録商標) 腐食防止剤を含む。S y n a l o x (登録商標) 腐食防止剤は、プロピレンオキシドのホモポリマーまたはコポリマーであり得る。S y n a l o x (登録商標) 腐食防止剤は、T h e D o w C h e m i c a l C o m p a n y により出版される製品小冊子に、フォーム番号 1 1 8 - 0 1 4 5 3 - 0 7 0 2 A M S により詳細に記載されている。この製品小冊子の表題は、「S Y N A L O X L u b r i c a n t s , H i g h - P e r f o r m a n c e P o l y g l y c o l s f o r D e m a n d i n g A p p l i c a t i o n s 」である。

【0115】

適切な分散剤は、上記「分散剤」の下に記載されている。一実施形態では、この組成物は、スクシンイミド分散剤を含有し、そしてこれは、ホウ素化スクシンイミド分散剤であっても非ホウ素化スクシンイミド分散剤であってもよい。

【0116】

適切な粘度調整剤および分散剤粘度調整剤は、上記「粘度調整剤」の下に記載されている。一実施形態では、開示される技術の潤滑組成物は、分散剤粘度調整剤をさらに含有する。この分散剤粘度調整剤は、この潤滑組成物の 0 wt % ~ 10 wt %、0 wt % ~ 5 wt %、または 0 wt % ~ 4 wt %、または 0.05 wt % ~ 2 wt %、または 0.2 wt % ~ 1.2 wt % で存在し得る。

【0117】

このエンジン潤滑組成物はまた、泡止め剤、流動点降下剤、抗乳化剤、金属不活性剤またはさらなるシール膨潤剤、あるいはこれらの混合物を含有し得る。適切な候補は、上記「他の添加剤」の下に記載されている。

【0118】

一実施形態では、この潤滑組成物は、この組成物の 0.01 重量パーセント ~ 6 重量パ

10

20

30

40

50

一セントまたは15重量パーセントの量の式(I)の化合物；0.5重量パーセント～6重量パーセントの量の少なくとも1つの無灰分散剤；この組成物の0.5重量パーセント～3重量パーセントの量の少なくとも1つの金属含有過塩基性清浄剤；この組成物の0重量パーセントまたは0.01重量パーセント～2重量パーセントの量の、硫黄およびリンを含まない有機性のさらなる摩耗防止剤、ならびにこれらの混合物；この組成物の0.2重量パーセント～5重量パーセントの量の少なくとも1つの無灰酸化防止剤（ヒンダードフェノールおよび/またはジアリールアミンから選択される）；この組成物の0.0重量パーセント～6重量パーセントの量のポリマー性粘度指数向上剤、ならびに必要に応じて、腐食防止剤、泡止め剤、シール膨潤剤、および流動点降下剤から選択される1つまたはより多くのさらなる添加剤を含有する。

10

【0119】

異なる実施形態のエンジン潤滑組成物は、以下の表に開示されるような組成を有し得る：

【表2】

表2

添加剤	実施形態 (wt %)		
	A	B	C
式(I)の化合物	0または0.05～6	0.05～4	0.1～2
無灰分散剤	0.05～10	0.75～6	1.5～5
酸化防止剤	0.05～10	0.2～3	0.5～2
分散剤粘度調整剤	0または0.05～5	0または0.05～4	0.05～2
過塩基性清浄剤	0または0.05～15	0.1～6	0.5～3
さらなる摩擦調整剤	0または0.05～10	0.5～8	1～6
粘度調整剤	0または0.05～10	0または0.05～8	0または0.05～6
他の任意の性能添加剤	0.05～2	0.1～1.2	0.25～0.75
潤滑粘度の油	100%になるまでの量	100%になるまでの量	100%になるまでの量

20

30

40

ドライブラインデバイスのための潤滑組成物

【0120】

別の実施形態では、この潤滑組成物は、ドライブラインデバイス（例えば、マニュアルトランスミッション、オートマチックトランスミッション、車軸、歯車または駆動軸）を潤滑するために適切であり得る。式(I)の化合物は、この組成物において、摩耗防止剤として使用される。一実施形態では、このドライブラインデバイスは歯車であり、したがって、この組成物はギヤ油である。

【0121】

ドライブラインデバイスのための潤滑組成物は、この潤滑組成物の0.05wt%超、または0.4wt%～5wt%、または0.5wt%～3wt%、0.8wt%～2.5

50

w t %、1 w t % ~ 2 w t %、0 . 0 7 5 w t % ~ 0 . 5 w t %、または0 . 1 w t % ~ 0 . 2 5 w t %の硫黄含量を有し得る。

【0122】

ドライブラインデバイスのための潤滑組成物は、1 0 0 p p m ~ 5 0 0 0 p p m、または2 0 0 p p m ~ 4 7 5 0 p p m、3 0 0 p p m ~ 4 5 0 0 p p m、または4 5 0 p p m ~ 4 0 0 0 p p mのリン含量を有し得る。このリン含量は、4 0 0 p p m ~ 2 0 0 0 p p m、または4 0 0 p p m ~ 1 5 0 0 p p m、または5 0 0 p p m ~ 1 4 0 0 p p m、または4 0 0 p p m ~ 9 0 0 p p m、または5 0 0 p p m ~ 8 5 0 p p mまたは5 2 5 p p m ~ 8 0 0 p p mであり得る。

【0123】

本明細書中に記載されるような式(I)の化合物に加えて、このドライブライン潤滑組成物は、さらなる添加剤(例えば、上記のものから選択されるもの)を、上記の量で含有し得る。一実施形態では、これらのさらなる添加剤は、金属不活性剤、清浄剤、分散剤、粘度調整剤、さらなる摩擦調整剤、腐食防止剤、分散剤粘度調整剤、摩耗防止剤、極圧剤、きず防止剤(antiscuffing agent)、酸化防止剤、泡止め剤、抗乳化剤、流動点降下剤、シール膨潤剤、およびこれらの混合物のうちの少なくとも1つを含み得る。一実施形態では、開示される技術は、粘度調整剤(代表的に、線状、櫛形または星形のアーキテクチャを有するポリメタクリレート)、過塩基性清浄剤(例えば、過塩基性化スルホネート、フェネートおよびサリチレートが挙げられる)、分散剤、摩擦調整剤、酸化防止剤(例えば、フェノール酸化防止剤およびアミン酸化防止剤)、分散剤粘度調整剤、ならびにこれらの混合物のうちの少なくとも1つをさらに含有する潤滑組成物を提供する。一実施形態では、開示される技術は、式(I)の化合物、潤滑粘度の油を含有し、そしてさらに、粘度調整剤；分散剤および過塩基性清浄剤のうちの少なくとも1つ；ならびに必要に応じて、さらなる摩擦調整剤を含有する、潤滑組成物を提供する。

【0124】

さらなる摩耗防止剤としては、上記「他の添加剤」の節に記載されたものなどが挙げられ得、そして油溶性リンアミン塩の摩耗防止剤(例えば、リン系酸エステルのアミン塩またはその混合物)が挙げられる。リン系酸エステルのアミン塩としては、リン酸エステルおよびそのアミン塩；ジアルキルジチオリン酸エステルおよびそのアミン塩；ホスファイト；ならびにリン含有カルボン酸のエステル、エーテル、およびアミドのアミン塩；リン酸またはチオリン酸のヒドロキシ置換ジエステルまたはトリエステルおよびそのアミン塩；リン酸またはチオリン酸のホスホリル化ヒドロキシ置換ジエステルまたはトリエステルおよびそのアミン塩；ならびにこれらの混合物が挙げられる。リン系酸エステルのアミン塩は、単独で使用されても組み合わせて使用されてもよい。一実施形態では、油溶性リンアミン塩は、部分アミン塩-金属塩化合物またはその混合物を含む。一実施形態では、このリン化合物は、その分子内に硫黄原子をさらに含む。摩耗防止剤の例は、非イオン性リン化合物(代表的に、+3または+5の酸化状態を有するリン原子を有する化合物)を含み得る。一実施形態では、このリン化合物のアミン塩は、(他の成分と混合される前に)無灰(すなわち、金属を含まない)であり得る。このアミン塩として使用するために適切であり得るアミンとしては、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、およびこれらの混合物が挙げられる。これらのアミンは、少なくとも1つのヒドロカルビル基、またはある特定の実施形態では、2つもしくは3つのヒドロカルビル基を有する者を含む。これらのヒドロカルビル基は、2個~30個の炭素原子、または他の実施形態では、8個~26個、もしくは10個~20個、もしくは13個~19個の炭素原子を含み得る。適切な粘度調整剤および分散剤粘度調整剤は、上記「粘度調整剤」の下に記載されている。粘度調整剤は通常、ポリマーであり、ポリイソブテン、ポリメタクリル酸エステル、ジエンポリマー、ポリアルキルスチレン、エステル化スチレン-無水マレイン酸コポリマー、アルケニルアレーン共役ジエンコポリマー、およびポリオレフィンが挙げられる。多官能性粘度改質剤(これらもまた、分散剤特性および/または酸化防止特性を有する)が公知であり、必要に応じて使用され得る。粘度調整剤の量は、0 . 1 w t % ~ 7 0 w t %、または

10

20

30

40

50

1 wt % ~ 50 wt %、または2 wt % ~ 40 wt %。%の範囲であり得る。自動車用ギヤ油において、例えば、この粘度調整剤および/または分散剤粘度調整剤は、この潤滑組成物中に、5 wt % ~ 60 wt %、または5 wt % ~ 50 wt %、または5 wt % ~ 40 wt %、または5 wt % ~ 30 wt %または5 wt % ~ 20 wt %の量で存在し得る。代表的に、この粘度調整剤は、ポリメタクリレートまたはその混合物であり得る。

【0125】

ドライブラインデバイス潤滑組成物は、上記「清浄剤」の下に記載されるような清浄剤を含有し得る。ドライブラインデバイス潤滑組成物は、過塩基性清浄剤を含有し得、これは、ホウ素化されていてもされていなくてもよい。例えば、この潤滑組成物は、ホウ素化過塩基性化されたカルシウムまたはマグネシウムのスルホネート清浄剤、あるいはこれらの混合物を含有し得る。適切な過塩基性清浄剤は、上記「清浄剤」の節に記載されている。本発明の潤滑組成物は、非硫黄含有フェネート、硫黄含有フェネート、スルホネート、サリキサレート、サリチレートおよびこれらの混合物、またはこれらのホウ素化等価物およびホウ素化等価物の混合物から選択される過塩基性清浄剤を含有し得る。例えば、自動車用ギヤ油において、この清浄剤は、この潤滑組成物中に、0.05 wt % ~ 1 wt %、または0.1 wt % ~ 0.9 wt %の量で存在し得る。例えば、マニュアルトランスマッショングループにおいて、この清浄剤は、潤滑組成物中に、少なくとも0.1%、例えば、0.14 wt % ~ 4 wt %、または0.2 wt % ~ 3.5 wt %、または0.5 wt % ~ 3 wt %、または1 wt % ~ 2 wt %、または0.5 wt % ~ 4 wt %、または0.6 wt % ~ 3.5 wt %、または1 wt % ~ 3 wt %、または少なくとも1 wt %、例えば、1.5 wt % ~ 2.8 wt %の量で存在し得る。一実施形態では、この組成物は、カルシウムを含む1つまたはより多くの清浄剤を含有し得る。この実施形態では、この清浄剤(複数可)によってこの潤滑剤に提供されるカルシウムの総量は、0.03 wt % ~ 1 wt %、または0.1 wt % ~ 0.6 wt %、または0.2 wt % ~ 0.5 wt %であり得る。

【0126】

適切な分散剤は、上記「分散剤」の下に記載されている。この分散剤は、スクシンイミド分散剤であり得る。一実施形態では、このスクシンイミド分散剤は、置換長鎖アルケニルスクシンイミドであり得る。この長鎖アルケニルスクシンイミドは、ポリイソブチレンスクシンイミドを含み得、これが誘導されるポリイソブチレンは、350 ~ 5000、または500 ~ 3000、または750 ~ 1150の範囲の数平均分子量を有する。一実施形態では、ドライブラインデバイスのための分散剤は、後処理された分散剤であり得る。この分散剤は、ジメルカブトチアジアゾールで、必要に応じて、リン化合物、芳香族化合物のジカルボン酸、およびホウ素化剤のうちの1つまたはより多くの存在下で、後処理され得る。例えば、自動車用ギヤ油またはマニュアルトランスマッショングループにおいて、この分散剤は、この潤滑組成物中に、少なくとも0.1 wt %、または少なくとも0.3 wt %、または少なくとも0.5 wt %、および多くて5 wt %または4 wt %または3 wt %の2 wt %の量で存在し得る。

【0127】

適切なさらなる摩擦調整剤は、上記「さらなる摩擦調整剤」の下に記載されている。適切なさらなる摩擦調整剤としては、

式 $R^3 C(X)NR^1R^2$ によって表されるアミドまたはチオアミドであって、ここで X は、O または S であり、そして R^1 および R^2 は各々独立して、少なくとも 6 個(または 8 個 ~ 24 個もしくは 10 個 ~ 18 個)の炭素原子のヒドロカルビル基であり、そして R^3 は、1 個 ~ 6 個の炭素原子のヒドロカルビル基、またはヒドロキシアルキル基の、そのヒドロキシル基を介して、アシル化剤との縮合により形成される基であるもの;

式 $R^4 R^5 NR^6$ によって表される第三級アミンであって、ここで R^4 および R^5 は各々独立して、少なくとも 6 個の炭素原子のアルキル基であり、そして R^6 は、ポリヒドロキシ含有アルキル基またはポリヒドロキシ含有アルコキシアルキル基であるもの;

約 12 個 ~ 約 22 個(または 12 個 ~ 20 個もしくは 12 個 ~ 18 個もしくは 12 個 ~ 16 個もしくは 12 個 ~ 14 個もしくは 14 個 ~ 20 個もしくは 14 個 ~ 18 個もしくは

10

20

30

40

50

14個～16個)の炭素原子の少なくとも2個のヒドロカルビル基を含む、N-置換シユウ酸ビスアミドまたはアミドエステル；

酸と、ジアミンまたはポリアミン(ポリエチレンポリアミンなど)との環化縮合生成物などの脂肪イミダゾリンであって、一実施形態では、この摩擦調整剤は、C8～C24脂肪酸とポリアルキレンポリアミンとの縮合生成物、例えば、イソステアリン酸とテトラエチレンペントミンとの生成物であり得るもの(カルボン酸とポリアルキレンアミンとの縮合生成物は、イミダゾリンまたはアミドであり得る)；

カルボン酸またはその反応性等価物と、アミノアルコール(トリス-ヒドロキシメチルアミノメタン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、2-アミノ-1,2-プロパンジオール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、N,N'-ビス-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、および1-アミノプロピル-3-ジイソプロパノールアミンからなる群より選択される)との反応生成物からなる摩擦調整剤であって、この摩擦調整剤は、少なくとも2個の分枝鎖アルキル基を含み、その各々が少なくとも6個の炭素原子を含むもの；

硫化植物油、ラード油、またはC16～18オレフィンなどの、硫化オレフィン；

少なくとも8個の炭素原子、または10個～20個の炭素原子を有するエポキシドとの反応生成物から得られるか、あるいは14個の炭素原子の直鎖ヒドロカルビル基を含む(例えば、米国特許第4,584,115号を参照のこと)、ホウ酸エステル、およびアルコールとホウ酸との反応によって形成されるホウ酸エステルであって、ここでこのアルコールは代表的に、分枝状であり、そしてC6～C10、またはC8～C10、またはC8のものであるもの；

エトキシ化アミン；

リン含有化合物(例えば、摩擦安定剤としてのリン酸(例えば、85%リン酸、水性)、およびジ-(脂肪)アルキルホスファイト；ならびに

脂肪酸の金属塩

が挙げられる。摩擦調整剤((a)のホウ素化リン脂質、および(b)のリン酸エステルのアミン塩以外のもの)としてはまた、脂肪ホスホン酸エステル；グアニジン、アミノグアニジン、尿素またはチオ尿素と反応した脂肪カルボン酸からの反応生成物およびその塩；脂肪アミン、ホウ素化グリセロールエステルなどのエステル、脂肪ホスファイト、脂肪酸アミド、脂肪エポキシド、ホウ素化脂肪エポキシド、アルコキシ化脂肪アミン、ホウ素化アルコキシ化脂肪アミン、脂肪酸の金属塩、あるいは脂肪イミダゾリン、カルボン酸とポリアルキレン-ポリアミンとの縮合生成物が挙げられる。例えば、自動車または車輌のギヤ油において、このさらなる摩擦調整剤は、この潤滑組成物中に、1wt%～5wt%、または2wt%～4wt%、または2wt%～3.5wt%の量で存在し得る。

【0128】

適切な酸化防止剤は、上記「酸化防止剤」の下に記載されている。酸化防止剤としては、硫化オレフィン、ジアリールアミン、アルキル化ジアリールアミン、ヒンダードフェノール、モリブデン化合物(例えば、ジチオカルバミン酸モリブデン)、ヒドロキシルチオエーテル、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0129】

このドライブライン潤滑組成物はまた、泡止め剤、流動点降下剤、腐食防止剤、抗乳化剤、金属不活性剤またはさらなるシール膨潤剤、あるいはこれらの混合物を含有し得る。適切な候補物は、上記「他の添加剤」の下に記載されている。ドライブラインデバイスのために有用な腐食防止剤としては、1-アミノ-2-プロパノール、アミン、トリルトリアゾールを含めたトリアゾール誘導体、ジメルカプトチアジアゾール誘導体、オクタン酸

10

20

30

40

50

オクチルアミン、ドデシルコハク酸もしくは無水物および／またはオレイン酸などの脂肪酸とポリアミンとの縮合生成物が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

異なる実施形態のドライブラインデバイス潤滑組成物は、以下の表に開示されるような組成を有し得る：

【表3】

表 3

添加剤	実施形態 (wt %)			
	A	B	C	D
式(I)の化合物	0.01 または 0.5 ～ 5 、または 0.05～1.5	0.01～15	0.5～3、0.1～ 1、または 0.05 ～1.5	0.01～3、0.2 ～0.5、 または 0.05～ 1.5
分散剤	1～4	0.1～10、2～7	0～5	1～6
極圧剤	3～6	0～6	0～3	0～6
過塩基性清浄剤	0～1	0.01 ～ 3 、 0.025～2	0.5～6	0.01～2
酸化防止剤	0～5	0.01～10 または 2	0～3	0～2
さらなる摩擦調整剤	0～5	0.01～5	0.1～1.5	0～5
粘度調整剤	0.1～70	0.1～15	1～60	0.1～70
他の任意の 性能添加剤	0～10	0～8 または 10	0～6	0～10
潤滑粘度の油	100%になる までの量	100%になる までの量	100%になる までの量	100%になる までの量

脚注：

上記表における粘度調整剤は、潤滑粘度の油の代用物ともみなされ得る。

欄 A は、自動車または車軸の歯車潤滑剤の代表であり得る。

欄 B は、オートマチックトランスマッショナ潤滑剤の代表であり得る。

欄Cは、オフハイウェイ用潤滑剤の代表であり得る。

欄Dは、マニュアルトランスマッショングリースの代表であり得る。

[0 1 3 1]

一実施形態では、この潤滑組成物は、オートマチックトランスマッショント潤滑剤であり、式(I)の化合物、0.1wt%~10wt%の量の分散剤、0.025wt%~3wt%の量の清浄剤、またはこの清浄剤がカルシウムを含む場合、130ppm~600ppmをこの組成物に与える量の清浄剤、0.01wt%~0.3wt%の量のリン含有化合物、0.01wt%~15wt%の量の摩耗防止剤、0wt%~12wt%の量の粘度調整剤、0wt%~10wt%の量の酸化防止剤、0.001wt%~10wt%の量の腐食防止剤、および0.01wt%~5wt%の量の摩擦調整剤を含有する。一実施形態では、この潤滑組成物は、オートマチックトランスマッショント潤滑剤であり、式(I)の

10

20

30

40

50

化合物、0.2 wt% ~ 7 wt% の量の分散剤、0.1 wt% ~ 1 wt% の量の清浄剤、またはこの清浄剤がカルシウムを含む場合、160 ppm ~ 400 ppm をこの組成物に与える量の清浄剤、0.03 wt% ~ 0.2 wt% の量のリン含有化合物、0.05 wt% ~ 1.0 wt% の量の摩耗防止剤、0.1 wt% ~ 1.0 wt% の量の粘度調整剤、0.01 wt% ~ 5 wt% の量の酸化防止剤、0.005 wt% ~ 5 wt% の量の腐食防止剤、および0.01 wt% ~ 4 wt% の量の摩擦調整剤を含有する。一実施形態では、この潤滑組成物は、オートマチックトランスマッション潤滑剤であり、式(I)の化合物、0.3 wt% ~ 6 wt% の量の分散剤、0.1 wt% ~ 8 wt% の量の清浄剤、またはこの清浄剤がカルシウムを含む場合、0 ppm ~ 250 ppm をこの組成物に与える量の清浄剤、0.03 wt% ~ 0.1 wt% の量のリン含有化合物、0.075 wt% ~ 5 wt% の量の摩耗防止剤、1 wt% ~ 8 wt% の量の粘度調整剤、0.05 wt% ~ 3 wt% の量の酸化防止剤、0.01 wt% ~ 3 wt% の量の腐食防止剤、および0.25 wt% ~ 3.5 wt% の量の摩擦調整剤を含有する。一実施形態では、この潤滑組成物は、オートマチックトランスマッション潤滑剤であり、式(I)の化合物、1 wt% ~ 5 wt% の量の分散剤、1 ppm ~ 200 ppm をこの組成物に与える量の、カルシウムを含む清浄剤、0.1 wt% ~ 3 wt% の量の摩耗防止剤、3 wt% ~ 8 wt% の量の粘度調整剤、0.1 wt% ~ 1.2 wt% の量の酸化防止剤、0.02 wt% ~ 2 wt% の量の腐食防止剤、および0.1 wt% ~ 3 wt% の量の摩擦調整剤を含有する。一実施形態では、この潤滑組成物は、オートマチックトランスマッション潤滑剤であり、式(I)の化合物、10 ppm ~ 150 ppm をこの組成物に与える量の、カルシウムを含む清浄剤、0.2 wt% ~ 1 wt% の量の酸化防止剤、および0.5 wt% ~ 2.5 wt% の量の摩擦調整剤を含有する。一実施形態では、この潤滑組成物は、オートマチックトランスマッション潤滑剤であり、式(I)の化合物、20 ppm ~ 100 ppm をこの組成物に与える量の、カルシウムを含む清浄剤、0.3 wt% ~ 1 wt% の量の酸化防止剤、および1 wt% ~ 2.5 wt% の量の摩擦調整剤を含有する。

【0132】

本発明はまた、本明細書中に開示される潤滑組成物を調製する方法を提供する。この方法は、式(I)の化合物を、潤滑粘度の油と混合する工程を包含する。上記のようなさらなる添加剤が同様に、混合され得る。この方法は、実際上は、潤滑粘度の油の摩耗低減特性および/または摩擦低減特性を改善する方法である。式(I)の化合物の存在は、摩耗低減特性および/または摩擦低減特性を、この潤滑粘度の油に与える。

【0133】

本発明はまた、機械デバイスを潤滑する方法を提供し、この方法は、このデバイスに、本発明の組成物を、潤滑組成物として供給するか、またはこの潤滑組成物に添加剤濃縮物として供給するかのいずれかの工程を包含する。この方法は、この機械デバイスを作動させるさらなる工程を包含し得る。このデバイスは、歯車などのドライブラインデバイスであり得、この場合、この潤滑組成物はギヤ油である。このデバイスは内燃機関であり得、この場合、この潤滑組成物はエンジン油である。

【0134】

本発明はまた、式(I)による化合物の、潤滑組成物における摩耗防止剤および/または摩擦低減剤としての使用を提供する。

【0135】

記載の各化学成分の量は、慣習的に市販材料に存在し得る任意の溶媒または希釈油を除いて、すなわち別段指定されない限り、活性な化学物質ベースで提示される。しかし別段指定されない限り、本明細書で言及される各化学物質または組成物は、異性体、副生成物、誘導体、および普通は市販等級で存在すると理解されている他のこのような材料を含有し得る、市販等級の材料であると解釈されるべきである。

【0136】

本明細書で使用される場合、用語「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」は、当業者に周知のその通常の意味で使用される。具体的には、それは分子の残りに直

接結合している炭素原子を有し、主に炭化水素の特徴を有する基を指す。ヒドロカルビル基の例としては、以下が挙げられる：

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、ならびに芳香族置換芳香族置換基、脂肪族置換芳香族置換基、および脂環式置換芳香族置換基、ならびに環がその分子の別の部分を通って完成している環状置換基（例えば、2個の置換基が一緒にになって1個の環を形成する）；

置換炭化水素置換基、すなわち、本発明の文脈でその置換基の主に炭化水素の特徴を変化させない非炭化水素基を含む置換基（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、ならびにスルホキシ）；

ヘテロ置換基、すなわち、本発明の文脈で、主に炭化水素の特徴を有するが、本来炭素原子からなる環または鎖中に炭素以外のものを含む置換基であり、ピリジル、フリル、チエニルおよびイミダゾリルなどの置換基を包含する。ヘテロ原子としては、硫黄、酸素、および窒素が挙げられる。一般に、2個以下、または1個以下の非炭化水素置換基が、ヒドロカルビル基中の10個の炭素原子ごとに存在する。あるいは、ヒドロカルビル基中に非炭化水素置換基は存在しないかもしれない。

【0137】

前述の材料のいくつかは、最終配合物において相互作用する場合があり、したがって最終配合物の成分は、最初に添加される成分とは異なり得ることが公知である。例えば、金属イオン（例えば清浄剤の）は、他の分子の他の酸性またはアニオン性部位に移動し得る。それによって形成された、本発明の組成物を用いてその所期の使用で形成された生成物を含む生成物は、容易に説明できない場合がある。それにもかかわらず、このようなすべての変更および反応生成物は、本発明の範囲に含まれる。本発明は、前述の成分を混合することによって調製される組成物を包含する。

20

【0138】

以下の実施例は、開示される技術の説明を提供する。これらの実施例は、非排他的であり、開示される技術の範囲を限定することを意図されない。

【実施例】

【0139】

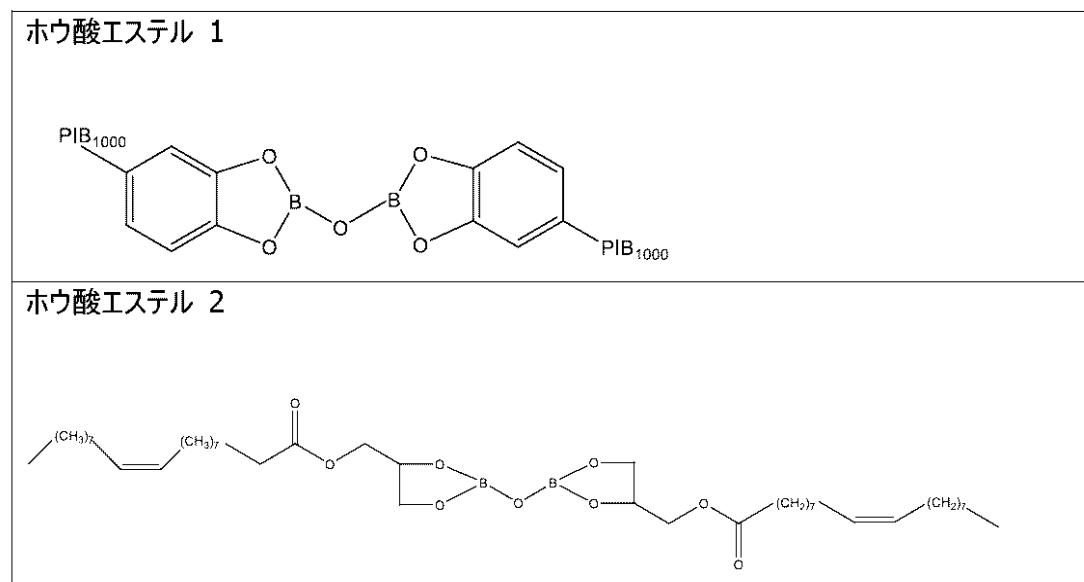
30

ホウ酸エステルの調製

表4に示されるホウ酸エステルは、水を共沸除去しながらホウ酸と適切なジオールとを反応させることによって、合成される。

【表4】

表4



【0140】

最初にNoethら(A. Lang, J. Knizek, H. Noeth, S. Schur, M. Thoman, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 901)によってカテコール $C_6H_4-1,2-(OH)_2$ について報告された、この合成経路を、カテコール関連するヒドロカルビル置換カテコールまたはジオールで置き換えて、使用し得る。具体的には、ホウ酸エステル1および2は、ジオールとホウ酸との、還流トルエン中の72時間にわたる反応によって、良好な収率で合成される。

ホウ酸エステル1の合成

【0141】

アルゴンでフラッシュしているPIB置換カテコール(10.8g, 10.8mmol)のトルエン(150cm³)中の溶液に、ホウ酸(0.67g, 10.7mmol)を添加し、そして得られた混合物を、水を共沸除去しながら72時間還流させる。必要に応じて、この混合物を濾過する。揮発性物質を減圧中で除去すると、ホウ素化エステルが粘性黒色油状物として得られる。収率=約10g。

ホウ酸エステル2の合成

【0142】

アルゴンでフラッシュしているグリセロール-1-モノオレエート(5.8g, 16.2mmol)のトルエン(75cm³)中の溶液に、ホウ酸(1.0g, 16.1mmol)を添加し、そして得られた混合物を、水を共沸除去しながら72時間還流させる。揮発性物質を減圧中で除去すると、ホウ素化エステル3が粘性橙色油状物として得られる。^{11B}NMRは、ホウ酸とホウ酸エステル生成物との混合物を明らかにするので、この化合物をトルエンで抽出して精製する。収率=5.8g。

摩耗防止化合物の合成

調製実施例1および2のホウ酸エステルのリン酸二水素錯体を含む化合物を、ホウ酸エステル1または2のいずれかと、[N(ブチル)₄][H₂PO₄]または[(2-エチルヘキシル)₂NH₂][H₂PO₄]のいずれかとの、ジクロロメタン溶液中の当モル量混合物を、室温で24時間攪拌することによって、形成する。[N(ブチル)₄][H₂PO₄]は市販されており、そして[(2-エチルヘキシル)₂NH₂][H₂PO₄]は、式1に従って合成される。

10

20

30

40

【化9】

式 1

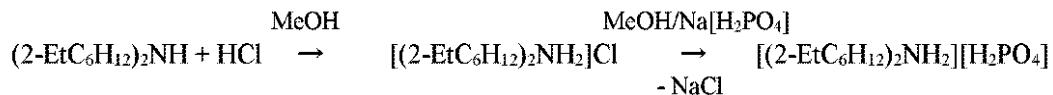


表1の化合物Aの合成

【0143】

ホウ酸エステル1(3.0g, 1.5mmol)と[(2-エチルヘキシル)₂NH₂][H₂PO₄](0.45g, 1.2mmol)との乾燥ジクロロメタン(30cm³)中の混合物を、室温で24時間攪拌する。揮発性物質を減圧中で除去して、化合物Aを黒色粘性油状物として得る。収率=3.4g。

表1の化合物Bの合成

【0144】

ホウ酸エステル2(3.0g, 4mmol)と[(2-エチルヘキシル)₂NH₂][H₂PO₄](1.2g, 4mmol)との乾燥ジクロロメタン(40cm³)中の混合物を、室温で24時間攪拌する。揮発性物質を減圧中で除去して、化合物Cを橙色粘性油状物として得る。収率=4.1g。

表1の化合物Cの合成

【0145】

化合物Cを、化合物AおよびBと類似の様式で、PIB1000置換カーテコールから調製したホウ酸エステルとトリブチルアミンモノブチルホスフェート([(ブチル)₃NH][(ブチル)HPO₄])とを使用して調製する。

実験1

【0146】

本発明による化合物を、摩耗および摩擦性能について試験する。具体的には、2つの潤滑組成物を、以下の表に記載される配合に従って調製する。

【表5】

表5

成分	実施例1 400 ppm P	比較例1 400 ppm P
化合物C	3.38	0
ZDDP(第二級アルキル)	0	0.4
基油	96.62 (100cSt PAO: 6cSt グループ III: 4cSt グループ III = 21.2564: 37.6818: 37.6818 の比の基油の混合物)	99.6 (100cSt PAO: 6cSt グループ III: 4cSt グループ III = 21.912: 38.844: 38.844 の 比の基油の混合物)

【0147】

これらの組成物は、ZDDPまたは本発明の化合物のいずれかが、400ppmのリンをこの組成物に与える量であるような組成物である。

【0148】

これらの組成物を、摩耗および摩擦性能について、温度制御された高周波往復動リグ(HFRR)で評価する。これらの評価のためのHFRR条件は、200gおよび500g

10

20

30

40

50

の荷重、75分間の持続時間、1000 μm の行程、20 Hzの周波数および40°で15分間、次いで2°/minで160°まで上昇させる温度である。上の試験片は、6 mmの直径の鋼玉(ANSI E-52100, Rockwell 'C'硬度58-66およびRa < 0.05 μm の表面仕上げ)であり、下の試験標本は、平坦な鋼円板(ANSI E-52100, Vickers 'HV30'硬度190-210およびRa < 0.02 μm の表面仕上げ)のいずれかである。上下両方の標本は、PCSI Instruments (Part Number HF RSSP)から一緒に入手可能である。平均摩耗痕、摩擦係数および接触電位を測定する。接触電位を、小さい電位を上下の試験標本間に印加することによって、測定する。その器具が、印加された全電位を測定する場合、このことは、上下の試験標本間の絶縁層を示し、このことは通常、これらの表面での化学的保護膜の形成と解釈される。保護膜が形成されない場合、上下の標本間に金属同士の接触が存在し、測定される電位はゼロに低下する。中間の値は、部分的または不完全な保護膜を示す。この接触電位はしばしば、印加電位の百分率として表され、パーセント膜厚と呼ばれる。これらの結果を以下の表に示す。

【表6】

表6

荷重	サンプル	平均摩耗痕径 (μm)	平均摩擦係数	平均接触電位 (%)
200g	実施例 1	199	0.151	88
200g	比較例 1	213	0.189	70
500g	実施例 1	181	0.136	95
500g	比較例 1	238	0.171	67

【0149】

本発明の化合物を含有する組成物は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDDP)を含有する組成物と比較される場合に、両方の荷重下で、より小さい摩耗痕、低減した摩擦係数、および増大した接触電位を示した。

実験2

【0150】

本発明による化合物を、摩耗および摩擦性能について、公知の摩耗防止剤と比較して試験する。3つの潤滑組成物を、以下の表に記載される配合に従って調製する：

10

20

30

【表7】

表7

成分	実施例 2 308 ppm P	実施例 3 308 ppm P	比較例 2 539 ppm P
極圧剤 (オレフィンスルフィド)	2	2	2
(消泡剤 - 20 ppm)	0.0598	0.0598	0.0598
摩擦調整剤 (アルケニルアミド)	0.1	0.1	0.1
600 N グループI 基油	78.5549	79.05	79.9
グループI 150 BS 基油	13.8626	13.95	14.1
流動点降下剤	0.2	0.2	0.2
化合物 A	2.573		
化合物 B		1.077	
腐食防止剤 (アルケニルアミン)	0.3497	0.3497	0.3497
摩耗防止剤 (リン酸エステルのアミン塩)			0.7
希釈油	0.5	1.4135	0.7905

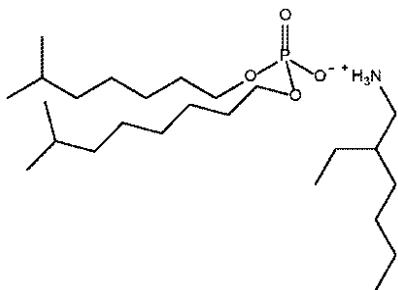
10

20

【0151】

これらの潤滑組成物は、代表的なギヤ油を表す。実施例2および3の配合物を、本発明の化合物が308 ppmのリンをこの配合物に与えるように、配合する。比較例2の配合は、本発明によるホウ素-リン錯体を含有する代わりに、以下の構造：

【化10】



30

を有するアンモニウムジアルキルホスフェート摩耗防止剤を含有すること以外は、実施例2および3の配合と本質的に同じである。このアンモニウムジアルキルホスフェートは、539 ppmのリンを、比較例2の配合物に与える。

【0152】

これらのギヤ油組成物を、摩耗性能について、温度制御された高周波往復動リグ (HFRR) で評価する。これらの評価のためのHFFR条件は、100 gの荷重、60分間の持続時間、1000 μ mの行程、20 Hzの周波数および100 °Cの等温の温度である。上の試験片は、6 mmの直径の鋼玉 (ANSI E-52100, Rockwell 'C'硬さ 58-66 および Ra < 0.05 μ mの表面仕上げ) であり、下の試験標本は、平坦な鋼円板 (ANSI E-52100, Vickers 'HV30' 硬度 190-210 および Ra < 0.02 μ mの表面仕上げ) のいずれかである。上下両方の標本は、PC Instruments (Part Number HFRSSP) から一緒に入手可能である。平均摩耗痕、摩擦係数および接触電位を測定する。接触電位を、小さい電位を上下の試験標本間に印加することによって、測定する。その器具が、印加された全電位を測定する場合、このことは、上下の試験標本間の絶縁層を示し、このことは通常、これらの表面での化学的保護膜の形成と解釈される。保護膜が形成されない場合、上下の標本間に金属同士の接触が存在し、測定される電位はゼロに低下する。中間の値は、部分的ま

40

50

たは不完全な保護膜を示す。この接触電位はしばしば、印加電位の百分率として表され、パーセント膜厚と呼ばれる。これらの結果を以下の表に示す。

【表 8】

表 8

サンプル	平均摩耗痕径 (μm)	平均摩擦係数	平均接触電位 (%)
実施例 2	108	0.105	85
	113	0.095	85
実施例 3	137	0.110	76
比較例 2	181	0.129	61
	160	0.123	76

10

実施例 2 および比較例 2 の各々について、反復の実行を行ったので、2 つのセットの結果を示す。これらの結果は、本発明の組成物が、より小さい摩耗痕およびより低い摩擦係数を与えるので、より低いリン含量を有するにもかかわらず、この比較例より性能が優れていることを示す。

実験 3

【0153】

この実験では、本発明によるホウ素 - リン錯体を、市販のジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDDP) 摩耗防止剤との比較で、摩耗および摩擦性能について試験する。

20

【0154】

エンジン油に適した 2 つの添加剤パッケージを、以下の表に記載される配合に従って調製する：

【表 9】

表 9

成分	実施例 4 についての添加剤パッケージ	比較例 3 についての添加剤パッケージ
スクシンイミド分散剤 (30%の油)	7	7
カルシウムフェネート清浄剤 (39%の油)	0.1	0.1
カルシウムフェネート清浄剤 (27%の油)	1.9	1.9
スルホン酸カルシウム清浄剤 (42%の油)	0.1	0.1
アルキルジチオリン酸亜鉛 (9%の油)		0.25
アルキルジチオリン酸亜鉛 (8%の油)		0.25
化合物 B	1.694	
フェノール酸化防止剤 (0%の油)	1	1
アミン酸化防止剤 (0%の油)	1	1
ポリオレフィン無水物 (0%の油)	0.2	0.2
腐食防止剤 (0%の油)	0.1	0.1
摩擦調整剤 (アルケニルアミド) (0%の油)	0.05	0.05
トリアゾール金属不活性剤 (0%の油)	0.05	0.05
チタン塩 (0%の油)	0.024	0.024
希釈油	0.276	0.276
合計	13.494	12.3

30

【0155】

次いで、これらのパッケージを、表 10 に記載される詳細に従う 2 つの配合物にプレンドする。

40

【表 10】

表 10

成分	実施例 4 500 ppm P	比較例 3 500 ppm P
基油	73.306	74.5
実施例 4 についての添加剤パッケージ	13.494	
比較例 3 についての添加剤パッケージ		12.3
粘度調整剤	13	13
流動点低下剤	0.2	0.2

10

【0156】

得られる潤滑組成物は、エンジン油の代表である。比較例 2 の配合は、本発明による化合物の代わりに、アルキルジチオリン酸亜鉛を含有すること以外は、実施例 4 と同じである。これらの組成物は、等しいリン含量に配合される。

【0157】

これらのエンジン油組成物を、摩耗および摩擦性能について、温度制御された高周波往復動リグ (H F R R) で評価する。これらの評価のための H F F R 条件は、200 g および 500 g の荷重、75 分間の持続時間、1000 μm の行程、20 Hz の周波数および 40 度 15 分間、次いで 2 / min で 160 度まで上昇させる温度である。上の試験片は、6 mm の直径の鋼玉 (ANSI E - 52100, Rockwell 'C' 硬度 58 - 66 および $\text{R}_a < 0.05 \mu\text{m}$ の表面仕上げ) であり、下の試験標本は、平坦な鋼円板 (ANSI E - 52100, Vickers 'HV30' 硬度 190 - 210 および $\text{R}_a < 0.02 \mu\text{m}$ の表面仕上げ) のいずれかである。上下両方の標本は、PCS Instruments (Part Number HFRSSP) から一緒に入手可能である。平均摩耗痕、摩擦係数および接触電位を測定する。接触電位を、小さい電位を上下の試験標本間に印加することによって、測定する。その器具が、印加された全電位を測定する場合、このことは、上下の試験標本間の絶縁層を示し、このことは通常、これらの表面での化学的保護膜の形成と解釈される。保護膜が形成されない場合、上下の標本間に金属同士の接触が存在し、測定される電位はゼロに低下する。中間の値は、部分的または不完全な保護膜を示す。この接触電位はしばしば、印加電位の百分率として表され、パーセント膜厚と呼ばれる。これらの結果を以下の表に示す。

20

【表 11】

表 11

荷重	サンプル	平均摩耗痕径 (μm)	平均摩擦係数	平均接触電位 (%)
200g	実施例 4	79	0.116	93
200g	比較例 3	137	0.171	79
500g	実施例 4	138	0.109	89
500g	比較例 3	195	0.166	13

30

【0158】

これらの結果は、ホウ素 - リン錯体がエンジン油においてアルキルジチオリン酸亜鉛の代わりに使用される場合、このエンジン油は、200 g と 500 g との付加の両方において、摩耗および摩擦係数の低減を示すことを示す。

40

【0159】

先に言及した書類のそれぞれは、先に具体的に列挙されていても列挙されていなくても、任意の先の特許出願（それから優先権が主張される）を含み、参照によって本明細書に組み込まれる。いかなる文書への言及も、このような文書が従来技術とみなされ、または任意の管轄の当業者の一般知識を構築すると認めるものではない。実施例または別段明確に示されている場合を除き、材料の量、反応条件、分子量、炭素原子数等を特定する本説

50

明におけるすべての数量は、用語「約」によって修飾されると理解されたい。本明細書に記載の量、範囲および比の上限および下限は、独立に組み合わせることができると理解されたい。同様に、本発明の要素ごとの範囲および量は、他の要素のいずれかの範囲または量と一緒に使用することができる。本明細書中で使用される場合、用語「含む」、「含有する」は、代替の実施形態として、「から本質的になる」および「からなる」も包含することを意図される。「から本質的になる」は、考慮中の組成物の基本的特徴および新規特徴に著しく影響を与えない物質の含有を許容する。

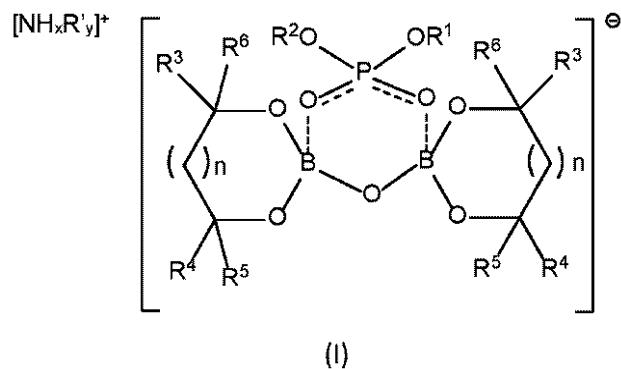
一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

(項目1)

潤滑粘度の油および式(I)の化合物:

10

【化11】



20

を含有する組成物であって、

式(I)において、 $x + y = 4$ であり、 x は、1～4の整数であり、 y は、0または1～3の整数であり、そして各 R' は独立して、約4個～約22個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり；

R^1 および R^2 は各々独立して、水素、または約4個～約22個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、そして

R^3 ～ R^6 で置換されている各環において、独立して、

(i) n は、0または1であり、 R^3 および R^4 のうちの一方は、 $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、ここで R^7 は、約8個～約30個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R^3 および R^4 のうちの他方、ならびに R^5 および R^6 の各々は、水素またはメチル基から選択されるか；あるいは

(ii) n は、0または1であり、 R^3 および R^4 のうちの一方は、約4個～約22個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R^3 および R^4 のうちの他方は独立して、約4個～約22個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または水素であり、そして R^5 および R^6 の各々は、水素であるか；あるいは

(iii) n は0であり、 R^3 および R^4 は、これらが結合している炭素と一緒に結合して、ベンゼン環を形成し、該ベンゼン環は、約12個～約100個の炭素原子を含むヒドロカルビル基 R^7 で置換されており、そして R^5 および R^6 は存在しない、組成物。

30

(項目2)

R^1 および R^2 のうちの少なくとも一方は、約4個～約22個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である、項目1に記載の組成物。

(項目3)

R^3 ～ R^6 で置換されている各環において、独立して、 n は、0または1であり、そして

(i) R^3 および R^4 のうちの一方は、 $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、ここで R^7 は、約8個～約30個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R^3 および R^4 のうちの他方、ならびに R^5 および R^6 の各々は、水素またはメチル基から選択され

40

50

るか；あるいは

(i i) R³ および R⁴ のうちの一方は、約 4 個～約 22 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R³ および R⁴ のうちの他方は独立して、約 4 個～約 22 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または水素であり、そして R⁵ および R⁶ の各々は水素である、

項目 1 に記載の組成物。

(項目 4)

R³～R⁶ で置換されている各環において、独立して、n は、0 または 1 であり、R³ および R⁴ のうちの一方は、-CH₂-O-C(O)-R⁷ であり、ここで R⁷ は、約 8 個～約 30 個、約 8 個～約 18 個、または約 16 個～18 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R³ および R⁴ のうちの他方、ならびに R⁵ および R⁶ の各々は、水素またはメチル基から選択される、前出の項目のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

(項目 5)

R³～R⁶ で置換されている前記各環において、独立して、n は、0 または 1 であり、そして R³ が -CH₂-O-C(O)-R⁷ であり、ここで R⁷ は、約 8 個～約 30 個、約 8 個～約 18 個、または約 16 個～18 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、R⁶ がメチル基であり、かつ R⁵ が水素であるか、あるいは R⁴ が -CH₂-O-C(O)-R⁷ であり、ここで R⁷ は、約 8 個～約 30 個、約 8 個～約 18 個、または約 16 個～18 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、R⁵ がメチル基であり、かつ R⁶ が水素であるかのいずれかである、項目 4 に記載の組成物。

20

(項目 6)

R³～R⁶ で置換されている各環において、独立して、n は、0 または 1 であり、R³ および R⁴ のうちの一方は、約 4 個～約 22 個、または約 4 個～10 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R³ および R⁴ のうちの他方は独立して、水素、または約 4 個～約 22 個、または約 4 個～10 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R⁵ および R⁶ の各々は水素である、項目 1～3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

(項目 7)

R³～R⁶ で置換されている各環において、前記 R³ 基と前記 R⁴ 基の炭素原子の合計は、22 であるかまたはそれより少ない、項目 6 に記載の組成物。

30

(項目 8)

R¹、R²、R³ または R⁴ のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 8 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である、項目 5 または項目 6 に記載の組成物。

(項目 9)

n は 0 である、項目 1～8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

(項目 10)

n は 0 であり、R³ および R⁴ は、これらが結合している炭素と一緒に結合して、ベンゼン環を形成し、該ベンゼン環は、約 12 個～約 100 個、約 12 個～約 24 個、約 24 個または 35 個～約 48 個、約 48 個または 70 個～100 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基 R⁷ で置換されており、そして R⁵ および R⁶ は存在しない、項目 1 または項目 2 に記載の組成物。

40

(項目 11)

R' は、8 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である、前出の項目のいずれか 1 項に記載の組成物。

(項目 12)

x = y = 2 であり、そして R' は 2-エチルヘキシル基である、項目 10 に記載の組成物。

(項目 13)

前記組成物中に存在する前記式 (I) の化合物の量は、約 0.5 重量パーセント～約 6 重量パーセントまたは 1.5 重量パーセントである、前出の項目のいずれか 1 項に記載の組成物。

50

(項目 14)

前記式(Ⅰ)の化合物は、300 ppm ~ 600 ppm または 900 ppm、600 ppm ~ 900 ppm または 900 ppm ~ 1200 ppm のリンを前記組成物に与えるような量で存在する、前出の項目のいずれか 1 項に記載の組成物。

(項目 15)

ホウ酸をジオールと反応させてエステルを形成し、そして該エステルをリン酸またはヒドロカルビル置換リン酸のアンモニウム塩と反応させることによって入手可能な化合物と、潤滑粘度の油とを含有する組成物であって、該ジオールは：

(i) 式 $R^3(OH)CR^6 - (CH_2)_n - CR^5R^4(OH)$ を有する部分エステルジオールであり、ここで n は、0 または 1 であり、 R^3 および R^4 のうちの一方は、 $-CH_2-O-C(O)-R^7$ であり、 R^7 は、約 8 個 ~ 約 30 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R^3 および R^4 のうちの他方、ならびに R^5 および R^6 の各々は、水素またはメチル基であるか、あるいは

(ii) 式 $R^3(OH)CR^6 - (CH_2)_n - CR^5R^4(OH)$ を有するヒドロカルビル含有ジオールであり、ここで n は、0 または 1 であり、 R^3 および R^4 のうちの一方は、約 4 個 ~ 約 22 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、そして R^3 および R^4 のうちの他方は独立して、約 4 個 ~ 約 22 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または水素であり、そして R^5 および R^6 の各々は、水素またはメチル基であるか、あるいは

(iii) ヒドロカルビル基で置換された芳香族ジオールであり、該ヒドロカルビル基は、約 12 個 ~ 約 100 個の炭素原子を含む、組成物。

(項目 16)

前記リン酸またはヒドロカルビル置換リン酸のアンモニウム塩は、式 $[NH_xR'y]^+ [R^1R^2PO_4]^-$ を有し、ここで $x + y = 4$ であり、 x は、1 ~ 4 の整数であり、 y は、0 または 1 ~ 3 の整数であり、そして各 R' は独立して、約 4 個 ~ 約 22 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、そして R^1 および R^2 は各々独立して、水素、または約 4 個 ~ 約 22 個の炭素原子を含むヒドロカルビル基である、項目 15 に記載の組成物。

(項目 17)

項目 1 ~ 16 のいずれか 1 項に規定される組成物を調製する方法であって、該方法は、式(Ⅰ)の化合物を潤滑粘度の油と混合する工程を包含する、方法。

(項目 18)

潤滑粘度の油の摩耗防止特性および / または摩擦低減特性を改善する方法であって、項目 17 に記載の方法を包含する、方法。

(項目 19)

機械デバイスを潤滑する方法であって、該方法は、項目 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の組成物を該機械デバイスに供給する工程を包含する、方法。

(項目 20)

前記機械デバイスは、内燃機関またはドライブラインデバイスである、項目 19 に記載の方法。

(項目 21)

潤滑粘度の油を含有する組成物における、摩耗防止剤および摩擦低減剤としての化合物の使用であって、該化合物は、式(Ⅰ)によって表される、使用。

(項目 22)

前記組成物は、エンジン油またはギヤ油である、項目 21 に記載の使用。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 サンブラー, エドワード ピー.
イギリス国 ディーイー56 1キューエヌ ダービーシャー, ベルパー, ピー.オー. ポ
ックス 88
- (72)発明者 マクギネス, マーク ジェイ.
アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298, ウイクリフ, レークランド ブールバー
ド 29400
- (72)発明者 パートン, ウィリアム アール.エス.
イギリス国 ディーイー56 1キューエヌ ダービーシャー, ベルパー, ピー.オー. ポ
ックス 88
- (72)発明者 カイズ, デボラ
イギリス国 エヌジー7 23ディー ノッティンガムシャー, ノッティンガム, ユニバーシ
ティ オブ ノッティンガム, ユニバーシティ パーク
- (72)発明者 ヌーベル, ニコラス
イギリス国 ディーイー56 1キューエヌ ダービーシャー, ベルパー, ピー.オー. ポ
ックス 88
- (72)発明者 ウォーカー, ゲイリー エム.
イギリス国 ディーイー56 1キューエヌ ダービーシャー, ベルパー, ピー.オー. ポ
ックス 88
- (72)発明者 ショー, キャサリン エム.
イギリス国 エヌジー7 2ジーエフ ノッティンガムシャー, ノッティンガム, ユニバーシ
ティ オブ ノッティンガム, ユニバーシティ パーク

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開平09-111278(JP, A)
特開平07-258671(JP, A)
米国特許出願公開第2006/0025313(US, A1)
米国特許第4557844(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M101/00 - 177/00
C10N10/00 - 80/00