

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6693953号
(P6693953)

(45) 発行日 令和2年5月13日(2020.5.13)

(24) 登録日 令和2年4月20日(2020.4.20)

(51) Int.Cl.

F 1

C 1 OM 137/02	(2006.01)	C 1 OM 137/02
C 1 OM 169/06	(2006.01)	C 1 OM 169/06
C 1 OM 117/00	(2006.01)	C 1 OM 117/00
C 1 OM 117/04	(2006.01)	C 1 OM 117/04
C 1 ON 10/04	(2006.01)	C 1 ON 10/04

請求項の数 15 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-525366 (P2017-525366)
(86) (22) 出願日	平成27年11月5日 (2015.11.5)
(65) 公表番号	特表2017-533986 (P2017-533986A)
(43) 公表日	平成29年11月16日 (2017.11.16)
(86) 國際出願番号	PCT/US2015/059153
(87) 國際公開番号	W02016/077134
(87) 國際公開日	平成28年5月19日 (2016.5.19)
審査請求日	平成30年10月29日 (2018.10.29)
(31) 優先権主張番号	62/078,622
(32) 優先日	平成26年11月12日 (2014.11.12)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73) 特許権者	591131338 ザルブリゾル コーポレイション THE LUBRIZOL CORPOR ATION アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウイクリフ 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】潤滑剤用途のための混合リン含有酸エステル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

潤滑粘度の油、および亜鉛塩以外の亜リン酸エステル組成物(A)、およびグリース増粘剤を含む潤滑剤組成物であって、前記亜リン酸エステル組成物(A)が、

- (a) モノマー亜リン酸またはそのエステルと
 - (b) 少なくとも2つのアルキレンジオールと
- の反応生成物を含み、

第1のアルキレンジオール(i)が1,4または1,5または1,6の関係で2つのヒドロキシ基を有し；

第2のアルキレンジオール(ii)がアルキル置換1,3-プロピレンジオールであり、そのアルキル置換基の1つまたは複数が、プロピレン単位の炭素原子の1つまたは複数上にあり、前記アルキル置換1,3-プロピレンジオール中の炭素原子の総数が約5～約12であり；

モノマー亜リン酸またはそのエステル(a)と前記アルキレンジオールの合計(b)の相対モル量が約0.9:1.1～約1.1:0.9の比であり；

前記第1のアルキレンジオール(i)と前記アルキル置換1,3-プロピレンジオール(ii)の相対モル量が約30:70～約65:35の比である、潤滑剤組成物。

【請求項 2】

前記亜リン酸エステル組成物の量が、前記潤滑剤組成物の約0.001～約10重量パーセントである、請求項1に記載の潤滑剤組成物。

10

20

【請求項 3】

モノマー亜リン酸エステルがジメチルホスファイトを含む、請求項1に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 4】

前記第1のアルキレンジオールが、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオールまたは1，6-ヘキサンジオールを含む、請求項1に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 5】

前記第2のアルキレンジオールが、2-エチル-2-ブチルプロパン-1，3-ジオール、2-エチルヘキサン-1，3-ジオール、2，2-ジブチルプロパン-1，3-ジオールまたは2-メチル-2-プロピルプロパン-1，3-ジオールを含む、請求項1に記載の潤滑剤組成物。10

【請求項 6】

前記亜リン酸エステル組成物が、3～約20個のリン原子を含む少なくとも1つのオリゴマー種、および単一のリン原子を含む少なくとも1つの環状モノマー種を含む、請求項1に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 7】

単一のリン原子、および前記第2のアルキレンジオールから誘導される3個の炭素原子の鎖を含む環状モノマー種を含む、請求項1に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 8】

前記環状モノマー種の前記オリゴマー種の量に対する相対量が、重量で約1：3～約1：1または約1：3～約1：0.8である、請求項6に記載の潤滑剤組成物。20

【請求項 9】

前記グリース増粘剤が、カルボン酸の金属塩またはその混合物である、請求項1に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 10】

前記カルボン酸が、モノヒドロキシカルボン酸、ジヒドロキシカルボン酸、ポリヒドロキシカルボン酸またはその混合物から選択される脂肪酸である、請求項9に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 11】

前記カルボン酸がヒドロキシ置換脂肪酸またはその混合物である、請求項9に記載の潤滑剤組成物。30

【請求項 12】

前記ヒドロキシ置換脂肪酸が12-ヒドロキシステアリン酸である、請求項11に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 13】

前記組成物が：

- (a) 0.001wt%～10wt%の前記亜リン酸エステル組成物；
- (b) 1wt%～20wt%のグリース増粘剤；
- (c) 0wt%～5wt%の極圧剤；
- (d) 0wt%～10wt%の他の性能添加剤；および
- (e) 残部の潤滑粘度の油

を含む潤滑化グリースである、請求項1に記載の潤滑剤組成物。

【請求項 14】

機械装置をグリースで潤滑化する方法であって、前記機械装置に請求項1に記載の潤滑剤組成物を供給することを含む方法。

【請求項 15】

油圧用流体系、循環油系、タービン系または工業用ギアボックスを潤滑化する方法であって、潤滑粘度の油、および亜鉛塩以外の亜リン酸エステル組成物(A)を含む潤滑剤をそれに供給することを含み、前記亜リン酸エステル組成物(A)が、

- (a) モノマー亜リン酸またはそのエステルと

10

30

40

50

(b) 少なくとも 2 つのアルキレンジオールと
の反応生成物
を含み、

第 1 のアルキレンジオール (i) が 1 , 4 または 1 , 5 または 1 , 6 の関係で 2 つの
ヒドロキシ基を有し；

第 2 のアルキレンジオール (i i) がアルキル置換 1 , 3 - プロピレンジオールであり、
そのアルキル置換基の 1 つまたは複数がプロピレン単位の炭素原子の 1 つまたは複数
上にあり、前記アルキル置換 1 , 3 - プロピレンジオール中の炭素原子の総数が約 5 ~ 約
12 であり；

モノマー亜リン酸またはそのエステル (a) と前記アルキレンジオールの合計 (b) の
相対モル量が約 0 . 9 : 1 . 1 ~ 約 1 . 1 : 0 . 9 の比であり； 10

前記第 1 のアルキレンジオール (i) と前記アルキル置換 1 , 3 - プロピレンジオール
(i i) の相対モル量が約 30 : 70 ~ 約 65 : 35 の比である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示技術は、オリゴマー材料またはポリマー材料であってよいホスファイト、ならび
にグリース、油圧用流体、タービン油、循環油、工業用ギアボックス潤滑剤および他の用
途を含む、潤滑剤配合物におけるそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

様々な種類のリン含有酸エステル (phosphorus ester) は、潤滑剤添加剤としてのそ
れらの使用について周知である。例えば、米国特許出願公開第 2013 / 0079264
号 (Tipton ら、2013 年 3 月 28 日) は、モノマーリン含有酸 (monomeric phosphorus acid) またはそのエステルとジオールの縮合生成物を含むポリマーリン含有酸エステ
ルであって、ジオールの 2 つのヒドロキシ基が 4 ~ 約 100 個の炭素原子の鎖によって分
離されているポリマーリン含有酸エステルを開示している。ヒドロキシ基を分離する 2 ま
たは 3 個の原子を有する適度に少量のジオール材料を用いることができるが、ただし、そ
れが、ポリマーの形成を実質的に妨げないことを条件とする。例は、1 , 6 - ヘキサンジ
オール、1 , 4 - ブタンジオール、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコール 30
と比較されている。ポリマーリン含有酸エステルは、少なくとも 3 つのリン含有モノマー
単位を含有する。

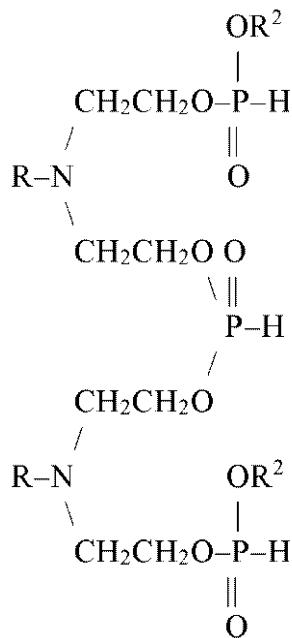
【0003】

米国特許第 6 , 730 , 640 号 (Sowerby ら、2004 年 5 月 4 日) は、連続式可変
トランスミッションを潤滑化する方法を開示している。その潤滑剤は、潤滑粘度の油 (oil
of lubricating viscosity) およびヒドロカルビルリン酸亜鉛であってよい油溶性
亜鉛塩を含む流体組成物である。ヒドロカルビルリン酸亜鉛は、リン含有酸 (phosphorus
acid) またはその無水物をアルコールと反応させ、続いて亜鉛塩基で中和することによ
つて調製することができる。アルコールは、一価アルコール、あるいは、多価アルコール
、例えばアルキレンポリオール、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール
およびテトラエチレングリコールを含むエチレングリコール；ジプロピレングリコール、
トリプロピレングリコールおよびテトラブロピレングリコールを含むプロピレングリコ
ール；グリセロールなどであってよい。他の摩擦調整剤およびリン含有酸化防止剤などの追
加の添加剤が存在していてもよい。 40

【0004】

米国特許第 4 , 557 , 845 号 (Horodysky ら、1985 年 12 月 10 日) は、2 -
ヒドロキシアルキルアルキルアミンまたは特定の高次オキシリ化メンバーと、ジヒドロカ
ルビルホスファイトの間の反応生成物が潤滑剤および液体燃料と混合される場合の内燃機
関用の摩擦低下剤および燃料低減添加剤としての、当該反応生成物を開示している。その
反応生成物の中には

【化1】



10

(式中、RはC₆～C₃₀ヒドロカルビル基である)
などの化合物がある。

20

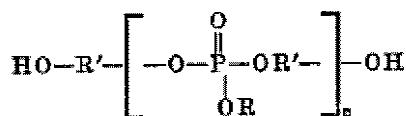
【0005】

米国特許第5,773,392号(Romanelliら、1998年6月30日)は、油不溶性リン含有酸(phosphorus-containing acid)とアルコールの油溶性錯体を開示している。ある特定の例では、亜リン酸を、オクチルチオエタノールおよびチオビスエタノールと反応させる。この錯体は有用な耐摩耗添加剤である。

【0006】

米国特許第3,228,998号(Fierceら、1966年1月11日)は、機能性流体として有用であり得る液体ポリリン酸エステルを開示している。このエステルの一般式は

【化2】



30

である。

【0007】

米国特許第3,328,360号(Rozanskiら、1967年6月27日)は、二反応性材料とP₄S₁₀の混合物を反応させることによるリン含有ポリマーを開示している。適切な二反応性材料には、例えば1,10-デカンジオールが含まれる。ホスホマー(phosphomer)の誘導体は一般に潤滑剤添加剤として有用である。

【0008】

米国特許第5,544,744号(Blochら、1995年8月22日)は、潤滑化油に使用するための耐摩耗および酸化防止用添加剤を開示している。その添加剤は、リン酸エステル化剤(phosphating agent)とチオアルコールの反応生成物である。アルコールは、A-OHまたはOH-B-OHで表すことができる。

【0009】

米国特許第4,549,976号(Horodyskyら、1985年10月29日)は、オキシハロゲン化リンビシナルジオール反応生成物を含有する潤滑剤および液体燃料組成物を開示している。例は、1,2-混合ペンタデカンジオール-オクタデカンジオールのリン酸エステルを示している。

【0010】

40

50

G B 1 1 4 6 3 7 9 (Melle-Bezons、1969年3月26日)は、酸化防止剤として、イソプロピリデン-ビス[4-(ノニルフェニル-デシル-ホスファイト)-シクロヘキシル]を使用するトランスミッショングリースを開示している。

【0011】

米国特許第4,298,481号(Clarke、1981年11月3日)は、耐荷重性成分を含有する高温グリース組成物を開示している。有用な耐荷重性添加剤には、構造【化3】



(式中、R₃およびR₅は、ポリアルキレングリコール、アルキリデンビスフェノール、水素化アルキリデンビスフェノール、または2個の末端水素が除かれている環ハロゲン化アルキリデンビスフェノールであり、nは1~18の範囲の整数である)のものを含むポリホスフェートが含まれる。

【0012】

米国特許第4,704,218号(Horodyskyら、1987年11月3日)は、潤滑油、グリースおよび燃料における効果的な摩擦減少性耐摩耗添加剤としての、その鎖中に少なくとも10個の炭素原子および1個または複数の硫黄原子を含有する長鎖ビシナルジオールと、各ヒドロカルビル基中に1~6個の炭素原子を含有するジヒドロカルビル水素ホスフェートとの反応生成物を開示している。

【0013】

米国特許第6,103,673号(Sumiejskiら、2000年8月15日)は、少なくとも0.1重量パーセントの少なくとも1つのリン化合物を含む連続可変式トランスミッションのための、摩擦調整剤を含有する組成物を開示している。そのリン化合物は、式(R¹X)(R²X)P(X)_nX_mR³(式中、R¹、R²およびR³は水素またはヒドロカルビル基である)のリン含有酸またはそのエステルであってよい。R¹およびR²基は、市販のアルコール(その例は一価アルコールである)から誘導されるヒドロカルビル基の混合物を含むことができる。

【0014】

工業用ギアボックスおよび油圧用流体系などの機械装置は、複数のしばしば相反する、潤滑化および動力伝達の要件を満たすための、高度に挑戦的な技術的問題点および解決策を提示している。

ジアルキル(例えば、ジブチル)ホスファイト(ジアルキル水素ホスファイトと称されることもある)などの低分子量ホスファイトは、様々な潤滑剤において使用された場合のそれらの公知の性能利益にもかかわらず、ある種の問題を示す可能性がある。例えば、それは、エラストマー系シール中に吸収され、シール材料の分解をもたらす恐れがある。それは、潤滑剤中の硫黄含有材料と相互作用して不快臭をもたらす可能性もある。本明細書で開示される技術の材料は、機械装置を潤滑化するために使用する場合、改善された耐摩耗性能、少ない堆積物形成または改善されたシール適合性の1つもしくは複数を提供することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】米国特許出願公開第2013/0079264号明細書

【特許文献2】米国特許第6,730,640号明細書

【特許文献3】米国特許第4,557,845号明細書

【特許文献4】米国特許第5,773,392号明細書

【特許文献5】米国特許第3,228,998号明細書

【特許文献6】米国特許第3,328,360号明細書

【特許文献7】米国特許第5,544,744号明細書

【特許文献8】米国特許第4,549,976号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 9】英國特許第 1 1 4 6 3 7 9 号明細書

【特許文献 10】米国特許第 4 , 2 9 8 , 4 8 1 号明細書

【特許文献 11】米国特許第 4 , 7 0 4 , 2 1 8 号明細書

【特許文献 12】米国特許第 6 , 1 0 3 , 6 7 3 号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0016】

発明の概要

本開示技術は、潤滑粘度の油および亜リン酸エステル組成物（例えば、亜鉛塩以外の）を含む潤滑剤組成物であって、この亜リン酸エステル組成物は、(A)(a)モノマー亜リン酸またはそのエステルと(b)少なくとも2つのアルキレンジオールとの反応生成物を含み、第1のアルキレンジオール(i)は、2つのヒドロキシ基を1,4または1,5または1,6の関係で有しており；第2のアルキレンジオール(ii)はアルキル置換1,3-プロピレンジオールであり、そのアルキル置換基の1つまたは複数はプロピレン単位の炭素原子の1つまたは複数上にあり、アルキル置換1,3-プロピレンジオール中の炭素原子の総数は5または6～12であり；モノマー亜リン酸またはそのエステル(a)とアルキレンジオールの合計(b)の相対モル量が0.9：1.1～1.1：0.9の比であり；第1のアルキレンジオール(i)とアルキル置換1,3-プロピレンジオール(ii)の相対モル量が30：70～65：35の比である潤滑剤組成物を提供する。

【0017】

一実施形態では、本発明は、潤滑粘度の油および0.001wt%～15wt%の本開示の亜リン酸エステルを含む潤滑剤組成物を提供する。

【0018】

一実施形態では、本発明は、潤滑剤、および耐摩耗剤、腐食防止剤（一般に銅または鉄腐食）の少なくとも1つにおける、0.001wt%～15wt%の本開示の亜リン酸エステルの使用を提供する。本明細書で開示される亜リン酸エステルはシールとも適合することができる。

【0019】

一実施形態では、本発明は、油圧用流体系を潤滑化する方法であって、油圧用流体系に本明細書で開示される潤滑剤を供給することを含む、方法を提供する。

【0020】

一実施形態では、本発明は、タービン系を潤滑化する方法であって、タービンに本明細書で開示される潤滑剤を供給することを含む、方法を提供する。一実施形態では、本発明は、循環油系を潤滑化する方法であって、循環油系に本明細書で開示される潤滑剤を供給することを含む、方法を提供する。一実施形態では、本発明は、グリースで機械装置を潤滑化する方法であって、機械装置に本明細書で開示されるグリース組成物を供給することを含む、方法を提供する。一実施形態では、本発明は、工業用ギアボックスを潤滑化する方法であって、工業用ギアボックスに本明細書で開示される潤滑剤組成物を供給することを含む、方法を提供する。

【0021】

一実施形態では、本発明は、油圧用流体系、タービン系、循環油系、工業用ギアボックスまたは潤滑化グリースにおける耐摩耗剤または摩擦調整剤としての本明細書で開示される亜リン酸エステルの使用を提供する。（油圧用流体系は、一般に、流体、一般に油性の流体が油圧力でその系の異なる部分にエネルギーを伝達する系またはデバイスである。タービン潤滑剤は、一般に、蒸気タービンまたはガスタービンなどのタービンのギアまたは他の可動部を潤滑化するために使用される。循環油は、一般に、デバイスを介して循環され循環油で潤滑化することができるデバイスへ熱を分配する、またはデバイスを通して熱を分配するために使用される。）

【0022】

本明細書で使用されるような、本開示の潤滑剤組成物中に存在する添加剤の量への参照

10

20

30

40

50

は、別段の指定のない限り、油フリーベース、すなわち活性物質の量で引用される。

【0023】

本明細書で使用されるような、「含む (including)」、「含有する (containing)」または「～を特徴とする (characterized by)」と同意語である「含む (comprising)」という移行語は、包括的またはオープンエンドであり、追加的な言及されていない要素または方法ステップを排除するものではない。しかし、本明細書での「含む (comprising)」の各言及において、この用語は、代替的な実施形態として、「～から本質的になる (consisting essentially of)」および「～からなる (consisting of)」という語句も包含するものであり、ここで、「～からなる」は、指定されていない任意の要素またはステップを排除し、「～から本質的になる」は、考慮下にある組成物または方法の基本的および新規な特徴に実質的に影響を及ぼさない、追加的な言及されていない要素またはステップの包含を許容することを意図する。10

【0024】

本明細書で使用されるような、「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、その通常の意味で使用され、これは当業者に周知である。具体的には、それは、分子の残りと直接結合している炭素原子を有し、主として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には：脂肪族、脂環式および芳香族置換基を含む炭化水素置換基；置換炭化水素置換基、すなわち、本発明の関連において、その置換基の主として炭化水素の性質を変えない非炭化水素基を含有する置換基；およびヘテロ置換基、すなわち、同様に主として炭化水素の特徴を有するが、環または鎖の中に炭素以外のものを含有する置換基が含まれる。「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」という用語のより詳細な定義は、国際公開WO 2008147704の段落 [0118] ~ [0119]、または出願公開US 2010-0197536の段落 [0137] ~ [0141]における同様の定義に記載されている。20

【発明を実施するための形態】

【0025】

発明の詳細な説明

種々の好ましい特長および実施形態を、非限定的な例示によって以下で説明する。

潤滑粘度の油

【0026】

本発明の潤滑剤組成物は潤滑粘度の油を含有する。そうした油には、天然油および合成油、水素化分解、水素化および水素仕上げにより誘導された油、未精製油、精製油、再精製油またはその混合物が含まれる。未精製油、精製油および再精製油のより詳細な説明は、国際公開WO 2008/147704の段落 [0054] ~ [0056] に提供されている（同様の開示は、米国特許出願第2010/197536号に提供されている。[0072] ~ [0073] を参照されたい）。天然および合成の潤滑化油のより詳細な説明は、それぞれWO 2008/147704の段落 [0058] ~ [0059] に記載されている（同様の開示は、米国特許出願第2010/197536号に提供されている。[0075] ~ [0076] を参照されたい）。合成油はフィッシャートロブッシュ反応によっても生産することができ、一般に、水素異性化されたフィッシャートロブッシュ炭化水素またはワックスであってよい。一実施形態では、油は、フィッシャートロブッシュのガス・ツー・リキッド合成手順で調製することができ、また、他のガス・ツー・リキッド油であってよい。40

【0027】

潤滑粘度の油は、「付属書E - 乗用車モーター油およびディーゼルエンジン油のためのAPI基油互換性ガイドライン (Appendix E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils)」の2008年4月版の節1.3副表題1.3.「ベースストックカテゴリー (Base Stock Categories)」に指定されているようにして定義することもできる。APIガイドラインは、米国特許第7,285,516号（第11欄、64行目～第12欄、10行目を参50

照されたい)にもまとめられている。一実施形態では、潤滑粘度の油は、A P I グループ I I 、グループ I I I 、グループ I V の油またはその混合物であってよい。

【0028】

存在する潤滑粘度の油の量は、一般に、100 wt %から、本発明の塩および他の性能添加剤の量の和を減じた残りである。

【0029】

潤滑剤組成物は、濃縮物および/または完全に配合された潤滑剤の形態であってよい。本発明の潤滑剤組成物(本明細書で開示される添加剤を含む)が、全体でまたは一部で最終潤滑剤を形成させるために追加の油と組み合わされてよい濃縮物の形態である場合、これらの添加剤と潤滑粘度の油および/または希釀油との比は、重量で1:99~99:1または重量で80:20~10:90の範囲を含む。10

リン含有化合物

【0030】

本明細書で説明される配合物は、亜リン酸エステル組成物も含有する。亜リン酸エステル組成物は、亜鉛塩以外のものであってよく、すなわち、それは、例えば、亜鉛塩の場合のように亜鉛を含有しない組成物であってよい。あるいは、一部の実施形態では、亜リン酸エステル組成物が亜鉛を含有するものであってよく、または、亜リン酸エステルに加えて、亜鉛含有組成物が存在していてよい。亜鉛含有組成物の例は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛である。しかし、ある特定の実施形態では、潤滑剤組成物は、亜鉛および/またはジアルキルジチオリン酸亜鉛を含まないか、または実質的に含まない可能性がある。(本明細書で使用されるような、「実質的に含まない」は、問題の材料の量が、測定可能な方法で、潤滑剤の関連性能に影響を及ぼす量より少ないと意味する。)20

【0031】

亜リン酸エステルは、反応生成物、例えばモノマー亜リン酸またはそのエステルと少なくとも2つのアルキレンジオールとの縮合生成物を含む。「モノマー(の)」亜リン酸またはそのエステルは、オリゴマー、ポリマーまたは他の縮合種を形成させるためにジオールと反応する可能性がある、一般に1個のリン原子を含有する亜リン酸またはそのエステルを意味する。モノマー亜リン酸またはそのエステルは亜リン酸自体(H₃PO₃)であってよいが、取り扱いを容易にするかまたは他の理由で、ジアルキルホスファイトなどのモノマー部分エステルを使用することができる。アルキル基(複数可)は、1~6または1~4個の炭素原子の比較的低分子量の基、例えばメチル、エチル、プロピルまたはブチルであってよく、したがって、アルキレンジオールとの反応によって生成するアルコールは容易に除去することができる。例示的な亜リン酸エステルはジメチルホスファイトであり;その他には、ジエチルホスファイト、ジプロピルホスファイトおよびジブチルホスファイトが含まれる。硫黄含有類似体(例えば、チオホスファイト)を使用することもできる。他のエステルには、トリアルキルホスファイトが含まれる。ジアルキルホスファイトおよびトリアルキルホスファイトの混合物も有用であり得る。これらの材料では、アルキル基は、それぞれが独立に、一般に上記のような1~6または1~4個の炭素原子を有する、同じかまたは異なったものであってよい。30

【0032】

リン含有酸またはそのエステルを、少なくとも2つのアルキレンジオールと反応または縮合させて、ポリマー(またはオリゴマー)リン含有酸エステルおよび任意選択のモノマー種を含むことができる、本開示技術の材料を形成させる。第1のアルキレンジオール(i)は1,4-または1,5-または1,6-アルキレンジオールである。すなわち、それぞれ、4、5または6個の炭素原子の鎖で分離されている、互いに1,4または1,5または1,6の関係の2つのヒドロキシ基が存在する。第1のヒドロキシ基は、文字通り1個の炭素原子上、すなわち、ジオールの炭素上にあってよく、または、より大きい数字で番号付けされる炭素原子上にあってよい。例えば、ジオールは、当業者には明らかであるように、2,5-もしくは2,6-もしくは2,7-ジオールであっても、3,6-もしくは3,7-もしくは3,8-ジオールであってもよい。アルキレンジオールは分枝4050

していても（例えば、アルキル置換されている）、分枝していなくてもよく、一実施形態では、分枝していない。分枝していない、すなわち、線状ジオール（*—*, *-ジオール*）には、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオールおよび1, 6 - ヘキサンジオールが含まれる。分枝状または置換ジオールには、1, 4 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3, 3 - ジメチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 5 - ヘキサンジオール、2, 5 - ヘキサンジオール、および2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサンジオールが含まれる。本開示技術の目的上、1つまたは複数の第二級ヒドロキシ基を有するジオール（2, 5 - ヘキサンジオールなど）は、炭素鎖自体が線状であったとしても、分枝状または置換ジオールと称し得る。
1, 4 - 、1, 5 - または1, 6 - 位でのヒドロキシ基の位置（すなわち、互いに関連する位置であるかまたは文字通りの位置であるか）は、環状構造（立体的に好ましくない可能性がある）の形成ではなく、むしろ、亜リン酸種とのオリゴマー化を促進する助けとなり得る。ある特定の実施形態では、第1のアルキレンジオールは1, 6 - ヘキサンジオールであってよい。

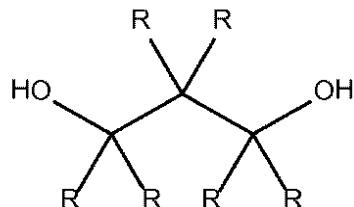
【0033】

第1のアルキレンジヒドロキシ化合物（ジオール）は、所望の場合、追加のヒドロキシ基、すなわち、一分子当たり2つ超のヒドロキシ基を有してよく、または、正確に2つ存在していてよい。一実施形態では、一分子当たり正確に2つのヒドロキシ基が存在する。2つ超のヒドロキシ基が存在する場合、ヒドロキシ基のいずれかを分離する4個未満の原子が存在する場合、重合反応を妨害する恐れがあるような過度の環化が確実に存在しないように注意をするべきである。また、望ましくないゲル形成をもたらす可能性がある、生成物中の過度の分枝または架橋が回避されるようにも注意をするべきである。そうした問題は、反応条件の注意深い制御、例えば、試薬の比の制御、およびそれらの添加の順番、適切に希薄な条件下で反応を実施すること、および低い酸性条件下での反応によって回避することができる。これらの条件を、慣行的な実験だけで、当業者は決定することができる。

【0034】

亜リン酸またはそのエステルは、第2のアルキレンジオール（*i i*）とも反応する。この第2のアルキレンジオールは、アルキル置換1, 3 - プロピレンジオールであり、そのアルキル置換基の1つまたは複数はプロピレン単位の炭素原子のうちの1つまたは複数の炭素原子上にあり、アルキル置換1, 3 - プロピレンジオール中の炭素原子の総数は5 ~ 12もしくは6 ~ 12もしくは7 ~ 11もしくは8 ~ 18、または、特定の実施形態では、9である。すなわち、アルキル置換1, 3 - プロピレンジオールは一般式

【化4】



（式中、種々のR基は、同じであっても異なっていてもよく、水素またはアルキル基であってよく、ただし、少なくとも1つのRはアルキル基であり、R基（複数）中の炭素原子の総数は2 ~ 9または3 ~ 9であり、その結果、ジオール中の全炭素原子はそれぞれ5 ~ 12または6 ~ 12となり、全炭素の他の範囲についても同様である）で表すことができる。上記、1, 4 - 、1, 5 - または1, 6 - ジオールとの類推により、ここでの1, 3 - ジオールへの言及は、ここで、2つのヒドロキシ基が互いに1, 3の関係にある、すなわち、3個の炭素原子の鎖で分離されていることを意味する。したがって、1, 3 - ジオールは、2, 4 - または3, 5 - ジオールと称することもできる。1, 3 - ジオールが1つまたは複数の第二級ヒドロキシ基を有する場合、こうした分子は、置換ジオールとみな

10

20

30

40

50

される。一実施形態では、アルキル置換基の数は2であり、分子中の炭素原子の総数は9である。適切な置換基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、およびブチルを(それらの可能な種々の異性体で)含むことができる。

【0035】

第2のアルキレンジオールの例は、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパン-1,3-ジオール、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、2,2-ジブチルプロパン-1,3-ジオール、2,2-ジイソブチルプロパン-1,3-ジオール、2-メチル-2-プロピルプロパン-1,3-ジオール、2-ブロピル-ブロパン-1,3-ジオール、2-ブチルプロパン-1,3-ジオール、2-ペンチルプロパン-1,3-ジオール、2-メチル-2-ブロピルプロパン-1,3-ジオール、2,2-ジエチルプロパン-1,3-ジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、2,4,-ジメチル-2,4-ペンタジオールおよび2,4-ヘキサンジオールを含むことができる。上記命名法の一部は、明確にするために、その分子のブロパン-1,3-ジオール構造を強調していることに留意すべきである。例えば、2-ペンチルプロパン-1,3-ジオールは、2-ヒドロキシメチルヘプタン-1-オールとも称することができるが、後者の命名法は、ジオールの1,3の特質をそれほど明確には示していない。

【0036】

第1のアルキレンジオール(i)と第2のアルキレンジオール(ii)の相対モル量は、30:70~65:35、あるいは、35:65~60:40または40:60~50:50または40:60~45:55の比であってよい。その比が約30:70より低い場合、得られる生成物は本開示技術の利益を十分には示さない可能性があり、その比が約65:35より高い場合、潤滑剤配合物中の他の成分との適合性は低下する可能性がある。

【0037】

モノマー亜リン酸またはそのエステル(a)とアルキレンジオール(b)の全モル量との相対モル量は、0.9:1.1~1.1:0.9、または0.95:1.05~1.05:0.95、または0.98:1.02~1.02:0.98、または約1:1の比であってよい。おおよそ等モル比での反応は、オリゴマーの生成またはポリマー生成を促す傾向がある。正確に1:1の比は、理論的には、極めて長鎖の形成をもたらし、結果として、非常に高い分子量をもたらす可能性がある。しかし、実際には、これは、一般に達成されない。その理由は、競争反応および反応の不完全さが、より低い重合度の材料をもたらすことになり、材料の特定の部分が環状モノマーの形態であるからである。

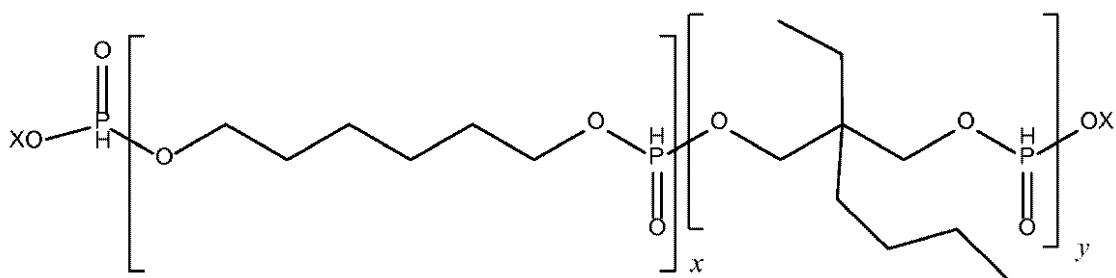
【0038】

反応生成物は、一般に、いくつかのオリゴマーまたはポリマー種ならびに環状モノマー種を含む個々の種の混合物を含む。1,3-ジオールは、オリゴマー化への関与かまたは環状エステル形成が可能であるので、環状モノマー種は、1個のリン原子、および1,3-ジオール(ii)から主に誘導される1個のアルキレン基を含むことができる。オリゴマーまたはポリマー種は、一般に、ジオール(i)および(ii)から誘導されたアルキレン基によって一つに連結されている、3~20個のリン原子または5~10個のリン原子を含むことができ、リンと共に環化して環状モノマー種を生成することが相対的に容易に可能でない、1,4-、1,5-、または1,6-ジオールの組み込みに対して、相対的好ましさを示すことができる。

【0039】

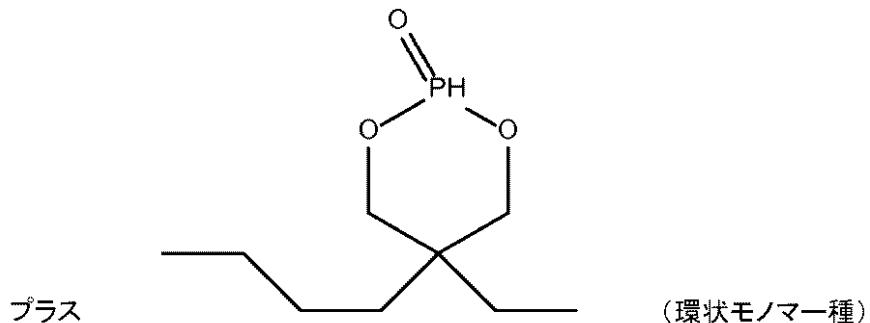
本開示技術の生成物は、

【化5】



(オリゴマー種)

10



(環状モノマー種)

(式中、 x および y は、オリゴマー中に組み込まれた2つのジオールの相対量を表す) 20
で示される構造で表すことができる種の混合物であってよい。種々のジオール反応物の利用可能性によってまたはそれに依存して影響を受けるため、 x および y の角括弧で表される構造は、多かれ少なかれ、ランダムに分布している可能性があるので、示されている構造は、そのポリマーが必然的にブロックポリマーであることを表そうとするものではない。各 X は独立に末端基であり、これは、例えばアルキル基(メチルなど)もしくは水素、または O H 基が末端となり得るジオール誘導部分であってよい。上記スキームでは、例示目的に過ぎないが、ジエン(*i*)は1,6-ヘキサンジオールとなるように選択され、ジエン(*i i*)は2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールとなるように選択される。対応する構造および混合物は、異なるジオール(*i*)および(*i i*)を用いて形成させる。

30

【0040】

反応混合物中のオリゴマー種と環状モノマー種の相対量は、ある程度、選択される具体的なジオール、および反応条件に依存する。上記の構造におけるように、1,6-ヘキサンジオールおよび2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールから調製された反応生成物について、オリゴマー生成物の量は、おおよそ、以下の表に示すとおりであってよく、

【表1】

mol%1,6-ジオール	30	40	50	60	65
wt.%オリゴマー	52	58	62	70	71

40

環状モノマーの量は、100%からオリゴマーのパーセンテージを減じたものであってよい。用いられる具体的なジオールに関係なく、上記重量百分率のオリゴマーおよび環状モノマーを有する混合物が有用に調製され得る可能性もある。ある特定の実施形態では、その生成物の55~60パーセントはオリゴマー形態であり、45~40パーセントは環状モノマー形態である。一部の実施形態では、環状モノマー種のオリゴマー種の量に対する相対量は重量で1:3~1:1または1:3~1:0.8である。

【0041】

リン含有酸またはそのエステルとジオールの間の縮合反応は、試薬を混合し、その反応が実質的に完了するまで加熱することによって遂行することができる。一般に、第1およ

50

び第2のアルキレンジオールを亜リン酸化合物と、同時にまたはほぼ同時に、すなわち、一般に、アルキレンジオールのうちの1つとの反応が完了する前に、混合することができる。少量の塩基性材料（例えば、ナトリウムメトキシドなど）が存在してもよい。亜リン酸のメチルエステルを試薬として使用する場合、反応の実質的な完了は、反応混合物からのメタノールの放出および蒸留の停止に対応し得る。適切な温度には、100～140、例えは110～130または115～120の範囲の温度が含まれる。約140を超える反応温度を用いる場合、競争反応が起こる可能性があるので、所望生成物が有用な収率でまたは有用な純度で形成されない可能性がある。反応時間は、温度、適用される圧力（もしあれば）、攪拌および他の変数に応じて、一般に最大で12時間であってよい。一部の例では、2～8時間または4～6時間の反応時間が適切であり得る。

10

【0042】

所望の場合、他のモノマーを反応混合物に含めることができる。特に、ジカルボン酸などのポリカルボン酸を含めることは、有益とみなされることがある。例えは、比較的少量の酒石酸またはクエン酸を含めると、有用な特性を有する生成物を提供することができる。ポリ酸または二酸の量は、一つの生成物オリゴマー分子当たり、少なくとも1またはおよそ1のポリカルボン酸またはジカルボン酸のモノマー単位を取り込むのに適切な量であってよい。反応混合物に実際にチャージされるポリ酸または二酸の量は、この量より多くてよい。理論に拘泥しようとするわけではないが、少量の酒石酸が存在する場合、それを、おそらく、アルキレンジオールのOH基とのエステル結合によって縮合しているポリマーの末端単位として取り込むことができると考えられる。そうした材料は、耐摩耗保護および腐食抑制ならびにシール性能の関連で良好な性能を示すことができる。適切なポリ酸（またはそれらのエステルもしくは無水物）には、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、フタル酸、テレフタル酸、マロン酸（例えは、エステル）、コハク酸、リンゴ酸、アジピン酸、シュウ酸、セバシン酸、ドデカン二酸、グルタル酸およびグルタミン酸が含まれる。含めることができる別の種類のモノマーは、反応性ヒドロキシ基、またはそうした材料の反応等価体、例えは無水物、エステルもしくはラクトンを含有するモノカルボン酸である。例には、グリオキシル酸、カプロラクトン、バレロラクトンおよびヒドロキシステアリン酸が含まれる。

20

他の性能添加剤

【0043】

30

潤滑剤組成物は、任意選択で他の性能添加剤（本明細書で以下に説明されるような）の存在下で、本明細書で開示される亜リン酸エステルを潤滑粘度の油に添加することによって調製することができる。

【0044】

本開示技術の潤滑剤組成物は他の添加剤をさらに含むことができる。一実施形態では、本発明は、分散剤、耐摩耗剤、分散性粘度調整剤、摩擦調整剤、粘度調整剤、酸化防止剤、過塩基性清浄剤、抑泡剤、抗乳化剤、流動点降下剤またはその混合物の少なくとも1つをさらに含む潤滑剤組成物を提供する。一実施形態では、本開示技術は、ポリイソブチレンスクシンイミド分散剤、耐摩耗剤、分散性粘度調整剤、摩擦調整剤、粘度調整剤（一般に、エチレン-プロピレンコポリマーなどのオレフィンコポリマー）、酸化防止剤（フェノール系酸化防止剤およびアミン系酸化防止剤を含む）、過塩基性清浄剤（過塩基性スルホネート、フェネートおよびサリチレートを含む）またはその混合物の少なくとも1つをさらに含む潤滑剤組成物を提供する。

40

工業的用途

【0045】

その量および具体的な潤滑剤組成物は、工業的用途に応じて変わる可能性がある。例えは、亜リン酸エステルは、潤滑化グリース、工業用ギアもしくはギアボックス油、ターピン油、油圧用流体または循環油において耐摩耗性能を提供するのに有用であり得る。

潤滑化グリース

【0046】

50

一実施形態では、潤滑剤はグリースである。グリースは、潤滑粘度の油、グリース増粘剤（thickener）および添加剤パッケージ、0.001 wt % ~ 1.5 wt %、または0.01 wt % ~ 5 wt %、または0.002 ~ 2 wt %の上記亜リン酸エステルを含む組成物を有することができる。

【0047】

グリース増ちょう剤（thickening agent）または増粘剤（thickener）は、グリース配合の技術分野で公知の1つまたは複数のカルボン酸の金属塩を含むことができる。しばしば、その金属は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムまたはその混合物である。適切な金属の例には、リチウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、チタン、アルミニウムおよびその混合物が含まれる。金属は、リチウム、カルシウム、アルミニウムまたはその混合物（一般にリチウム）を含む。10

【0048】

増粘剤において使用されるカルボン酸は、しばしば脂肪酸であり、モノヒドロキシカルボン酸、ジヒドロキシカルボン酸、ポリヒドロキシカルボン酸またはその混合物を含むことができる。カルボン酸は、4 ~ 30、8 ~ 27、19 ~ 24または10 ~ 20個の炭素原子を有することができ、その誘導体、例えばエステル、半エステル、塩、無水物またはその混合物を含むことができる。特に有用なヒドロキシ置換脂肪酸は、1つまたは複数のヒドロキシ基がしばしばアルキル基上の10、11、12、13または14位に位置しているヒドロキシステアリン酸である。適切な例は、10 - ヒドロキシステアリン酸、11 - ヒドロキシステアリン酸、12 - ヒドロキシステアリン酸、13 - ヒドロキシステアリン酸、14 - ヒドロキシステアリン酸およびその混合物を含むことができる。20 一実施形態では、ヒドロキシ置換脂肪酸は12 - ヒドロキシステアリン酸である。他の適切な脂肪酸の例には、カプリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸およびその混合物が含まれる。

【0049】

一実施形態では、カルボン酸増粘剤は、ジカルボン酸、ポリカルボン酸またはその混合物で補充される。適切な例には、ヘキサン二酸（アジピン酸）、イソ - オクタン二酸、オクタン二酸、ノナン二酸（アゼライン酸）、デカン二酸（セバシン酸）、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン酸およびその混合物が含まれる。ジカルボン酸およびポリカルボン酸はモノカルボン酸より高価である傾向があり、結果として、混合物を使用する大部分の工業的プロセスは、一般に、可能な値または上限値もしくは下限値として、1 : 5、1 : 4、1 : 3または1 : 2を含む1 : 10 ~ 1 : 2の範囲のジカルボン酸および / またはポリカルボン酸とモノカルボン酸とのモル比を使用する。使用される酸の実際の比は、実際の用途のためのグリースの所望特性に依存する。一実施形態では、ジカルボン酸増粘剤はノナン二酸（アゼライン酸）であり、別の実施形態ではデカン二酸（セバシン酸）またはその混合物である。30

【0050】

グリース増粘剤は、単純な（simple）金属せっけんグリース増粘剤、混合アルカリせっけん、複合せっけん、非せっけんグリース増粘剤、そうした酸官能化油の金属塩、ポリ尿素およびジ尿素グリース増粘剤、スルホン酸カルシウムグリース増粘剤またはその混合物を含むことができる。40

【0051】

グリース増粘剤は、他の公知のポリマー増ちょう剤、例えばポリテトラフルオロエチレン（一般にPTFEとして公知である）、スチレン - ブタジエンゴム、スチレン - イソブレンポリマー、オレフィンポリマー、例えばポリエチレンもしくはポリプロピレン、またはオレフィンコポリマー、例えばエチレン - プロピレンまたはその混合物を含むことも、また、それらと一緒に使用することもできる。

【0052】

一実施形態では、増粘剤は、他の公知の増ちょう剤、例えば粘土、有機粘土、ベントナイト、モンモリロナイト、ヒュームドシリカおよび酸改質シリカ、カルサイトとしての炭
50

酸カルシウムを含む無機粉末、カーボンブラック、顔料、銅フタロシアニンまたはその混合物を含むことも、また、それらと一緒に使用することもできる。

【0053】

グリースは、スルホネートグリースであってもよい。スルホネートグリースは、米国特許第5,308,514号により詳細に開示されている。カルシウムスルホネートグリースは、中性スルホン酸カルシウムを過塩基化し、それによって水酸化カルシウムが炭酸塩化されて非晶質炭酸カルシウムを生成させ、続いて、カルサイトもしくはバテライトまたはその混合物（しかし一般にカルサイト）に転換させることによって調製され得る。

【0054】

グリース増粘剤は、ポリ尿素またはジ尿素などの尿素誘導体であってよい。¹⁰ ポリ尿素グリースは、トリ尿素、テトラ尿素もしくはより高次の同族体またはその混合物を含むことができる。尿素誘導体は、尿素 - ウレタン化合物、およびウレタン化合物、ジ尿素化合物、トリ尿素化合物、テトラ尿素化合物、ポリ尿素化合物、尿素 - ウレタン化合物、ジウレタン化合物およびその混合物を含むことができる。尿素誘導体は、例えば、ジ尿素化合物、例えば尿素 - ウレタン化合物、ジウレタン化合物またはその混合物であってよい。この種の尿素化合物のより詳細な説明は、米国特許第5,512,188号の第2欄、24行目～第23欄、36行目に開示されている。

【0055】

一実施形態では、グリース増粘剤は、ポリ尿素またはジ尿素であってよい。グリース増粘剤は、リチウムせっけんまたはリチウム錯体増粘剤であってよい。²⁰

【0056】

グリース組成物中に存在するグリース増粘剤の量は、グリース組成物の1wt%～50wt%、または1wt%～30wt%の範囲のものを含む。

【0057】

グリース組成物は上記したような潤滑粘度の油を含む。グリース組成物は、任意選択で、他の性能添加剤（本明細書で以下に説明されるような）の存在下、亜リン酸エステルを潤滑粘度の油、グリース増粘剤に添加することによって調製することができる。他の性能添加剤は、グリース組成物の0wt%～10wt%、または0.01wt%～5wt%、または0.1～3wt%で存在することができる。

【0058】

³⁰ グリース組成物は任意選択で他の性能添加剤を含む。他の性能添加剤は、金属不活性化剤、粘度調整剤、清浄剤、摩擦調整剤、耐摩耗剤、腐食防止剤、分散剤、分散性粘度調整剤、極圧剤、酸化防止剤およびその混合物の少なくとも1つを含むことができる。これらの他の性能添加剤のそれぞれを本明細書で説明する。

【0059】

一実施形態では、グリース組成物は、任意選択で、少なくとも1つの他の性能添加剤をさらに含む。他の性能添加剤化合物は、金属不活性化剤、清浄剤、分散剤、耐摩耗剤、酸化防止剤、腐食防止剤（一般にさび止め剤）またはその混合物を含むことができる。一般に、完全に配合されたグリース組成物は、これらの性能添加剤の1つまたは複数を含有する。グリース組成物は、腐食防止剤または酸化防止剤を含有することができる。⁴⁰

【0060】

酸化防止剤には、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、ジチオカルバメート、1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン、ヒドロキシリチオエーテルまたはその混合物が含まれる。一実施形態では、グリース組成物には、酸化防止剤またはその混合物が含まれる。酸化防止剤は、グリース組成物の0wt%～15wt%、または0.1wt%～10wt%、または0.5wt%～5wt%、または0.5wt%～3wt%、または0.3wt%～1.5wt%で存在することができる。

【0061】

ジアリールアミンアルキル化ジアリールアミン酸化防止剤は、フェニル- -ナフチルアミン（PANA）、アルキル化ジフェニルアミンまたはアルキル化フェニルナフチルア⁵⁰

ミン (alkylated phenylnaphthylamine) またはその混合物であってよい。アルキル化ジフェニルアミンは、ジノニル化ジフェニルアミン、ノニルジフェニルアミン、オクチルジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、またはジデシル化ジフェニルアミンを含むことができる。アルキル化ジアリールアミンは、オクチルフェニルナフチルアミン、ジオクチルフェニルナフチルアミン、ノニルフェニルナフチルアミン、ジノニルフェニルナフチルアミン、デシルフェニルナフチルアミンまたはジデシルフェニルナフチルアミンを含むことができる。

【0062】

ヒンダードフェノール酸化防止剤は、しばしば、立体障害基として第二級ブチルおよび / または第三級ブチル基を含む。フェノール基は、ヒドロカルビル基 (一般に線状または分枝状アルキル) 、および / または第 2 の芳香族基と連結する架橋基でさらに置換されていてよい。架橋原子は炭素または硫黄であってよい。適切なヒンダードフェノール酸化防止剤の例には、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 - プロピル - 2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール、または 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含まれる。一実施形態では、ヒンダードフェノール酸化防止剤はエステルであってよく、それは、例えば、Ciba からの Iriganox (商標) L - 135 を含むことができる。適切なエステル含有ヒンダードフェノール酸化防止剤化学のより詳細な説明は、米国特許第 6, 559, 105 号に見出される。

10

【0063】

ジチオカルバメート酸化防止剤は、金属を含有する、例えばモリブデンジチオカルバメートまたは亜鉛ジチオカルバメートであってよいか、または、それは、金属を含有しないようなジチオカルバメートを指す「無灰分」であってよい。

【0064】

1, 2 - ジヒドロ - 2, 2, 4 - トリメチルキノリン酸化防止剤は、ただ 1 つの分子として存在していても、また、最大で 5 個の繰り返し単位でオリゴマー化されていてよく、これは、多くの供給業者から入手できる「樹脂 D (Resin D)」として市場で公知である。

【0065】

30

一実施形態では、グリース組成物は、粘度調整剤をさらに含む。粘度調整剤は当該分野で公知であり、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、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、水素化スチレン - イソプレンポリマー、水素化エンポリマー、ポリアルキルスチレン、ポリオレフィン、無水マレイン酸 - オレフィンコポリマーのエステル (国際出願 WO 2010 / 014655 に記載されているものなど) 、無水マレイン酸 - スチレンコポリマーのエステルまたはその混合物を含むことができる。

【0066】

いくつかのポリマーは、それらが分散特性を示すので、分散性粘度調整剤 (しばしば DVM と称される) と記載することもできる。この種のポリマーには、無水マレイン酸およびアミンとの反応によって官能化されている、オレフィン、例えばエチレンプロピレンコポリマーが含まれる。使用できる別の種類のポリマーは、アミンで官能化されたポリメタクリレートである (このタイプは、メタクリレート重合において窒素含有コモノマーを取り込むことによって作製することもできる)。分散性粘度調整剤のより詳細な説明は、国際公開 WO 2006 / 015130 、または米国特許第 4, 863, 623 号、同第 6, 107, 257 号、同第 6, 107, 258 号および同第 6, 117, 825 号に開示されている。

40

【0067】

粘度調整剤は、グリース組成物の 0 wt % ~ 15 wt % 、または 0 wt % ~ 10 wt % 、または 0. 05 wt % ~ 5 wt % 、または 0. 2 wt % ~ 2 wt % で存在することがで

50

きる。

【0068】

グリース組成物は、分散剤またはその混合物をさらに含むことができる。分散剤は、スクシンイミド分散剤、マンニッヒ分散剤、スクシンアミド分散剤、ポリオレフィンコハク酸エステル、アミドまたはエステル-アミドまたはその混合物であってよい。一実施形態では、分散剤は、単一の分散剤として存在することができる。一実施形態では、分散剤は、少なくとも1つがスクシンイミド分散剤であってよい、2つまたは3つの異なる分散剤の混合物として存在することができる。

【0069】

分散剤は、N-置換長鎖アルケニルスクシンイミドであってよい。N-置換長鎖アルケニルスクシンイミドの例は、ポリイソブチレンスクシンイミドである。一般に、ポリイソブチレン無水コハク酸が誘導されるポリイソブチレンは、350～5000、または550～3000、または750～2500の数平均分子量を有する。スクシンイミド分散剤およびそれらの調製は、例えば、米国特許第3,172,892号、同第3,219,666号、同第3,316,177号、同第3,340,281号、同第3,351,552号、同第3,381,022号、同第3,433,744号、同第3,444,170号、同第3,467,668号、同第3,501,405号、同第3,542,680号、同第3,576,743号、同第3,632,511号、同第4,234,435号、米国再発行特許発明第26,433号および米国特許第6,165,235号、同第7,238,650号ならびに欧州特許出願第0355895A号に開示されている。

10

【0070】

分散剤は、種々の剤のいずれかとの反応による慣用的な方法によって後処理することもできる。これらの中には、ホウ素化合物（ホウ酸など）、尿素、チオ尿素、ジメルカプトチアジアゾール、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、例えばテレフタル酸、炭化水素置換無水コハク酸、無水マレイン酸、ニトリル、エポキシドおよびリン化合物がある。一実施形態では、後処理分散剤はホウ素化されている（borated）。一実施形態では、後処理分散剤は、ジメルカプトチアジアゾールと反応される。一実施形態では、後処理分散剤は、リン酸または亜リン酸と反応される。

【0071】

一実施形態では、本発明は、過塩基性または中性であってよい金属含有清浄剤をさらに含むグリース組成物を提供する。金属含有清浄剤はカルシウム清浄剤またはマグネシウム清浄剤であってよい。

30

【0072】

金属含有清浄剤は、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その混合物またはそのホウ素化等価体から選択することができる。清浄剤は、ホウ酸などのホウ素化剤、例えばホウ素化過塩基性カルシウムスルホネート清浄剤もしくはホウ素化過塩基性マグネシウムスルホネート清浄剤、またはその混合物でホウ素化されていてよい。金属含有清浄剤は、30～500mg KOH/g当量（ASTM D4739によるTBN）の範囲の全塩基価を有する過塩基性清浄剤であつてもよい。

40

【0073】

清浄剤は、グリース組成物の0wt%～6wt%、もしくは0.01wt%～4wt%、もしくは0.05wt%～2wt%、もしくは0.1wt%～2wt%、または、グリース組成物の0wt%～2wt%、もしくは0.05wt%～1.5wt%、もしくは0.1wt%～1wt%で存在することができる。

【0074】

一実施形態では、本明細書で開示されるグリースは、上記した本開示技術のホスファイト以外の少なくとも1つの追加の摩擦調整剤を含有することができる。追加の摩擦調整剤は、グリース組成物の0wt%～6wt%、または0.01wt%～4wt%、または0.05wt%～2wt%、または0.1wt%～2wt%で存在することができる。

50

【0075】

摩擦調整剤の関連において、本明細書で使用されるような「脂肪アルキル」または「脂肪」という用語は、10～22個の炭素原子を有する炭素鎖、一般に直鎖状炭素鎖を意味する。あるいは、脂肪アルキルは、一般に位に分枝を有するモノ分枝状アルキル基であつてよい。モノ分枝状アルキル基の例には、2-エチルヘキシル、2-プロピルヘプチルまたは2-オクチルドデシルが含まれる。

【0076】

適切な摩擦調整剤の例には、アミン、脂肪エステルまたは脂肪エポキシドの長鎖脂肪酸誘導体；脂肪イミダゾリン、例えば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；アルキルリン酸のアミン塩；脂肪ホスホネート；脂肪ホスファイト；ホウ素化リン脂質、ホウ素化脂肪エポキシド；グリセロールエステル；ホウ素化グリセロールエステル；脂肪アミン；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；第三級ヒドロキシ脂肪アミンを含むヒドロキシル脂肪アミンおよびポリヒドロキシ脂肪アミン；ヒドロキシアルキルアミド；脂肪酸の金属塩；アルキルサリチレートの金属塩；脂肪オキサゾリン；脂肪エトキシ化アルコール；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；または脂肪カルボン酸と、グアニジン、アミノグアニジン、尿素もしくはチオ尿素による反応生成物、およびその塩が含まれる。

10

【0077】

摩擦調整剤は、硫化脂肪化合物およびオレフィン、硫化モリブデンジアルキルジチオホスフェート、硫化モリブデンジチオカルバメート、または他の油溶性モリブデン錯体、例えばMolyvan（登録商標）855（R.T.Vanderbilt, Incから市販されている）またはSakuralube（登録商標）S-700もしくはSakuralube（登録商標）S-710（ADEKA, Incから市販されている）などの材料も包含することができる。油溶性モリブデン錯体は摩擦を低下させるのを支援するが、シール適合性を損なう可能性がある。

20

【0078】

一実施形態では、摩擦調整剤は油溶性モリブデン錯体であつてよい。油溶性モリブデン錯体は、硫化モリブデンジチオカルバメート、硫化モリブデンジチオホスフェート、モリブデンブルーオキシド錯体もしくは他の油溶性モリブデン錯体またはその混合物を含むことができる。油溶性モリブデン錯体は、モリブデンオキシドとモリブデンヒドロキシドの混合物、いわゆる「ブルー」オキシドであつてよい。モリブデンブルーオキシドは、5～6の間の平均酸化状態でモリブデンを有しており、 $\text{MoO}_2(\text{OH}) \sim \text{MoO}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ の混合物である。油溶性のものの例は、Luvodor（登録商標）MBまたはLuvadon（登録商標）MBO（Lehmann and Voss GmbHから市販されている）の商標名で公知のモリブデンブルーオキシド錯体であり、油溶性モリブデン錯体は、グリース組成物の0wt%～5wt%、または0.1wt%～5wt%、または1～3wt%で存在してよい。

30

【0079】

一実施形態では、摩擦調整剤は、長鎖脂肪酸エステルであつてよい。別の実施形態では、長鎖脂肪酸エステルはモノエステルであつてよく、別の実施形態では、長鎖脂肪酸エステルは、トリグリセリド、例えばヒマワリ油もしくはダイズ油またはポリオールと脂肪族カルボン酸のモノエステルであつてよい。

40

【0080】

グリース組成物は、任意選択で、少なくとも1つの耐摩耗剤（上記で詳細に開示したホスファイト以外の）をさらに含む。適切な耐摩耗剤の例には、チタン化合物、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ホスフェート（ジアルキルジチオリン酸亜鉛など）、ホスファイト（ジブチルまたはジオレイルホスファイトなど）、ホスホネート、チオカルバメート含有化合物、例えばチオカルバメートエステル、チオカルバメートアミド、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、ビス（S-アルキルジチオカルバミル）ジスルフィドおよび油溶性リンアミン塩（phos

50

phorus amine salt) が含まれる。一実施形態では、グリース組成物は、金属ジヒドロカルビルジチオホスフェート(ジアルキルジチオリン酸亜鉛など)をさらに含むことができる。任意選択の耐摩耗剤は、グリース組成物の0wt%~5wt%、または0.1wt%~5wt%、または1~3wt%で存在してよい。

【0081】

グリース組成物は、任意選択で、硫黄および/またはリンを含有する化合物であってよい極圧剤も含有する。極圧剤の例には、ポリスルフィド、硫化オレフィン、チアジアゾールまたはその混合物が含まれる。

【0082】

チアジアゾールの例には、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、またはそのオリゴマー、ヒドロカルビル-置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、ヒドロカルビルチオ-置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、またはそのオリゴマーが含まれる。ヒドロカルビル-置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールのオリゴマーは、一般に、2つまたはそれ超の前記チアジアゾール単位のオリゴマーを形成させるために、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール単位間に硫黄-硫黄結合を形成させることによって形成する。適切なチアジアゾール化合物の例には、ジメルカプトチアジアゾール、2,5-ジメルカプト-[1,3,4]-チアジアゾール、3,5-ジメルカプト-[1,2,4]-チアジアゾール、3,4-ジメルカプト-[1,2,5]-チアジアゾール、または4-5-ジメルカプト-[1,2,3]-チアジアゾールの少なくとも1つが含まれる。2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールまたはヒドロカルビル置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールまたはヒドロカルビルチオ置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールなどの一般に容易に入手できる材料が、通常使用される。異なる実施形態では、ヒドロカルビル置換基上の炭素原子の数は、1~30、2~25、4~20、6~16、または8~10を含む。2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールは、2,5-ジオクチルジチオ-1,3,4-チアジアゾールまたは2,5-ジノニルジチオ-1,3,4-チアジアゾールであってよい。

【0083】

一実施形態では、ポリスルフィド分子の少なくとも50wt%はトリ-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、ポリスルフィド分子の少なくとも55wt%、または少なくとも60wt%は、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。

【0084】

ポリスルフィドは、油、脂肪酸もしくはエステル、オレフィンまたはポリオレフィンからの硫化有機ポリスルフィドを含むことができる。

【0085】

硫化され得る油には、天然油または合成油、例えば鉱油、ラード油、脂肪族アルコールおよび脂肪酸または脂肪族カルボン酸から誘導されたカルボン酸エステル(例えば、ミリスチルオレエートおよびオレイルオレエート)ならびに合成不飽和エステルまたはグリセリドならびに合成マッコウクジラ油が含まれる。

【0086】

脂肪酸には、8~30、または12~24個の炭素原子を含有するものが含まれる。脂肪酸の例には、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびトール油が含まれる。混合不飽和脂肪酸エステルなどから調製される硫化脂肪酸エステルは、トール油、亜麻仁油、ダイズ油、菜種油および魚油を含む獸脂および植物油から得られる。

【0087】

ポリスルフィドには、広範囲のアルケンから誘導されるオレフィンが含まれる。アルケンは一般に1つまたは複数の二重結合を有する。一実施形態では、オレフィンは3~30個の炭素原子を含有する。他の実施形態では、オレフィンは3~16、または3~9個の炭素原子を含有する。一実施形態では、硫化オレフィンには、プロピレン、イソブチレン

10

20

30

40

50

、ペンテンまたはその混合物から誘導されるオレフィンが含まれる。一実施形態では、ポリスルフィドは、上記で説明したようなオレフィンを公知の技術で重合して誘導されるポリオレフィンを含む。一実施形態では、ポリスルフィドには、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、硫化ジシクロペニタジエン、硫化テルペンおよび硫化ディールスアルダー付加物が含まれる。

【0088】

極圧剤は、グリース組成物の0wt%～5wt%、0.01wt%～4wt%、0.01wt%～3.5wt%、0.05wt%～3wt%および0.1wt%～1.5wt%、または0.2wt%～1wt%で存在することができる。

【0089】

粒子または微粉碎された形態の固体添加剤も、グリース中、0%～20重量%のレベルで使用することができる。これらには、グラファイト、モリブデンジスルフィド、酸化亜鉛、窒化ホウ素、またはポリテトラフルオロエチレンが含まれる。固体添加剤の混合物も使用することができる。

【0090】

グリース組成物は、ベンゾトリアゾール、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、2-アルキルジチオベンゾチアゾール、2-(N,N-ジアルキルジチオカルバモイル)ベンゾチアゾール、2,5-ビス(アルキルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(N,N-ジアルキルジチオカルバモイル)-1,3,4-チアジアゾール、2-アルキルジチオ-5-メルカプトチアジアゾールの1つもしくは複数の誘導体またはその混合物を含み得る金属不活性化剤を含有することもできる。金属不活性化剤は、腐食防止剤と記載することもできる。

【0091】

ベンゾトリアゾール化合物は、以下の環位置1-または2-または4-または5-または6-または7-ベンゾトリアゾールの1つまたは複数でヒドロカルビル置換を含むことができる。ヒドロカルビル基は、1～30個の炭素、一実施形態では、1～15個の炭素、一実施形態では、1～7個の炭素を含むことができる。金属不活性化剤は、5-メチルベンゾトリアゾールを含むことができる。

【0092】

別の任意選択の成分は、最大で5wt%、または0.0002～2wt%、もしくは0.001～1wt%の範囲の濃度でグリース組成物中に存在し得る金属不活性化剤である。

【0093】

さび止め剤は、1つまたは複数の金属スルホネート、例えばカルシウムスルホネートまたはマグネシウムスルホネート、カルボン酸のアミン塩、例えばオクチルアミンオクタノエート、ドデセニルコハク酸またはその無水物および脂肪酸、例えばオレイン酸とポリアミン、例えばポリアルキレンポリアミン、例えばトリエチレンテトラミンとの縮合生成物、あるいは、アルケニル基が8～24個の炭素原子を含むアルケニルコハク酸とポリグリコールなどのアルコールとの半エステルを含むことができる。

【0094】

さび止め剤は、グリース組成物中に、最大で4wt%の範囲、一実施形態では、0.02wt%～2wt%の範囲、一実施形態では、0.05wt%～1wt%の範囲の濃度で存在することができる。

【0095】

グリース組成物は：
0.001wt%～10wt%の本明細書で説明されるような亜リン酸エステル；
1wt%～20wt%のグリース増粘剤；
0wt%～5wt%の極圧剤；
0wt%～10wt%の他の性能添加剤；および
残部の潤滑粘度の油

10

20

30

40

50

を含むことができる。

グリース組成物は、

0.002wt%～5.0wt%の本明細書で説明されるような亜リン酸エステル；

1wt%～20wt%のグリース増粘剤；

0.2wt%～1wt%の極圧剤；

0.1wt%～10wt%の他の性能添加剤；および

残部の潤滑粘度の油

を含むことができる。

【0096】

グリース組成物は、以下であってもよい。

【表2】

グリース添加剤パッケージ組成物*		
添加剤	実施形態(wt %)	
	多機能性	高温-長寿命
本発明の亜リン酸エステル	20～30	0.1～5.0
酸化防止剤	10～20	25.0～60.0
分散剤	0.50～5.0	-----
金属不活性化剤	1.0～8.0	-----
耐摩耗剤	-----	5.0～15.0
極圧剤	45.0～65.0	0.1～10.0
さび止め剤	1.0～5.0	30.0～40.0
希釈油	100%までの残部	100%までの残部

*グリース添加剤パッケージは2wt%～5wt%のグリース組成物で処理される。

【0097】

グリース組成物での改善された性能を実証するために、組成物を、ASTM D417
2-94(2010)：潤滑化流体の摩耗防止の特徴についての標準試験法(四球法)(
Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating
Fluid (Four-Ball Method))、ASTM D4170-10：潤滑化グリースによる
フレッシング摩耗保護についての標準試験法(Standard Test Method for Fretting
Wear Protection by Lubricating Greases)、ASTM D5969-11e：希薄合成海水環境の存在下での潤滑化グリースの腐食防止特性についての標準試験法(Stan
dard Test Method for Corrosion-Preventive Properties of Lubricating Gre
ases in Presence of Dilute Synthetic Sea Water Environments)およびAST
M D6138-13：動的湿潤条件下での潤滑化グリースの腐食防止特性の決定につ
いての標準試験法(Emcor試験)(Standard Test Method for Determination of
Corrosion-Preventive Properties of Lubricating Greases Under Dynamic We
t Conditions (Emcor Test))に関して、対照標準物質に対して評価するこ
と。

【0098】

油圧用流体、ターピン油または循環油

【0099】

一実施形態では、潤滑剤組成物は、0.001wt%～5wt%、または0.002wt%～3wt%、または0.005～1wt%の上記亜リン酸エステルを含有する。

【0100】

潤滑剤組成物は、1つまたは複数の追加の添加剤を含有することもできる。一部の実施

10

20

30

40

50

形態では、その追加の添加剤は、酸化防止剤、耐摩耗剤、腐食防止剤、さび止め剤、抑泡剤、分散剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、摩擦調整剤、清浄剤、乳化剤、極圧剤、流動点降下剤、粘度調整剤またはその任意の組合せを含むことができる。

【0101】

したがって、潤滑剤は、酸化防止剤またはその混合物を含むことができる。酸化防止剤は、潤滑剤の0wt%~4.0wt%、または0.02wt%~3.0wt%、または0.03wt%~1.5wt%で存在することができる。

【0102】

ジアリールアミンまたはアルキル化ジアリールアミンは、フェニル- - -ナフチルアミン(PANA)、アルキル化ジフェニルアミンまたはアルキル化フェニルナフチルアミン、またはその混合物であつてよい。アルキル化ジフェニルアミンは、ジノニル化ジフェニルアミン、ノニルジフェニルアミン、オクチルジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、ジデシル化ジフェニルアミン、デシルジフェニルアミン、ベンジルジフェニルアミンおよびその混合物を含むことができる。一実施形態では、ジフェニルアミンは、ノニルジフェニルアミン、ジノニルジフェニルアミン、オクチルジフェニルアミン、ジオクチルジフェニルアミンまたはその混合物を含むことができる。一実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンは、ノニルジフェニルアミンまたはジノニルジフェニルアミンを含むことができる。アルキル化ジアリールアミンは、オクチルフェニルナフチルアミン、ジオクチルフェニルナフチルアミン、ノニルフェニルナフチルアミン、ジノニルフェニルナフチルアミン、デシルフェニルナフチルアミンまたはジデシルフェニルナフチルアミンを含むことができる。一実施形態では、そのジフェニルアミンは、ベンゼンおよびt-ブチル置換基でアルキル化されている。

【0103】

ヒンダードフェノール酸化防止剤は、しばしば、立体障害基として第二級ブチルおよび/または第三級ブチル基を含有する。フェノール基は、ヒドロカルビル基(一般に線状または分枝状アルキル)および/または第2の芳香族基と連結する架橋基でさらに置換されていてよい。適切なヒンダードフェノール酸化防止剤の例には、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-プロピル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノールまたは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含まれる。一実施形態では、ヒンダードフェノール酸化防止剤は、エステルであつてよく、例えばCibaからのIrganox(商標)L-135を含むことができる。適切なエステル含有ヒンダードフェノール酸化防止剤化学のより詳細な説明は、米国特許第6,559,105号に見出される。

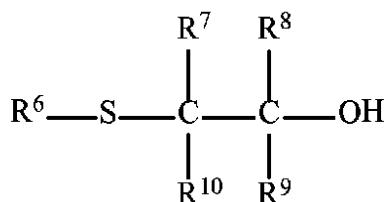
【0104】

酸化防止剤として使用し得るモリブデンジチオカルバメートの例には、R.T.Vanderbilt Co., Ltd.からのMolyvan 822(登録商標)、Molyvan(登録商標)A、Molyvan(登録商標)855、およびAdeka Sakura-Lube(商標)S-100、S-165、S-600および525などの商標名のもとで販売されている市販の材料またはその混合物が含まれる。酸化防止剤または耐摩耗剤として使用し得るジチオカルバメートの例は、R.T.Vanderbilt Co., Ltd.からのVanlube(登録商標)7723である。

【0105】

酸化防止剤は式：

【化6】



(式中、R⁶は、8～20個の炭素原子を有する飽和または不飽和の分枝状または線状アルキル基であってよく；R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、独立に、水素、または1～3個の炭素原子を含有するアルキルである)

で表される置換ヒドロカルビルモノスルフィドを含むことができる。一部の実施形態では、置換ヒドロカルビルモノスルフィドには、n-ドデシル-2-ヒドロキシエチルスルフィド、1-(tert-ドデシルチオ)-2-プロパノールまたはその組合せが含まれる。一部の実施形態では、置換ヒドロカルビルモノスルフィドは1-(tert-ドデシルチオ)-2-プロパノールである。

【0106】

潤滑剤組成物は分散剤またはその混合物を含むことができる。適切な分散剤には：(i)ポリエーテルアミン；(ii)ホウ素化スクシンイミド分散剤；(iii)非ホウ素化スクシンイミド分散剤；(iv)ジアルキルアミン、アルデヒドおよびヒドロカルビル置換フェノールのマンニッヒ反応生成物；またはその任意の組合せが含まれる。一部の実施形態では、分散剤は、全組成物の0wt%～1.5wt%、または0.01wt%～1wt%、または0.05～0.5wt%で存在することができる。

【0107】

組成物に含めることができる分散剤には、油溶性ポリマー炭化水素主鎖を有し、分散させようとする粒子と会合することができる官能基を有するものが含まれる。ポリマー炭化水素主鎖は、750～1500ダルトンの範囲の重量平均分子量を有すことができる。例示的な官能基には、しばしば架橋基を介してポリマー主鎖と結合されるアミン、アルコール、アミドおよびエステル極性部分が含まれる。分散剤の例には、米国特許第3,697,574号および同第3,736,357号に記載されているマンニッヒ分散剤；米国特許第4,234,435号および同第4,636,322号に記載されている無灰スクシンイミド分散剤；米国特許第3,219,666号、同第3,565,804号および同第5,633,326号に記載されているアミン分散剤；米国特許第5,936,041号、同第5,643,859号および同第5,627,259号に記載されているコッホ(Koch)分散剤、および米国特許第5,851,965号、同第5,853,434号および同第5,792,729号に記載されているポリアルキレンスクシンイミド分散剤が含まれる。

【0108】

抑泡剤としても公知の消泡剤は当該分野で公知であり、それらには、有機シリコーンおよび非ケイ素型抑泡剤が含まれる。有機シリコーンの例には、ジメチルシリコーンおよびポリシロキサンが含まれる。非ケイ素型抑泡剤の例には、エチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートのコポリマー、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよび酢酸ビニルのコポリマー、ポリエーテル、ポリアクリレートおよびその混合物が含まれる。一部の実施形態では、消泡剤はポリアクリレートである。消泡剤は、組成物中に、0.001wt%～0.012wt%、または0.004wt%、またはさらには0.001wt%～0.003wt%存在することができる。

【0109】

抗乳化剤は当該分野で公知であり、それらには、エチレンオキシドもしくは置換エチレンオキシドと逐次的に反応された、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ポリオキシアルキレンアルコール、アルキルアミン、アミノアルコール、ジアミンまたはポリアミン

10

20

30

40

50

の誘導体、またはその混合物が含まれる。抗乳化剤の例には、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、(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)ポリマーおよびその混合物が含まれる。一部の実施形態では、抗乳化剤はポリエーテルである。抗乳化剤は、組成物中に、0.002wt%~0.012wt%存在してよい。

【0110】

流動点降下剤は当該分野で公知であり、それらには、無水マレイン酸-スチレンコポリマーのエステル、ポリメタクリレート；ポリアクリレート；ポリアクリルアミド；ハロバラフィンワックスと芳香族化合物の縮合生成物；ビニルカルボキシレートポリマー；およびジアルキルフマレートのターポリマー、脂肪酸のビニルエステル、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、アルキルフェノールホルムアルデヒド縮合樹脂、アルキルビニルエーテルおよびその混合物が含まれる。

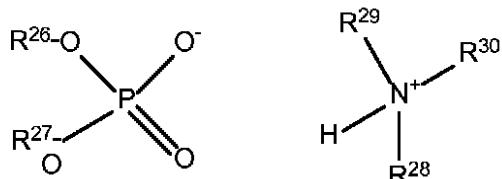
【0111】

潤滑剤組成物は、さび止め剤を含むこともできる。適切なさび止め剤には、アルキルリン酸のヒドロカルビルアミン塩、ジアルキルジチオリン酸のヒドロカルビルアミン塩、ヒドロカルビルアリールスルホン酸のヒドロカルビルアミン塩、脂肪カルボン酸またはそのエステル、窒素含有カルボン酸のエステル、スルホン酸アンモニウム、イミダゾリン、アルコールもしくはエーテルと反応されたアルキル化コハク酸誘導体またはその任意の組合せ；またはその混合物が含まれる。

【0112】

アルキルリン酸の適切なヒドロカルビルアミン塩は以下の式：

【化7】



(式中、R²⁻⁶およびR²⁻⁷は、独立に、水素、アルキル鎖またはヒドロカルビルであり、一般に、R²⁻⁶およびR²⁻⁷の少なくとも1つはヒドロカルビルである。R²⁻⁶およびR²⁻⁷は、4~30、または8~25、または10~20、または13~19個の炭素原子を含有する。R²⁻⁸、R²⁻⁹およびR³⁻⁰は、独立に、水素、1~30、または4~24、または6~20、または10~16個の炭素原子を有するアルキル分枝状または線状アルキル鎖である。R²⁻⁸、R²⁻⁹およびR³⁻⁰は、独立に、水素、アルキル分枝状または線状アルキル鎖であるか、または、R²⁻⁸、R²⁻⁹およびR³⁻⁰の少なくとも1つもしくは2つは水素である)

で表され得る。

【0113】

R²⁻⁸、R²⁻⁹およびR³⁻⁰に適したアルキル基の例には、ブチル、secブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、n-ヘキシル、secヘキシル、n-オクチル、2-エチル、ヘキシル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、オクタデセニル、ノナデシル、エイコシルまたはその混合物が含まれる。

【0114】

一実施形態では、アルキルリン酸のヒドロカルビルアミン塩は、C₁₋₄~C₁₋₈アルキル化リン酸と、C₁₋₁~C₁₋₄第三級アルキル第一級アミンの混合物であるPrime men e 81R (Rohm & Haasにより生産および販売されている)との反応生成物である。

【0115】

10

20

30

40

50

ジアルキルジチオリン酸のヒドロカルビルアミン塩は、さび止め剤、例えばジアルキルジチオリン酸のヒドロカルビルアミン塩を含むことができる。これらは、ヘプチルジチオリン酸またはオクチルジチオリン酸またはノニルジチオリン酸と、エチレンジアミン、モルホリンもしくはPrimene 81Rまたはその混合物との反応生成物であってよい。

【0116】

ヒドロカルビルアリールスルホン酸のヒドロカルビルアミン塩は、ジノニルナフタレンスルホン酸のエチレンジアミン塩を含むことができる。

【0117】

適切な脂肪カルボン酸またはそのエステルの例には、グリセロールモノオレエートおよびオレイン酸が含まれる。窒素含有カルボン酸の適切なエステルの例には、オレイルサルコシンが含まれる。

【0118】

さび止め剤は、潤滑化油組成物の0.02wt%～0.2wt%、0.03wt%～0.15wt%、0.04wt%～0.12wt%、または0.05wt%～0.1wt%の範囲で存在してよい。さび止め剤は単独で使用してもその混合物で使用してもよい。

【0119】

潤滑剤は、金属不活性化剤またはその混合物を含有することができる。金属不活性化剤は、ベンゾトリアゾール（一般に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、オクチルアミンオクタノエート、ドデセニルコハク酸もしくはその無水物および/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から選択することができる。金属不活性化剤は、腐食防止剤と記載することもできる。

【0120】

金属不活性化剤は、潤滑化油組成物の0.001wt%～0.1wt%、0.01wt%～0.04wt%または0.015wt%～0.03wt%の範囲で存在することができる。金属不活性化剤は、組成物中に、0.002wt%または0.004wt%～0.02wt%存在してもよい。金属不活性化剤は、単独かまたはその混合物で使用することができる。

【0121】

一実施形態では、本発明は、金属含有清浄剤をさらに含む潤滑剤組成物を提供する。金属含有清浄剤はカルシウム清浄剤またはマグネシウム清浄剤であってよい。金属含有清浄剤は、30～500mg KOH/g当量の範囲の全塩基価を有する過塩基性清浄剤であってよい。

【0122】

金属含有清浄剤は、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その混合物またはそのホウ素化等価体から選択することができる。金属含有清浄剤は、非硫黄含有フェネート、硫黄含有フェネート、スルホネートおよびその混合物から選択することができる。清浄剤は、ホウ酸などのホウ素化剤でホウ素化されていてよく、例えばホウ素化過塩基性カルシウムスルホネート清浄剤もしくはホウ素化過塩基性マグネシウムスルホネート清浄剤、またはその混合物である。清浄剤は、油圧用流体組成物の0wt%～5wt%、または0.001wt%～1.5wt%、または0.005wt%～1wt%、または0.01wt%～0.5wt%で存在することができる。

【0123】

極圧剤は、硫黄および/またはリンを含有する化合物であってよい。極圧剤の例には、ポリスルフィド、硫化オレフィン、チアジアゾールまたはその混合物が含まれる。

【0124】

チアジアゾールの例には、2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾールまたは

10

20

30

40

50

そのオリゴマー、ヒドロカルビル置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、ヒドロカルビルチオ置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールまたはそのオリゴマーが含まれる。ヒドロカルビル置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールのオリゴマーは、一般に、2つまたはそれ超の前記チアジアゾール単位のオリゴマーを形成させるために、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール単位間に硫黄-硫黄結合を形成させることによって形成する。適切なチアジアゾール化合物の例には、ジメルカプトチアジアゾール、2,5-ジメルカプト-[1,3,4]-チアジアゾール、3,5-ジメルカプト-[1,2,4]-チアジアゾール、3,4-ジメルカプト-[1,2,5]-チアジアゾール、または4-5-ジメルカプト-[1,2,3]-チアジアゾールの少なくとも1つが含まれる。2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールまたはヒドロカルビル置換2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールなど的一般に容易に入手できる材料が、通常使用される。異なる実施形態では、ヒドロカルビル置換基上の炭素原子の数は、1~30、2~25、4~20、6~16または8~10を含む。2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールは、2,5-ジオクチルジチオ-1,3,4-チアジアゾール、または2,5-ジノニルジチオ-1,3,4-チアジアゾールであってよい。

【0125】

ポリスルフィドは、油、脂肪酸もしくはエステル、オレフィン、またはポリオレフィンからの硫化有機ポリスルフィドを含むことができる。

【0126】

硫化され得る油には、天然油または合成油、例えば鉛油、ラード油、脂肪族アルコールおよび脂肪酸または脂肪族カルボン酸から誘導されるカルボン酸エステル（例えば、ミリスチルオレエートおよびオレイルオレエート）ならびに合成不飽和エステルまたはグリセリドが含まれる。

【0127】

脂肪酸には、8~30または12~24個の炭素原子を含有するものが含まれる。脂肪酸の例には、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびトール油が含まれる。混合不飽和脂肪酸エステルなどから調製される硫化脂肪酸エステルは、トール油、亜麻仁油、ダイズ油、菜種油および魚油を含む獸脂および植物油から得られる。

【0128】

ポリスルフィドには、広範囲のアルケンから誘導されるオレフィンが含まれる。アルケンは一般に1つまたは複数の二重結合を有する。一実施形態では、そのオレフィンは3~30個の炭素原子を含有する。他の実施形態では、オレフィンは3~16または3~9個の炭素原子を含有する。一実施形態では、硫化オレフィンには、プロピレン、イソブチレン、ペンテンまたはその混合物から誘導されるオレフィンが含まれる。一実施形態では、ポリスルフィドは、上記で説明したようなオレフィンを公知の技術で重合することによって得られるポリオレフィンを含む。一実施形態では、ポリスルフィドには、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、硫化ジシクロペントジエン、硫化テルペン、および硫化ディールスアルダー付加物が含まれる。

【0129】

極圧剤は、油圧用流体組成物の0wt%~3wt%、0.005wt%~2wt%、0.01wt%~1.0wt%で存在することができる。

【0130】

潤滑剤は、粘度調整剤またはその混合物をさらに含むことができる。本発明で使用するのに適した粘度調整剤（しばしば粘度指数向上剤と称される）には、ステレン-ブタジエンゴム、オレフィンコポリマー、水素化ステレン-イソブレンポリマー、水素化ラジカルイソブレンポリマー、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリアルキルスチレン、水素化アルケニルアリール共役ジエンコポリマー、無水マレイン酸-ステレンコポリマーのエス

10

20

30

40

50

テルまたはその混合物を含むポリマー材料が含まれる。一部の実施形態では、粘度調整剤は、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、オレフィンコポリマーまたはその混合物である。粘度調整剤は、潤滑剤の0wt%～10wt%、0.5wt%～8wt%、1wt%～6wt%で存在することができる。

【0131】

一実施形態では、本明細書で開示される潤滑剤は、本明細書で開示される亜リン酸エステル以外の少なくとも1つの追加の摩擦調整剤を含有することができる。その追加の摩擦調整剤は、油圧用流体組成物の0wt%～3wt%、または0.02wt%～2wt%、または0.05wt%～1wt%で存在することができる。

【0132】

摩擦調整剤の関連において、本明細書で使用されるような「脂肪アルキル」または「脂肪」という用語は、10～22個の炭素原子を有する炭素鎖、一般に線状炭素鎖を意味する。あるいは、脂肪アルキルは、一般に位に分枝を有する、モノ分枝状アルキル基であってよい。モノ分枝状アルキル基の例には、2-エチルヘキシル、2-プロピルヘプチルまたは2-オクチルドデシルが含まれる。

【0133】

適切な摩擦調整剤の例には、アミン、脂肪エステルまたは脂肪エポキシドの長鎖脂肪酸誘導体；脂肪イミダゾリン、例えばカルボン酸とポリアルキレン-ポリアミンの縮合生成物；アルキルリン酸のアミン塩；脂肪ホスホネート；脂肪ホスファイト；ホウ素化リン脂質、ホウ素化脂肪エポキシド；グリセロールエステル；ホウ素化グリセロールエステル；脂肪アミン；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；第三級ヒドロキシ脂肪アミンを含むヒドロキシルおよびポリヒドロキシ脂肪アミン；ヒドロキシアルキルアミド；脂肪酸の金属塩；アルキルサリチレートの金属塩；脂肪オキサゾリン；脂肪エトキシ化アルコール；カルボン酸とポリアルキレンポリアミンの縮合生成物；または脂肪カルボン酸と、グアニジン、アミノグアニジン、尿素もしくはチオ尿素による反応生成物、およびその塩が含まれる。

【0134】

一実施形態では、潤滑剤組成物は、追加の耐摩耗剤をさらに含む。一般に、追加の耐摩耗剤は、リン耐摩耗剤(本発明の塩以外のもの)またはその混合物であってよい。追加の耐摩耗剤は、潤滑剤の0wt%～5wt%、0.001wt%～2wt%、0.1wt%～1.0wt%で存在することができる。

【0135】

リン耐摩耗剤は、リンアミン塩またはその混合物を含むことができる。リンアミン塩には、リン含有酸エステルのアミン塩またはその混合物が含まれる。リン含有酸エステルのアミン塩には、リン酸エステルおよびそのアミン塩；ジアルキルジチオリン酸エステルおよびそのアミン塩；ホスファイト；およびリン含有カルボン酸エステル、エーテル、およびアミドのアミン塩；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ヒドロキシ置換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リン酸化ヒドロキシ置換ジエステルまたはリン酸化ヒドロキシ置換トリエステルおよびそのアミン塩；ならびにその混合物が含まれる。リン含有酸エステルのアミン塩は単独で使用しても、または組み合わせて使用してもよい。

【0136】

一実施形態では、油溶性リンアミン塩には、部分アミン塩・部分金属塩化合物またはその混合物が含まれる。一実施形態では、リン化合物は、さらに、その分子中に硫黄原子を含む。

【0137】

耐摩耗剤の例は、非イオン性リン化合物(一般に+3または+5の酸化状態でリン原子を有する化合物)を含むことができる。一実施形態では、リン化合物のアミン塩は、無灰分、すなわち金属フリーであってよい(他の成分と混合される前に)。

【0138】

10

20

30

40

50

アミン塩として使用するのに適し得るアミンには、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンおよびその混合物が含まれる。アミンには、少なくとも1つのヒドロカルビル基を有するもの、またはある特定の実施形態では、2つまたは3つのヒドロカルビル基を有するものが含まれる。ヒドロカルビル基は、2~30個の炭素原子、または他の実施形態では、8~26、または10~20、または13~19個の炭素原子を含有することができる。

【0139】

第一級アミンには、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、オクチルアミンおよびドデシルアミン、ならびにn-オクチルアミン、n-デシルアミン、n-ドデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-オクタデシルアミンおよびオレイルアミン(oleyamine)などの脂肪アミンが含まれる。他の有用な脂肪アミンには、市販の脂肪アミン、例えば「Armeen(登録商標)」アミン(Akzo Chemicals, Chicago, Illinoisから入手できる製品)、例えばArmeen C、Armeen O、Armeen OL、Armeen T、Armeen HT、Armeen SおよびArmeen SD(ここで文字表示は、脂肪基、例えばココ、オレイル、タローまたはステアリル基に関係する)が含まれる。

【0140】

適切な第二級アミンの例には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、メチルエチルアミン、エチルブチルアミンおよびエチルアミルアミンが含まれる。第二級アミンは、ビペリジン、ビペラジンおよびモルホリンなどの環状アミンであってよい。

【0141】

アミンは、第三級脂肪族第一級アミンであってもよい。この場合の脂肪族基は、2~30、または6~26、または8~24個の炭素原子を含有するアルキル基であってよい。第三級アルキルアミンには、モノアミン、例えばtert-ブチルアミン、tert-ヘキシルアミン、1-メチル-1-アミノ-シクロヘキサン、tert-オクチルアミン、tert-デシルアミン、tert-ドデシルアミン、tert-テトラデシルアミン、tert-ヘキサデシルアミン、tert-オクタデシルアミン、tert-テトラコサニルアミンおよびtert-オクタコサニルアミンが含まれる。

【0142】

一実施形態では、リン含有酸アミン塩には、C11~C14第三級アルキル第一級基を有するアミンまたはその混合物が含まれる。一実施形態では、リン含有酸アミン塩には、C14~C18第三級アルキル第一級アミンを有するアミンまたはその混合物が含まれる。一実施形態では、リン含有酸アミン塩には、C18~C22第三級アルキル第一級アミンを有するアミンまたはその混合物が含まれる。アミンの混合物も使用することができる。一実施形態では、アミンの有用な混合物は、「Primene(登録商標)81R」および「Primene(登録商標)JMT」である。Primene(登録商標)81RおよびPrimene(登録商標)JMT(どちらもRohm & Haasにより生産および販売されている)は、それぞれC11~C14第三級アルキル第一級アミンの混合物およびC18~C22第三級アルキル第一級アミンの混合物である。

【0143】

一実施形態では、リン化合物の油溶性アミン塩には：アミンと、(i)リン酸のヒドロキシ置換ジエステルかまたは(ii)リン酸のリン酸化ヒドロキシ置換ジエステルもしくはリン酸化ヒドロキシ置換トリエステルとの反応を含むプロセスによって得られ得る／得ることができ得るリン含有化合物の硫黄フリーのアミン塩が含まれる。この種の化合物のより詳細な説明は、米国特許第8,361,941号に開示されている。

【0144】

一実施形態では、アルキルリン酸エステルのヒドロカルビルアミン塩は、C14~C18アルキル化リン酸と、C11~C14第三級アルキル第一級アミンの混合物であるPr

10

20

30

40

50

i m e n e 8 1 R (商標) (R o h m & H a a s により生産および販売されている)との反応生成物である。

【0145】

ジアルキルジチオリン酸エステルのヒドロカルビルアミン塩の例には、イソプロピルジチオリン酸、メチル・アミルジチオリン酸(4-メチル-2-ペンチルジチオリン酸またはその混合物)、2-エチルヘキシリジチオリン酸、ヘプチルジチオリン酸、オクチルジチオリン酸またはノニルジチオリン酸とエチレンジアミン、モルホリンまたはP r i m e n e 8 1 R (商標)およびその混合物との反応生成物(複数可)が含まれる。

【0146】

一実施形態では、ジチオリン酸を、エポキシドまたはグリコールと反応させることができる。反応生成物を、リン含有酸、無水物または低級エステルとさらに反応させる。エポキシドには、脂肪族エポキシドまたはスチレンオキシドが含まれる。有用なエポキシドの例には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテンオキシド、オクテンオキシド、ドデセンオキシドおよびスチレンオキシドが含まれる。一実施形態では、エポキシドはプロピレンオキシドであってよい。グリコールは、1~12、または2~6、または2~3個の炭素原子を有する脂肪族グリコールであってよい。ジチオリン酸、グリコール、エポキシド、無機リン試薬、およびそれらを反応させる方法は、米国特許第3,197,405号および同第3,544,465号に記載されている。次いで得られた酸を、アミンで塩にすることができる。適切なジチオリン酸の例は、五酸化リン(約64グラム)を、58で514グラムのヒドロキシプロピルO,O-ジ(4-メチル-2-ペンチル)ホスホロジチオエート(25でジ(4-メチル-2-ペンチル)-ホスホロジチオ酸を1.3モルのプロピレンオキシドと反応させて調製される)に、45分間にわたって添加することによって調製される。この混合物を75で2.5時間加熱し、珪藻土と混合し、70で濾過してもよい。濾液は、11.8重量%リン、15.2重量%硫黄、および87の酸価(プロモフェノールブルー)を含む。

【0147】

一実施形態では、耐摩耗添加剤はジアルキルジチオリン酸亜鉛を含むことができ、他の実施形態では、本発明の組成物は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を実質的に含まないか、またはさらにはそれを完全に含まない。

【0148】

一実施形態では、本発明は、米国特許第4,758,362号の第2欄、35行目~第6欄、11行目に規定されているジチオカルバメート耐摩耗剤を含む組成物を提供する。存在する場合、ジチオカルバメート耐摩耗剤は、全組成物中に、0.25wt%、0.3wt%、0.4wt%、またはさらには0.5wt%から、最大で0.75wt%、0.7wt%、0.6wt%、またはさらには0.55wt%存在することができる。

【0149】

したがって、油圧用潤滑剤は:

0.01wt%~3wt%の本明細書で開示される亜リン酸エステル、
0.0001wt%~0.15wt%の、2,5-ビス(t e r t - ドデシルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール、トリルトリアゾールまたはその混合物から選択される腐食防止剤、

潤滑粘度の油、

0.02wt%~3wt%の、アミン系酸化防止剤もしくはフェノール系酸化防止剤またはその混合物から選択される酸化防止剤、

0.005wt%~1.5wt%のホウ素化スクシンイミドまたは非ホウ素化スクシンイミド、

0.001wt%~1.5wt%の中性のやや過塩基性のカルシウムナフタレンスルホネート(一般に中性またはやや過塩基性のカルシウムジノニルナフタレンスルホネート)、および

0.001wt%~2wt%、または0.01wt%~1wt%の、ジアルキルジチオリ

10

20

30

40

50

ン酸亜鉛、ジアルキルリン酸亜鉛、リン含有酸もしくはそのエステルのアミン塩またはその混合物から選択される耐摩耗剤（本発明の亜リン酸エステル以外のもの）を含むことができる。

【0150】

油圧用流体は以下の表で規定される配合物を含むこともできる。

【表3】

油圧用流体組成物			
添加剤	実施形態(wt %)		
	A	B	C
本発明の亜リン酸エステル	0.001～5.0	0.005～3.0	0.01～1.0
酸化防止剤	0～4.0	0.02～3.0	0.03～1.5
分散剤	0～2.0	0.005～1.5	0.01～1.0
清浄剤	0～5.0	0.001～1.5	0.005～1.0
耐摩耗剤	0～5.0	0.001～2	0.1～1.0
摩擦調整剤	0～3.0	0.02～2	0.05～1.0
粘度調整剤	0～10.0	0.5～8.0	1.0～6.0
任意の他の性能添加剤 (消泡剤/抗乳化剤/流動点降下剤)	0～1.3	0.00075～0.5	0.001～0.4
金属不活性化剤	0～0.1	0.01～0.04	0.015～0.03
さび止め剤	0～0.2	0.03～0.15	0.04～0.12
極圧剤	0～3.0	0.005～2	0.01～1.0
潤滑粘度の油	100%までの 残部	100%までの 残部	100%までの 残部

【0151】

油圧用流体の具体的な例には、以下の表にまとめたものが含まれる：

【表4】

油圧用流体組成物			
添加剤	実施形態(wt %)		
	A	B	C
本発明の亜リン酸エステル	0	0.25	0.5
酸化防止剤-アミン系/フェノール系	0.4	0.4	0.4
カルシウムスルホネート清浄剤	0.2	0.2	0.2
ジアルキルジチオリン酸亜鉛	0.3	0.15	0
任意の他の性能添加剤 (消泡剤/抗乳化剤/流動点降下剤)	0.01	0.01	0.01
トリアゾール金属不活性化剤	0.005	0.005	0.005
潤滑粘度の油	100%までの 残部	100%までの 残部	100%までの 残部

【0152】

各潤滑剤の耐摩耗性能を、ASTM D6973-08e1 高圧定容量ペーンポンプ

10

20

30

40

50

における石油油圧用流体の摩耗特性を示すための標準試験法 (ASTM D6973-08e1 Standard Test Method for Indicating Wear Characteristics of Petroleum Hydraulic Fluids in a High Pressure Constant Volume Vane Pump) にしたがって評価することができる。耐摩耗性能は、標準ファレックスブロックオンリング摩耗および摩擦試験装置を使用して評価することもできる。この試験では、標準的な試験ブロックを、一片の実際の 35 V Q ポンプベーンを受け入れられるように改変する。ベーンは、その中で固定ベーンに負荷が印加される標準ファレックスリングと接触しており、リングが回転する。スクリーン試験を、標準 35 V Q ポンプ試験におけるのと同様の負荷、スライド速度および油温度条件で実行する。試験ベーンおよびリングの質量を、試験の前後に測定する。性能を、測定された全質量損失量で判定する。

10

工業用ギアボックス

【 0 1 5 3 】

本開示技術の潤滑剤は、工業用潤滑剤添加剤パッケージまたは工業用ギアボックス潤滑剤添加剤パッケージとも称され得る工業用添加剤パッケージを含むこともできる。言い換えれば、潤滑剤は、工業用潤滑剤またはそれを作製するための添加剤パッケージとなるよう設計される。そうした潤滑剤は、必ずしも、自動車用ギア潤滑剤または他の潤滑剤組成物と関係しているとは限らない。

【 0 1 5 4 】

一部の実施形態では、工業用潤滑剤添加剤パッケージは、抗乳化剤、分散剤および金属不活性化剤を含む。工業用途のために設計された慣用的な添加剤パッケージの任意の組合せを使用し得る。

20

【 0 1 5 5 】

工業用添加剤パッケージ中に存在していてよい添加剤には、抑泡剤、抗乳化剤、流動点降下剤、酸化防止剤、分散剤、金属不活性化剤（銅不活性化剤など）、耐摩耗剤、極圧剤、粘度調整剤またはその一部の混合物が含まれる。添加剤は、それぞれ、50 ppm、75 ppm、100 ppm、またはさらには150 ppmから、最大で5 wt %、4 wt %、3 wt %、2 wt %、またはさらには1.5 wt %、または75 ppm～0.5 wt %、100 ppm～0.4 wt %または150 ppm～0.3 wt %の範囲で存在することができる。このwt %値は全潤滑剤組成物に対してである。他の実施形態では、全工業用添加剤パッケージは、全潤滑剤組成物の1～20または1～10 wt %存在することができる。しかし、ベース流体の一部として代替的に考えられ得る粘度調整ポリマーを含む一部の添加剤は、ベース流体とは別個に考慮した場合、最大で30 wt %、40 wt %、またはさらには50 wt %を含むより高い量で存在することに留意すべきである。添加剤は単独でも、またはその混合物としても使用することができる。

30

【 0 1 5 6 】

潤滑剤は消泡剤を含むことができる。消泡剤は、有機シリコーンおよび非ケイ素型抑泡剤を含むことができる。有機シリコーンの例には、ジメチルシリコーンおよびポリシロキサンが含まれる。非ケイ素型抑泡剤の例には、ポリエーテル、ポリアクリレートおよびその混合物ならびにエチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよび任意選択の酢酸ビニルのコポリマーが含まれる。一部の実施形態では、消泡剤はポリアクリレートであってよい。消泡剤は、その組成物中に、0.001 wt %～0.012 wt %または0.004 wt %、またはさらには0.001 wt %～0.003 wt %存在してよい。

40

【 0 1 5 7 】

潤滑剤は、抗乳化剤を含むことができる。抗乳化剤は、その後にエチレンオキシドもしくは置換エチレンオキシドまたはその混合物と反応される、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ポリオキシアルキレンアルコール、アルキルアミン、アミノアルコール、ジアミンまたはポリアミンの誘導体を含むことができる。抗乳化剤の例には、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、（エチレンオキシド-プロピレンオキシド）ポリマーおよびその混合物が含まれる。抗乳化剤はポリエーテルであってよい。抗乳化剤は、その組成物中に、0.002 wt %～0.2 wt %存在すること

50

ができる。

【0158】

潤滑剤は、流動点降下剤を含むことができる。流動点降下剤は、無水マレイン酸 - スチレンコポリマーのエステル、ポリメタクリレート；ポリアクリリレート；ポリアクリルアミド；ハロパラフィンワックスと芳香族化合物の縮合生成物；ビニルカルボキシレートポリマー；およびジアルキルフマレートのター・ポリマー、脂肪酸のビニルエステル、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、アルキルフェノールホルムアルデヒド縮合樹脂、アルキルビニルエーテルおよびその混合物を含むことができる。

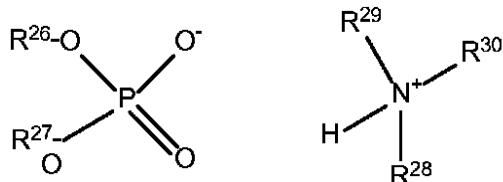
【0159】

潤滑剤は、さび止め剤を含むこともできる。適切なさび止め剤には、アルキルリン酸のヒドロカルビルアミン塩、ジアルキルジチオリン酸のヒドロカルビルアミン塩、ヒドロカルビルアリールスルホン酸のヒドロカルビルアミン塩、脂肪カルボン酸またはそのエステル、窒素含有カルボン酸のエステル、スルホン酸アンモニウム、イミダゾリンまたはその任意の組合せ；またはその混合物が含まれる。

【0160】

アルキルリン酸の適切なヒドロカルビルアミン塩は以下の式：

【化8】



(式中、 R^{26} および R^{27} は、独立に、水素、アルキル鎖またはヒドロカルビルであり、一般に R^{26} および R^{27} の少なくとも1つはヒドロカルビルである。 R^{26} および R^{27} は4~30、または8~25、または10~20、または13~19個の炭素原子を含有する。 R^{28} 、 R^{29} および R^{30} は、独立に、水素、1~30、または4~24、または6~20、または10~16個の炭素原子を有するアルキル分枝状または線状アルキル鎖である。 R^{28} 、 R^{29} および R^{30} は、独立に、水素、アルキル分枝状または線状アルキル鎖であるか、または、 R^{28} 、 R^{29} および R^{30} の少なくとも1つまたは2つは水素である)

で表すことができる。

【0161】

R^{28} 、 R^{29} および R^{30} に適したアルキル基の例には、ブチル、secブチル、イソブチル、tert-ブチル、ベンチル、n-ヘキシル、secヘキシル、n-オクチル、2-エチル、ヘキシル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、オクタデセニル、ノナデシル、エイコシルまたはその混合物が含まれる。

【0162】

一実施形態では、アルキルリン酸のヒドロカルビルアミン塩は、 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{18}$ アルキル化リン酸と、 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{14}$ 第三級アルキル第一級アミンの混合物であり得るPrimene 81R (Rohm & Haasにより生産および販売されている)との反応生成物であってよい。

【0163】

ジアルキルジチオリン酸のヒドロカルビルアミン塩は、さび止め剤、例えばジアルキルジチオリン酸のヒドロカルビルアミン塩を含むことができる。これらは、ヘプチルジチオリン酸またはオクチルジチオリン酸またはノニルジチオリン酸と、エチレンジアミン、モルホリンもしくはPrimene 81R またはその混合物との反応生成物であってよい。

【0164】

10

20

30

40

50

ヒドロカルビルアリールスルホン酸のヒドロカルビルアミン塩は、ジノニルナフタレンスルホン酸のエチレンジアミン塩を含むことができる。

【0165】

適切な脂肪カルボン酸またはそのエステルの例には、グリセロールモノオレエートおよびオレイン酸が含まれる。窒素含有カルボン酸の適切なエステルの例には、オレイルサルコシンが含まれる。

【0166】

潤滑剤は、金属不活性化剤またはその混合物を含有することができる。金属不活性化剤は、ベンゾトリニアゾール（一般にトリルトリニアゾール）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、ジメルカプトチアジアゾールの誘導体、オクチルアミンオクタノエート、ドデセニルコハク酸もしくはその無水物および/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から選択することができる。金属不活性化剤は、腐食防止剤としても記載され得る。金属不活性化剤は、潤滑化油組成物の0.001wt%~0.5wt%、0.01wt%~0.04wt%または0.015wt%~0.03wt%の範囲で存在することができる。金属不活性化剤は、その組成物中に、0.002wt%または0.004wt%~0.02wt%存在することもできる。金属不活性化剤は、単独かまたはその混合物で使用することができる。

10

【0167】

潤滑剤は、酸化防止剤またはその混合物を含むこともできる。酸化防止剤は、(i)アルキル化ジフェニルアミン、および(ii)置換ヒドロカルビルモノスルフィドを含む。一部の実施形態では、アルキル化ジフェニルアミンには、ビス-ノニル化ジフェニルアミンおよびビス-オクチル化ジフェニルアミンが含まれる。一部の実施形態では、置換ヒドロカルビルモノスルフィドには、n-ドデシル2-ヒドロキシエチルスルフィド、1-(tert-ドデシルチオ)-2-プロパノールまたはその組合せが含まれる。一部の実施形態では、置換ヒドロカルビルモノスルフィドは1-(tert-ドデシルチオ)-2-プロパノールであってよい。酸化防止剤パッケージは、立体障害フェノールを含むこともできる。立体障害フェノールのための適切なヒドロカルビル基の例には、2-エチルヘキシルまたはn-ブチルエステル、ドデシルまたはその混合物が含まれる。メチレン-架橋立体障害フェノールの例には、4,4'-メチレン-ビス(6-tert-ブチル-o-クレゾール)、4,4'-メチレン-ビス(2-tert-アミル-o-クレゾール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ-tertブチルフェノール)またはその混合物が含まれる。

20

【0168】

酸化防止剤は、その組成物中に、0.01wt%~6.0wt%または0.02wt%~1wt%存在することができる。添加剤は、その組成物中に、1wt%、0.5wt%またはそれ未満存在することができる。

30

【0169】

潤滑剤は、窒素含有分散剤、例えばヒドロカルビル置換窒素含有添加剤を含むこともできる。適切なヒドロカルビル置換窒素含有添加剤には、無灰分散剤およびポリマー系分散剤が含まれる。無灰分散剤は、供給された場合、それらが金属を含有せず、したがって通常潤滑剤に添加された場合に硫酸灰分に寄与しないので、そのように呼ばれる。しかしそれらは、もちろん、金属含有種を含む潤滑剤に一旦添加されれば、周囲の金属と相互作用する可能性がある。無灰分散剤は、比較的高分子量の炭化水素鎖と結合した極性基を特徴とする。こうした材料の例には、スクシンイミド分散剤、マンニッヒ分散剤およびそのホウ素化誘導体が含まれる。

40

【0170】

潤滑剤は、硫黄含有化合物を含むこともできる。適切な硫黄含有化合物には、硫化オレフィンおよびポリスルフィドが含まれる。硫化オレフィンまたはポリスルフィドは、イソ

50

ブチレン、ブチレン、プロピレン、エチレンまたはそのいくつかの組合せから誘導することができる。一部の例では、硫黄含有化合物は、上記した天然油または合成油のいずれか、またはさらにはそのいくつかの組合せから誘導される硫化オレフィンである。例えば、硫化オレフィンは、植物油から誘導することができる。硫化オレフィンは、潤滑剤組成物中に、0 wt % ~ 5 . 0 wt % または 0 . 0 1 wt % ~ 4 . 0 wt % または 0 . 1 wt % ~ 3 . 0 wt % 存在することができる。

【0171】

潤滑剤は、本明細書で開示される亜リン酸エステルに加えて、脂肪ホスファイトなどのリン含有化合物を含むこともできる。リン含有化合物は、ヒドロカルビルホスファイト、リン酸エステル、リン酸エステルのアミン塩またはその任意の組合せを含むことができる。一部の実施形態では、リン含有化合物には、ヒドロカルビルホスファイト、そのエステルまたはその組合せが含まれる。一部の実施形態では、リン含有化合物には、ヒドロカルビルホスファイトが含まれる。一部の実施形態では、ヒドロカルビルホスファイトは、アルキルホスファイトであってよい。アルキルとは、炭素原子および水素原子だけを含有するアルキル基を意味するが、飽和アルキル基かまたは不飽和アルキル基またはその混合物が考えられる。一部の実施形態では、リン含有化合物には、完全に飽和されたアルキル基を有するアルキルホスファイトが含まれる。一部の実施形態では、リン含有化合物には、いくらかの不飽和、例えば炭素原子間に1つの二重結合を有するアルキル基を有するアルキルホスファイトが含まれる。こうした不飽和アルキル基は、アルケニル基と称することもできるが、別段の記述のない限り、本明細書で使用されるような「アルキル基」という用語に含まれる。一部の実施形態では、リン含有化合物には、アルキルホスファイト、リン酸エステル、リン酸エステルのアミン塩またはその任意の組合せが含まれる。一部の実施形態では、リン含有化合物には、アルキルホスファイト、そのエステルまたはその組合せが含まれる。一部の実施形態では、リン含有化合物には、アルキルホスファイトが含まれる。一部の実施形態では、リン含有化合物には、アルケニルホスファイト、リン酸エステル、リン酸エステルのアミン塩またはその任意の組合せが含まれる。一部の実施形態では、リン含有化合物には、アルケニルホスファイト、そのエステルまたはその組合せが含まれる。一部の実施形態では、リン含有化合物には、ジアルキル水素ホスファイトが含まれる。一部の実施形態では、リン含有化合物は、リン酸エステルおよび / またはそのアミン塩を実質的に含まない、またはさらには、それらを完全に含まない。一部の実施形態では、リン含有化合物は、脂肪ホスファイトと記載することができる。適切なホスファイトには、4個もしくはそれ超、または8個もしくはそれ超、または12個もしくはそれ超の炭素原子を有する少なくとも1つのヒドロカルビル基を有するものが含まれる。ヒドロカルビル基上の炭素原子の数についての一般的な範囲は、8 ~ 30、または10 ~ 24、または12 ~ 22、または14 ~ 20、または16 ~ 18を含む。ホスファイトは、モノヒドロカルビル置換ホスファイト、ジヒドロカルビル置換ホスファイトまたはトリヒドロカルビル置換ホスファイトであってよい。一実施形態では、ホスファイトは硫黄を含まなくてもよく、すなわちホスファイトはチオホスファイトではない。4個またはそれ超の炭素原子をもつ少なくとも1つのヒドロカルビル基を有するホスファイトは次式：

【化9】



(式中、R⁶、R⁷ および R⁸ の少なくとも1つは少なくとも4個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であってよく、その他は水素またはヒドロカルビル基であってよい)

10

20

30

40

50

で表すことができる。一実施形態では、R⁶、R⁷およびR⁸はすべてヒドロカルビル基である。ヒドロカルビル基はアルキル、シクロアルキル、アリール、非環式またはその混合物であってよい。3つすべての基R⁶、R⁷およびR⁸を有する式において、その化合物はトリヒドロカルビル置換ホスファイトであってよい、すなわち、R⁶、R⁷およびR⁸はすべてヒドロカルビル基であり、一部の実施形態では、アルキル基であってよい。

【0172】

アルキル基は、線状または分枝状、一般に線状で、飽和または不飽和、一般に飽和であってよい。R⁶、R⁷およびR⁸についてのアルキル基の例には、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、オクタデセニル、ノナデシル、エイコシルまたはその混合物が含まれる。一部の実施形態では、脂肪ホスファイト成分、潤滑剤組成物は全体として、リン酸エステルおよび/またはそのアミン塩を実質的に含まないか、またはさらにはそれらを完全に含まない。一部の実施形態では、脂肪ホスファイトは、アルケニルホスファイトまたはそのエステル、例えばジメチル水素ホスファイトのエステルを含む。ジメチル水素ホスファイトはエステル化されていてよく、一部の実施形態では、アルコール、例えばオレイルアルコールとの反応によってエステル交換されていてよい。

【0173】

潤滑剤は、1つまたは複数の亜リン酸アミン塩(phosphorous amine salt)を含むこともできる。ある特定の実施形態では、その量は、添加剤パッケージ、または、他の実施形態では、得られる工業用潤滑剤組成物が1.0wt%以下のこうした材料、またはさらには0.75wt%以下または0.6wt%以下のこうした材料を含有するようなものとなる。他の実施形態では、工業用潤滑剤添加剤パッケージまたは得られる工業用潤滑剤組成物は、亜リン酸アミン塩を実質的に含まないかまたはそれを完全に含まない。

【0174】

潤滑剤は、1つもしくは複数の耐摩耗添加剤および/または極圧剤、1つもしくは複数のさび止め剤および/または腐食防止剤、1つもしくは複数の抑泡剤、1つもしくは複数の抗乳化剤またはその任意の組合せを含むこともできる。

【0175】

一部の実施形態では、工業用潤滑剤添加剤パッケージまたは得られる工業用潤滑剤組成物は、亜リン酸アミン塩、分散剤またはその両方を実質的に含まないか、またはさらにはそれを完全に含まない。

【0176】

一部の実施形態では、工業用潤滑剤添加剤パッケージまたは得られる工業用潤滑剤組成物には、抗乳化剤、腐食防止剤、摩擦調整剤またはその2つもしくはそれ超の組合せが含まれる。一部の実施形態では、腐食防止剤には、トリルトリアゾールが含まれる。さらに他の実施形態では、工業用添加剤パッケージまたは得られる工業用潤滑剤組成物には、1つもしくは複数の硫化オレフィンまたはポリスルフィド；1つもしくは複数のリンアミン塩；1つもしくは複数のチオリン含有酸エステル(thiophosphate ester)、1つもしくは複数のチアジアゾール、トリルトリアゾール、ポリエーテルおよび/またはアルケニルアミン；1つもしくは複数のエステルコポリマー；1つもしくは複数のカルボン酸エステル；1つもしくは複数のスクシンイミド分散剤またはその任意の組合せが含まれる。

【0177】

工業用潤滑剤添加剤パッケージは、全工業用潤滑剤中に、1wt%～5wt%、または他の実施形態では、1wt%、1.5wt%、またはさらには2wt%から、最大で2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、7wt%、またはさらには10wt%存在することができる。工業用ギア濃縮物潤滑剤中に存在し得る工業用ギア添加剤パッケージの量は、上記wt%に相当する量であり、その値は、存在する油なしで考慮される(すなわち、それらは、存在する実際の油の量と一緒にしてwt%値として扱うことができる)。

【0178】

10

20

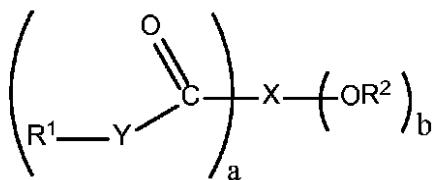
30

40

50

潤滑剤は、ヒドロキシ - カルボン酸の誘導体を含むこともできる。適切な酸は、1～5もしくは2個のカルボキシ基または1～5もしくは2個のヒドロキシ基を含むことができる。一部の実施形態では、摩擦調整剤は式：

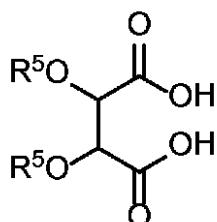
【化10】



10

(式中、aおよびbは、独立に1～5、または1～2の整数であってよく；Xは、脂肪族もしくは脂環式基、またはその炭素鎖中に酸素原子を含む脂肪族もしくは脂環式基、あるいは上記種類の置換された基であって、最大で6個の炭素原子を有し、a+b個の利用可能な結合点を有する基であってよく；各Yは、独立に-O-、>NHもしくは>NR³、または2つのYは一緒になって2つのカルボニル基間で形成されたイミド構造R⁴-N<の窒素を表してもよく；各R³およびR⁴は、独立に、水素またはヒドロカルビル基であってよく、ただし、少なくとも1つのR¹およびR³基はヒドロカルビル基であってよいことを条件し；各R²は、独立に、水素、ヒドロカルビル基またはアシル基であってよく、ただし、さらに、少なくとも1つの-OR²基は-C(O)-Y-R¹基の少なくとも1つに対してもあるX内の炭素原子に位置し、さらに、R²の少なくとも1つは水素であるということを条件とする)で表されるヒドロキシ - カルボン酸から誘導することができる。ヒドロキシ - カルボン酸を、縮合反応によってアルコールおよび/またはアミンと反応させ、ヒドロキシ - カルボン酸の誘導体を生成させるが、これを、本明細書では摩擦調整用添加剤と称することもできる。一実施形態では、ヒドロキシ - カルボン酸の誘導体の調製において使用されるヒドロキシ - カルボン酸は式：

【化11】



30

(式中、各R⁵は、独立にHまたはヒドロカルビル基であってよい、またはR⁵基は一緒になって環を形成している)

で表される。一実施形態では、R⁵がHである場合、縮合生成物は、任意選択で、アシル化、またはホウ素化合物との反応によってさらに官能化されている。別の実施形態では、摩擦調整剤はホウ素化されていない。上記実施形態のいずれかにおいて、ヒドロキシ - カルボン酸は、酒石酸、クエン酸またはその組合せであってよく、そうした酸の反応等価体(エステル、酸ハロゲン化物または無水物を含む)であってもよい。

40

【0179】

得られる摩擦調整剤は、酒石酸、クエン酸のイミド、ジエステル、ジアミドまたはエステル - アミド誘導体またはその混合物を含むことができる。一実施形態では、ヒドロキシカルボン酸の誘導体には、酒石酸またはクエン酸のイミド、ジエステル、ジアミド、イミドアミド、イミドエステルまたはエステル - アミド誘導体が含まれる。一実施形態では、ヒドロキシカルボン酸の誘導体には、酒石酸のイミド、ジエステル、ジアミド、イミドアミド、イミドエステルまたはエステル - アミド誘導体が含まれる。一実施形態では、ヒドロキシカルボン酸の誘導体には、酒石酸のエステル誘導体が含まれる。一実施形態では、ヒドロキシカルボン酸の誘導体には、酒石酸のイミドおよび/またはアミド誘導体が含まれる。摩擦調整剤の調製において使用されるアミンは式RR'NH(式中、RおよびR'

50

は、それぞれ独立に、H、1もしくは8～30または150個の炭素原子、すなわち1～150もしくは8～30または1～30もしくは8～150個の原子の炭化水素ベースの基を表す)を有することができる。2、3、4、6、10または12個の炭素原子の下限および120、80、48、24、20、18または16個の炭素原子の上限を有する炭素原子の範囲を有するアミンも使用することができます。一実施形態では、基RおよびR'のそれぞれは、8または6～30または12個の炭素原子を有する。一実施形態では、RおよびR'の中の炭素原子の和は少なくとも8である。RおよびR'は線状であっても分枝状であってもよい。摩擦調整剤を調製するのに有用なアルコールは、同様に1または8～30または150個の炭素原子を含有する。2、3、4、6、10または12個の炭素原子の下限および120、80、48、24、20、18または16個の炭素原子の上限の炭素原子の範囲を有するアルコールも使用することができます。ある特定の実施形態では、アルコール誘導基中の炭素原子の数は、8～24、10～18、12～16または13個の炭素原子であってよい。アルコールおよびアミンは、線状であっても分枝状であってもよく、分枝状である場合、その分枝はその鎖中の任意の点で生じることができ、その分枝は任意の長さのものであってよい。一部の実施形態では、使用されるアルコールおよび/またはアミンには分枝状化合物が含まれ、さらに他の実施形態では、使用されるアルコールおよびアミンは、少なくとも50%、75%、またはさらには80%分枝状である。他の実施形態では、アルコールは線状である。一部の実施形態では、アルコールおよび/またはアミンは、少なくとも6個の炭素原子を有する。したがって、ある特定の実施形態では、その生成物は、単一の材料かまたは混合物として、少なくとも6個の炭素原子の分枝状アルコールおよび/またはアミン、例えば、分枝状C_{6～18}もしくはC_{8～18}アルコールまたは分枝状C_{12～16}アルコールから調製される。具体的な例には、2-エチルヘキサノールおよびイソトリデシルアルコールが含まれ、その後者は、市販グレードの種々の異性体の混合物を代表することができる。やはり、特定の実施形態では、生成物は、単一の材料かまたは混合物として、少なくとも6個の炭素原子の線状アルコール、例えば線状C_{6～18}もしくはC_{8～18}アルコールまたは線状C_{12～16}アルコールから調製される。タートレート、タルトリミドまたはタルトラミドを調製するために使用される酒石酸は、市販されているタイプのものであってよく(Sargent Welchから得られる)、これは、しばしば供給源(天然)かまたは合成法(例えばマレイン酸から)に応じて、d-酒石酸、l-酒石酸、d,l-酒石酸またはメソ-酒石酸などの1つもしくは複数の異性体の形態で存在する。これらの誘導体は、エステル、酸塩化物または無水物などの当業者に容易に明らかな二酸に対する官能性等価体から調製することもできる。

【0180】

一部の実施形態では、添加剤パッケージは、1つまたは複数の腐食防止剤、1つまたは複数の分散剤、1つまたは複数の耐摩耗および/または極圧添加剤、1つまたは複数の極圧剤、1つまたは複数の消泡剤、1つまたは複数の清浄剤、および、希釈剤としての任意選択のいくらかの量の基油または同様の溶媒を含む。

【0181】

追加の添加剤は、全工業用ギア潤滑剤組成物中に、0.1wt%～30wt%、または0.1wt%、1wt%、またはさらには2wt%の最少レベルから、30wt%、20wt%、10wt%、5wt%、またはさらには2wt%の最大レベルまで、または0.1wt%～30wt%、0.1wt%～20wt%、1wt%～20wt%、1wt%～10wt%、1wt%～5wt%、またはさらには約2wt%で存在することができる。これらの範囲および限界は、その組成物中に存在するそれぞれの個々の追加の添加剤、または存在する追加の添加剤のすべてに適用することができる。

【0182】

したがって、工業用ギアボックス潤滑剤は：

0.01wt%～5wt%の本開示技術の亜リン酸エステル、

0.0001wt%～0.15wt%の、2,5-ビス(tert-デシルジチオ)-

10

20

30

40

50

1, 3, 4 - チアジアゾール、トリルトリアゾールまたはその混合物から選択される腐食防止剤、

潤滑粘度の油、

0.02 wt % ~ 3 wt % の、アミン系酸化防止剤またはフェノール系酸化防止剤またはその混合物から選択される酸化防止剤、

0.005 wt % ~ 1.5 wt % の、ホウ素化スクシンイミドまたは非ホウ素化スクシンイミド、

0.001 wt % ~ 1.5 wt % の、中性またはやや過塩基性のカルシウムナフタレンスルホネート（一般に中性またはやや過塩基性のカルシウムジノニルナフタレンスルホネート）、および

0.001 wt % ~ 2 wt % 、または 0.01 wt % ~ 1 wt % の、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアルキルリン酸亜鉛、リン含有酸もしくはそのエステルのアミン塩またはその混合物から選択される耐摩耗剤（本発明の亜リン酸エステル以外のもの）を含むことができる。

【 0 1 8 3 】

工業用ギアボックス潤滑剤は以下の表に規定される配合物を含むこともできる：

【表 5】

工業用ギアボックス潤滑剤組成物			
添加剤	実施形態(wt %)		
	A	B	C
本発明の亜リン酸エステル	0~5.0	0.01~3.0	0.005~1.0
硫化オレフィン	0~5.0	0.01~4.0	0.1~3
分散剤	0 ~ 2.0	0.005~1.5	0.01~1.0
消泡剤	0.001~0.012	0.001~0.004	0.001~0.003
抗乳化剤	0.002~2	.0025~0.5	0.005~0.04
金属不活性化剤	0.001~0.5	0.01~0.04	0.015~0.03
さび止め剤	0.001~1.0	0.005~0.5	0.01~0.25
アミンホスフェート	0~3.0	0.005~2	0.01~1.0
潤滑粘度の油	100%までの 残部	100%までの 残部	100%までの 残部

【 0 1 8 4 】

工業用ギアボックス潤滑剤の具体的な例には、以下の表にまとめたものが含まれる：

10

20

30

【表 6】

工業用ギアボックス潤滑剤組成物			
添加剤	実施形態(wt %)		
	A	B	C
本発明の亜リン酸エステル	0	0.25	0.5
分散剤	0.1	0.1	0.1
ポリアクリレート消泡剤	0.02	0.02	0.02
アルコキシ化抗乳化剤	0.01	0.01	0.01
チアゾール/トリアゾール金属不活性化剤	0.035	0.035	0.035
脂肪アミンさび止め剤	0.05	0.05	0.05
硫化オレフィン	1.0	1.0	1.0
潤滑粘度の油	100%まで の残部	100%まで の残部	100%まで の残部

【0185】

各潤滑剤の耐摩耗性能は、ASTM D2782-02(2008)潤滑化流体の極圧特性の測定についての標準試験法(チムケン法)(ASTM D2782-02(2008) Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Timken Method))、ASTM D2783-03(2009)潤滑化流体の極圧特性の測定についての標準試験法(四球法)(ASTM D2783-03(2009) Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Four-Ball Method))、ASTM D4172-94(2010)潤滑化流体の摩耗防止の特徴についての標準試験法(四球法)(ASTM D4172-94(2010) Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method))、およびASTM D5182-97(2014)油のスカッフイング負荷容量の評価のための標準試験法(FZG視覚法)(ASTM D5182-97(2014) Standard Test Method for Evaluating the Scuffing Load Capacity of Oils (FZG Visual Method))にしたがって評価することができる。

【実施例】

【0186】

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

【0187】

生成物を、1モルのジメチルホスファイトと、1モル(合計)(すなわち、相対モル量、すなわちモル比)の以下の表に示すようなジオールの混合物を反応させることによって調製する。以下は、具体的な合成例である：窒素表面下導入管、熱電対、機械的ガラス棒攪拌子、ならびに一連のフリードリヒ冷水凝縮器およびイソプロパノール-ドライアイスコールドフィンガーに連結されたディーンスタークトラップを備えた3Lの四つ口丸底フラスコに、ジメチル水素ホスファイト(660.3g、6mol)、1,6-ヘキサンジオール(283.6g、2.4mol)および2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール(673.1g、3.6mol)を加える。次いで、窒素下で攪拌しながら、ナトリウムメトキシド(無水)(1.3g、0.024mol、0.4mol%)を一括添加する。反応物を115℃に加熱し、この温度で2時間保持する。その後、これを120℃でさらに6時間保持し、その間、メタノールを蒸留により除く。反応容器を90℃に冷却した後、反応物を減圧下(1~7Pa(1~5mmHg))で真空ストリッピングにかけ、追加のメタノールおよび他の揮発性物質を除去する。最終生成物は透明でやや粘性

10

20

30

40

50

の液体である。

【0188】

材料をゲル浸透クロマトグラフィーによって評価し、オリゴマー種の重量パーセントを報告する。環状モノマー種の重量パーセントは、100%からオリゴマー種の量を減じた量である。

【表7】

実施例	ジオール(i), モル%	ジオール(ii), モル%	オリゴマー種 重量パーセント
1*	1,6-ヘキサンジオール, 0	2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール, 100	25
2	", 30	", 70	52
3	", 40	", 60	59
4	", 45	", 55	62
5	", 50	", 50	63
6	", 55	", 45	67
7	", 60	", 40	71
8	", 65	", 35	71
9*	", 75	", 25	80
10*	", 100	", 0	100
11	", 40	2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール, 60	—
12	1,4-ブタンジオール, 45	", 55	—
13	", 40	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール, 60	—
14	", 50	2-プロピル-1,3-プロパンジオール, 50	—
15	1,5-ペンタンジオール, 37	2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール, 63	—
16	", 40	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール, 60	—
17	", 40	2-プロピル-1,3-プロパンジオール, 60	—

* 比較例または参考例

— 決定されず

" 同上化合物

【0189】

上記生成物の一部を、配合して、グリース、油圧用流体、タービン油、循環油および工業用ギアボックス潤滑剤の特徴の潤滑剤にし、所望の使用への適切性を実証するために試験する。

【0190】

上記に参照した文献のそれぞれを参照により本明細書に組み込む。いずれかの文献への言及は、そうした文献が従来技術として適格とすること、または任意の管轄区域内の当業者の一般的知見を構築することを承認するものではない。実施例または他に明確に示されている場合を除いて、材料、反応条件、分子量、炭素原子数などの量を指定する本説明に

10

20

30

40

50

おけるすべての数量は、「約 (about)」という用語で修飾されているものと理解すべきである。別段の指定のない限り、本明細書で参照する各化合物または組成物は、通常、商用グレード中に存在すると理解されている異性体、副生成物、誘導体および他のそうした材料を含有し得る、商用グレードの材料であるものと解釈すべきである。しかし、各化学成分の量は、別段の指定のない限り、市販の材料中に慣行的に存在し得る任意の溶媒または希釈油を除いて提示される。本明細書で示される量、範囲および比の上限値および下限値は独立に組み合わせることができるることを理解すべきである。同様に、本発明の各要素についての範囲および量は、他の要素のいずれかについての範囲または量と一緒に使用することができる。

一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

10

(項目1)

潤滑粘度の油、および亜鉛塩以外の亜リン酸エステル組成物(A)、およびグリース増粘剤を含む潤滑剤組成物であって、前記亜リン酸エステル組成物(A)が、

(a)モノマー亜リン酸またはそのエステルと

(b)少なくとも2つのアルキレンジオールと

の反応生成物を含み、

第1のアルキレンジオール(i)が1,4または1,5または1,6の関係で2つのヒドロキシ基を有し；

第2のアルキレンジオール(ii)がアルキル置換1,3-プロピレンジオールであり、そのアルキル置換基の1つまたは複数が、プロピレン単位の炭素原子の1つまたは複数上にあり、前記アルキル置換1,3-プロピレンジオール中の炭素原子の総数が約5～約12であり；

20

モノマー亜リン酸またはそのエステル(a)と前記アルキレンジオールの合計(b)の相対モル量が約0.9:1.1～約1.1:0.9の比であり；

前記第1のアルキレンジオール(i)と前記アルキル置換1,3-プロピレンジオール(ii)の相対モル量が約30:70～約65:35の比である、潤滑剤組成物。

(項目2)

前記亜リン酸エステル組成物の量が、前記潤滑剤組成物の約0.001～約10重量パーセントである、項目1に記載の潤滑剤組成物。

30

(項目3)

モノマー亜リン酸エステルがジメチルホスファイトを含む、項目1または2に記載の潤滑剤組成物。

(項目4)

前記第1のアルキレンジオールが、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールまたは1,6-ヘキサンジオールを含む、項目1～3のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物。

40

(項目5)

前記第2のアルキレンジオールが、2-エチル-2-ブチルプロパン-1,3-ジオール、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、2,2-ジブチルプロパン-1,3-ジオールまたは2-メチル-2-プロピルプロパン-1,3-ジオールを含む、項目1～4のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物。

(項目6)

前記亜リン酸エステル組成物が、3～約20個のリン原子を含む少なくとも1つのオリゴマー種、および単一のリン原子を含む少なくとも1つの環状モノマー種を含む、項目1～5のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物。

(項目7)

单一のリン原子、および前記第2のアルキレンジオールから誘導される3個の炭素原子の鎖を含む環状モノマー種を含む、項目1～6のいずれか一項に記載の潤滑剤組成物。

(項目8)

前記環状モノマー種の前記オリゴマー種の量に対する相対量が、重量で約1:3～約1:

50

1または約1:3～約1:0.8である、項目6または7に記載の潤滑剤組成物。

(項目9)

前記グリース増粘剤が、カルボン酸の金属塩またはその混合物である、項目1～8のいずれかに記載の潤滑剤。

(項目10)

前記カルボン酸が、モノヒドロキシカルボン酸、ジヒドロキシカルボン酸、ポリヒドロキシカルボン酸またはその混合物から選択される脂肪酸である、項目9に記載の潤滑剤。

(項目11)

前記カルボン酸がヒドロキシ置換脂肪酸またはその混合物である、項目9に記載の潤滑剤。

10

(項目12)

前記ヒドロキシ置換脂肪酸が12-ヒドロキシステアリン酸である、項目11に記載の潤滑剤。

(項目13)

前記グリース増粘剤が、前記潤滑剤組成物の0.1wt%～40wt%、または1wt%～20wt%で存在する、項目1～12のいずれかに記載の潤滑剤。

(項目14)

前記組成物が：

(a) 0.001wt%～10wt%の前記亜リン酸エステル組成物；

20

(b) 1wt%～20wt%のグリース増粘剤；

(c) 0wt%～5wt%の極圧剤；

(d) 0wt%～10wt%の他の性能添加剤；および

(e) 残部の潤滑粘度の油

を含む潤滑化グリースである、項目1～13のいずれかに記載の潤滑剤。

(項目15)

前記組成物が：

(a) 0.002wt%～5.0wt%の前記亜リン酸エステル組成物；

(b) 1wt%～20wt%のグリース増粘剤；

(c) 0.2wt%～1wt%の極圧剤；

30

(d) 0.1wt%～10wt%の他の性能添加剤；および

(e) 残部の潤滑粘度の油

を含む潤滑化グリースである、項目1～14のいずれかに記載の潤滑剤。

(項目16)

機械装置をグリースで潤滑化する方法であつて、前記機械装置に項目1～15のいずれかに記載の潤滑剤を供給することを含む方法。

(項目17)

油圧用流体系、循環油系、タービン系または工業用ギアボックスを潤滑化する方法であつて、潤滑粘度の油、および亜鉛塩以外の亜リン酸エステル組成物(A)を含む潤滑剤をそれに供給することを含み、前記亜リン酸エステル組成物(A)が、

(a) モノマー亜リン酸またはそのエステルと

40

(b) 少なくとも2つのアルキレンジオールと

の反応生成物

を含み、

第1のアルキレンジオール(i)が1,4または1,5または1,6の関係で2つのヒドロキシ基を有し；

第2のアルキレンジオール(ii)がアルキル置換1,3-プロピレンジオールであり、そのアルキル置換基の1つまたは複数がプロピレン単位の炭素原子の1つまたは複数上にあり、前記アルキル置換1,3-プロピレンジオール中の炭素原子の総数が約5～約12であり；

モノマー亜リン酸またはそのエステル(a)と前記アルキレンジオールの合計(b)の

50

相対モル量が約 0 . 9 : 1 . 1 ~ 約 1 . 1 : 0 . 9 の比であり；

前記第 1 のアルキレンジオール (i) と前記アルキル置換 1 , 3 - プロピレンジオール (i i) の相対モル量が約 30 : 70 ~ 約 65 : 35 の比である、方法。

(項目 18)

前記亜リン酸エステル組成物の量が、前記潤滑剤組成物の約 0 . 001 ~ 約 10 重量パーセントである、項目 17 に記載の方法。

(項目 19)

モノマー亜リン酸エステルが、ジメチルホスファイトを含む、項目 17 または 18 に記載の潤滑剤組成物。

(項目 20)

前記第 1 のアルキレンジオールが、1 , 4 - ブタンジオール、1 . 5 - ペンタンジオール、または 1 , 6 - ヘキサンジオールを含む、項目 17 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 21)

前記第 2 のアルキレンジオールが、2 - エチル - 2 - プチルプロパン - 1 , 3 - ジオール、2 - エチルヘキサン - 1 , 3 - ジオール、2 , 2 - ジブチルプロパン - 1 , 3 - ジオール、または 2 - メチル - 2 - プロピルプロパン - 1 , 3 - ジオールを含む、項目 17 ~ 20 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 22)

前記亜リン酸エステル組成物が、3 ~ 約 20 個のリン原子を含む少なくとも 1 つのオリゴマー種、および単一のリン原子を含む少なくとも 1 つの環状モノマー種を含む、項目 17 ~ 21 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 23)

単一のリン原子、および前記第 2 のアルキレンジオールから誘導される 3 個の炭素原子の鎖を含む環状モノマー種を含む、項目 17 ~ 22 のいずれか一項に記載の方法。

(項目 24)

前記環状モノマー種の前記オリゴマー種の量に対する相対量が、重量で約 1 : 3 ~ 約 1 : 1 または約 1 : 3 ~ 約 1 : 0 . 8 である、項目 22 または 23 に記載の方法。

(項目 25)

前記潤滑剤が：

0 . 001 w t % ~ 3 w t % の前記亜リン酸エステル組成物、

0 . 0001 w t % ~ 0 . 15 w t % の、2 , 5 - ビス (t e r t - ドデシルジチオ) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール、トリルトリアゾール、またはその混合物から選択される腐食防止剤、

0 . 02 w t % ~ 3 w t % の、アミン系酸化防止剤またはフェノール系酸化防止剤、またはその混合物から選択される酸化防止剤、

0 . 005 w t % ~ 1 . 5 w t % の、ホウ素化スクシンイミド分散剤または非ホウ素化スクシンイミド分散剤、

0 . 001 w t % ~ 1 . 5 w t % の、中性のやや過塩基性のカルシウムナフタレンスルホネート (一般に中性またはやや過塩基性のカルシウムジノリルナフタレンスルホネート)

0 . 001 w t % ~ 2 w t % 、または 0 . 01 w t % ~ 1 w t % の、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアルキルリン酸亜鉛、リン含有酸もしくはそのエステルのアミン塩またはその混合物から選択される耐摩耗剤 (本発明の前記亜リン酸エステル以外のもの)

を含む、項目 17 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

(項目 26)

前記潤滑剤が：

0 . 01 w t % ~ 1 . 5 w t % の前記亜リン酸エステル組成物、

0 . 0001 w t % ~ 0 . 1 w t % の、2 , 5 - ビス (t e r t - ドデシルジチオ) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール、トリルトリアゾールまたはその混合物から選択される腐食防

止剤、

潤滑粘度の油、

0 . 0 1 w t % ~ 1 . 5 w t % の、アミン系酸化防止剤もしくはフェノール系酸化防止剤またはその混合物から選択される酸化防止剤、

0 . 0 1 w t % ~ 2 w t % の、ホウ素化スクシンイミド分散剤または非ホウ素化スクシンイミド分散剤、

0 . 0 0 1 w t % ~ 1 . 5 w t % の、中性のやや過塩基性のカルシウムナフタレンスルホネート（一般に中性またはやや過塩基性のカルシウムジノニルナフタレンスルホネート）

a 0 . 0 0 1 ~ 1 w t % または 0 . 0 1 ~ 0 . 5 w t % の、ポリイソブチレンコハク酸もしくはその無水物、またはドデセニルコハク酸から選択されるカルボン酸またはその無水物、

0 . 0 5 w t % ~ 1 . 5 w t % 、または 0 . 1 w t % ~ 1 w t % の、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアルキルリン酸亜鉛、リン含有酸もしくはそのエステルのアミン塩またはその混合物から選択される耐摩耗剤（本発明の前記亜リン酸エステル以外のもの）を含む、項目 17 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

(項目 27)

前記潤滑剤が：

0 . 0 1 w t % ~ 5 w t % の前記亜リン酸エステル組成物、

0 . 0 0 0 1 w t % ~ 0 . 1 5 w t % の、2 , 5 - ビス (t e r t - ドデシルジチオ) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール、トリルトリアゾールまたはその混合物から選択される腐食防止剤、

潤滑粘度の油、

0 . 0 2 w t % ~ 3 w t % の、アミン系酸化防止剤またはフェノール系酸化防止剤またはその混合物から選択される酸化防止剤、

0 . 0 0 5 w t % ~ 1 . 5 w t % の、ホウ素化スクシンイミドまたは非ホウ素化スクシンイミド、

0 . 0 0 1 w t % ~ 1 . 5 w t % の、中性またはやや過塩基性のカルシウムナフタレンスルホネート（一般に中性またはやや過塩基性のカルシウムジノニルナフタレンスルホネート）、および

0 . 0 0 1 w t % ~ 2 w t % 、または 0 . 0 1 w t % ~ 1 w t % の、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアルキルリン酸亜鉛、リン含有酸もしくはそのエステルのアミン塩またはその混合物から選択される耐摩耗剤（本発明の前記亜リン酸エステル以外のもの）

を含む、項目 17 ~ 24 に記載の方法潤滑剤。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
C 10 N 30/00 (2006.01)	C 10 N 30:00	Z	
C 10 N 30/04 (2006.01)	C 10 N 30:04		
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 40/08 (2006.01)	C 10 N 40:08		
C 10 N 40/12 (2006.01)	C 10 N 40:12		
C 10 N 50/10 (2006.01)	C 10 N 50:10		

(72)発明者 アブラハム， ウィリアム ディー．

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 294
00

(72)発明者 グエン， ンガ エイチ．

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 294
00

(72)発明者 アダムス， ポール イー．

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 294
00

(72)発明者 ウォレンバーグ， カート エフ．

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 294
00

審査官 上條 のぶよ

(56)参考文献 國際公開第2010/126760(WO, A1)

特開2007-131854(JP, A)

特開平11-349974(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 10 M 101/00~177/00

C 10 N 10/00~ 80/00

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