

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4628016号
(P4628016)

(45) 発行日 平成23年2月9日 (2011.2.9)

(24) 登録日 平成22年11月19日 (2010.11.19)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 F 9/40 (2006.01)	C O 7 F 9/40 Z
C 1 O M 137/12 (2006.01)	C 1 O M 137/12
C 1 O N 30/00 (2006.01)	C 1 O N 30:00 Z
C 1 O N 30/06 (2006.01)	C 1 O N 30:06
C 1 O N 40/04 (2006.01)	C 1 O N 40:04

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-145368 (P2004-145368)	(73) 特許権者 391002328 エチル・コーポレーション E T H Y L C O R P O R A T I O N アメリカ合衆国バージニア州23219 リッチモンド・サウスフォースストリート 330
(22) 出願日 平成16年5月14日 (2004.5.14)	
(65) 公開番号 特開2004-339222 (P2004-339222A)	
(43) 公開日 平成16年12月2日 (2004.12.2)	
審査請求日 平成19年2月22日 (2007.2.22)	
(31) 優先権主張番号 10/439751	(74) 代理人 110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(32) 優先日 平成15年5月16日 (2003.5.16)	(72) 発明者 ヌバー・オズバリク アメリカ合衆国バージニア州23113ミ ドロシアン・パインリッジレーン1140 3
(33) 優先権主張国 米国 (US)	(72) 発明者 ロジャー・エム・シート アメリカ合衆国バージニア州23060グ レンアレン・トレイウエイ10905 最終頁に続く
前置審査	

(54) 【発明の名称】 アルキルホスホネートモノエステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルキルホスホネートモノエステルの製造方法であって、
アルコールと水の混合物を含んで成る 1 番目の溶媒中でアルキルホスホネートジエ
ステルにアルカリ化合物による加水分解をある程度受けさせることで反応混合物を生じさ
せ、
前記反応混合物を少なくとも 1 種の非極性有機溶媒を含んで成る 2 番目の溶媒で希釈
することでアルキルホスホネートモノエステルを含有する有機相を生じさせ、
前記反応混合物を酸で酸性にする、
ことを含んで成る方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを自動変速装
置用流体、手動変速装置用流体または連続可変変速装置用流体の中のいずれか 1 つを含ん
で成る自動車変速装置用流体で使用する方法。

【請求項 3】

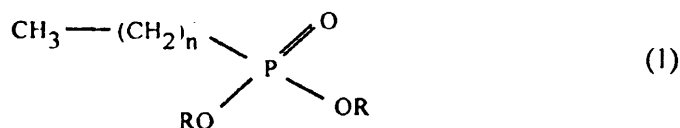
請求項 1 記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを極圧剤、抗
摩耗剤、抗酸化剤もしくは抗酸化剤系、腐食抑制剤もしくは腐食抑制剤系、金属不活性化
剤、防錆剤、摩擦調整剤、分散剤、清浄剤、染料、シールスウエル剤、消泡剤、界面活性
剤、粘度指数向上剤、粘度軽減剤、およびこれらの適切な任意組み合わせの中の 1 種以上
の混合物を含んで成る添加剤と基油の混合物を含んで成る動力伝達装置用流体で使用する

方法。

【請求項 4】

アルキルホスホネートモノエステルの製造方法であって、
式 (1)

【化 1】

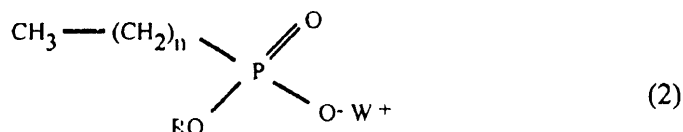


10

〔式 (1) 中、n は 5 から 25 であり (可能な線状、分枝状またはイソ - アルキル異性体の全部を包含)、そして各 R は独立してメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル、イソブチルまたはこれらの任意の組み合わせから成る群から選択される〕

で表されるアルキルホスホネートジエステルを式 (2)

【化 2】



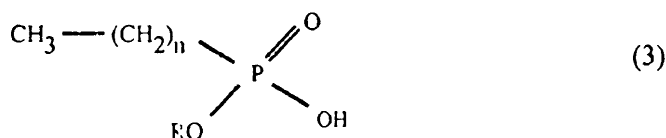
20

〔式 (2) 中、n は 5 から 25 であり (可能な線状、分枝状またはイソ - アルキル異性体の全部を包含)、R はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル、イソブチルまたはこれらの任意の組み合わせから成る群から選択され、そして W はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である〕

で表される塩が生じるに十分な量のアルカリ金属化合物もしくはアルカリ土類金属化合物およびアルコールと水を含んで成る溶媒混合物と反応させ、

前記式 (2) の反応生成物に酸を式 (3)

【化 3】



30

〔式中、n は 5 から 25 であり (可能な線状、分枝状またはイソ - アルキル異性体の全部を包含)、R はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル、イソブチルまたはこれらの任意の組み合わせから成る群から選択される〕

40

で表されるアルキルホスホネートモノエステルが生じるに十分な量で添加することを含んで成る方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを自動変速装置用流体、手動変速装置用流体または連続可変変速装置用流体の中のいずれか 1 つを含んで成る自動車変速装置用流体で使用する方法。

【請求項 6】

請求項 4 記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを極圧剤、抗摩耗剤、抗酸化剤もしくは抗酸化剤系、腐食抑制剤もしくは腐食抑制剤系、金属不活性化剤、防錆剤、摩擦調整剤、分散剤、清浄剤、染料、シールスウエル剤、消泡剤、界面活性

50

剤、粘度指数向上剤、粘度軽減剤、およびこれらの適切な任意組み合わせの中の１種以上の混合物を含んで成る添加剤と基油の混合物を含んで成る動力伝達装置用流体で使用する
方法。

【請求項 7】

動力伝達装置用流体が示す摩擦耐久性および／または抗シャダ性能を向上させる方法であって、

アルコールと水の混合物を含んで成る１番目の溶媒中でアルキルホスホネートジエステルにアルカリ化合物による加水分解をある程度受けさせることで反応混合物を生じさせ、
、

前記反応混合物を少なくとも１種の非極性有機溶媒を含んで成る２番目の溶媒で希釈することでアルキルホスホネートモノエステルを含有する有機相を生じさせ、

前記反応混合物を酸で酸性にする、
ことを含んで成る方法で作られたアルキルホスホネートモノエステルを動力伝達用流体に添加することを含んで成る方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明はアルキルホスホネートモノエステル (alkyl phosphonate monoesters) の製造方法および前記方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを含んで成る組成物に関する。アルキルホスホネートモノエステルは、潤滑用流体に例えば摩擦耐久性 (friction durability) および／または抗シャダ (anti-shudder) 性能などを与える添加剤として用いるに有用である。より詳細には、アルキルホスホネートモノエステルは動力伝達用流体 (power transmitting fluids)、例えば自動変速装置用流体 (automatic transmission fluids) (ATF)、手動変速装置用流体および／または連続可変変速装置 (continuously variable transmission) (CVT) 用流体などに入れる添加剤として用いるに有用である。

【背景技術】

【０００２】

現在のアルキルホスホネートモノエステルの製造方法は望ましくない工程条件、環境に優しくない成分および経済的ではない副生成物を伴う。例えば、最も一般的には、アルキルホスホネートモノエステルの加水分解を水性媒体中で行った後に鉱酸を用いた中和が行われている。しかしながら、そのような方法を疎水性アルキルホスホネートジエステルに適用するとゲル化と発泡が起こる。他の方法では低分子量のケトン、例えばアセトンおよびメチルエチルケトンなどが溶媒としてヨウ化ナトリウム (NaI) の存在下で用いられる。その結果として生じたモノ酸塩をイオン交換樹脂の使用で遊離酸に変化させることが行われている。別のアプローチは、水と混和し得る溶媒、例えばジオキサンおよび THF などを用いるアプローチであり、それらを用いると健康および環境上の懸念が生じる。その上、そのようないろいろな方法は、中間体を固相中で取り扱うことを伴う工程を必要とする。そのような取り扱いが望ましくなく、その上、生成物の収率および純度が低くなる。

【０００３】

従って、本技術分野では、経済的で環境に優しくかつ向上したアルキルホスホネートモノエステルが生じるように改良を受けさせた工程方法の必要性が存在する。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【０００４】

本開示の１つの態様ではアルキルホスホネートモノエステルの製造方法を提供する。本開示の別の態様では前記方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを提供する。本開示のさらなる態様では前記方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエ

10

20

30

40

50

ステルを含んで成る組成物を提供する。

【 0 0 0 5 】

本開示の 1 つの態様は、潤滑剤用添加剤として幅広く用いられているアルキルホスホネートモノエステルの経済的で環境に優しい製造方法に関係し得る。この方法に、ゲル化とび発泡の問題がなくなるように金属の水酸化物と水に不溶なホスホネートエステルの両方を可溶化し得る混合溶媒系を含めてもよい。1 つの態様では、追加的または別法として、固相成分の処理を回避する方法を提供する。1 つの態様では、追加的または別法として、工程条件が改善されるように均一な液相成分を生じさせてもよい。1 つの態様では、追加的または別法として、油溶性のアルキルホスホネートモノエステルを生じさせる。

【 0 0 0 6 】

1 つの態様では、潤滑剤に本明細書に記述する 1 種以上の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを含有させてもよい。そのような潤滑剤は耐久試験、例えば摩擦耐久試験などで向上した性能を示し得る。

【 0 0 0 7 】

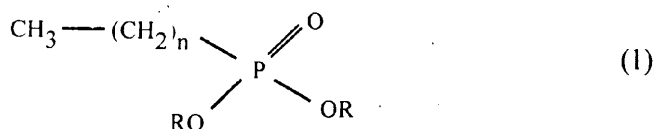
1 つの態様は、アルコールと水の混合物を含んで成る 1 番目の溶媒中でアルキルホスホネートジエステルにアルカリ化合物による加水分解をある程度受けさせることで反応混合物を生じさせ、前記反応混合物を少なくとも 1 種の非極性有機溶媒を含んで成る 2 番目の溶媒で希釈することでアルキルホスホネートモノエステルを含有する有機相を生じさせ、前記反応混合物を酸で酸性にすることを含んで成るアルキルホスホネートモノエステル製造方法を含んで成ることができる。

【 0 0 0 8 】

1 つの態様は、式 (1)

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



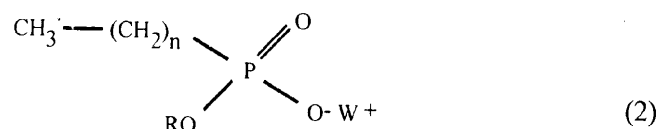
【 0 0 1 0 】

〔 式 (1) 中、 n は約 5 から約 25 であり (可能な線状、分枝状またはイソ - アルキル異性体の全部を包含)、そして各 R は独立してメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n - ブチル、 t - ブチル、イソブチルまたはこれらの任意の組み合わせから成る群から選択される 〕

で表されるアルキルホスホネートジエステルを式 (2)

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



【 0 0 1 2 】

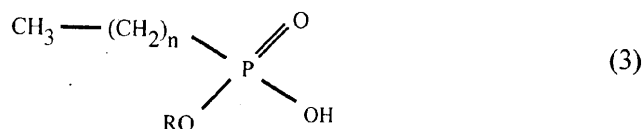
〔 式 (2) 中、 n は約 5 から約 25 であり (可能な線状、分枝状またはイソ - アルキル異性体の全部を包含)、 R はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n - ブチル、 t - ブチル、イソブチルまたはこれらの任意の組み合わせから成る群から選択され、そして W はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である 〕

で表される塩が生じるに十分な量のアルカリ金属化合物もしくはアルカリ土類金属化合物

およびアルコールと水を含んで成る溶媒混合物と反応させ、前記式(2)の反応生成物に酸を式(3)

【0013】

【化3】



10

【0014】

[式中、nは約5から約25であり(可能な線状、分枝状またはイソ-アルキル異性体の全部を包含)、Rはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、イソブチルまたはこれらの任意の組み合わせから成る群から選択される]で表されるアルキルホスホネートモノエステルが生じるに十分な量で添加することを含んで成るアルキルホスホネートモノエステル製造方法を含んでなることができる。

【0015】

1つの態様は、本開示の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを含んでなり得る。

【0016】

20

1つの態様は、動力伝達用流体が示す摩擦耐久性を向上させる方法を含んでなるものであり、この方法は、本開示の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを動力伝達用流体に添加することを含んで成る。

【0017】

1つの態様は、動力伝達用流体が示す抗シャダ耐久性を向上させる方法を含んでなるものであり、この方法は、本開示の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを動力伝達用流体に添加することを含んで成る。

【0018】

1つの態様は、動力伝達用流体用の添加剤を含んでなるものであり、この添加剤は、本開示の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを有効量で含有して成る。

30

【0019】

1つの態様は、動力伝達用流体を含んでなるものであり、これは、基油を主要量で含有しかつ本開示の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを有効量で含有して成る。

【0020】

本明細書および請求の範囲全体に渡って用いる如き「a」および/または「an」は1個または2個以上を指し得る。特に明記しない限り、本明細書および請求の範囲で用いる材料の量、特性、例えば分子量、パーセント、比率、反応条件などを表す数は全部あらゆるケースで用語「約」による修飾を受けていると理解されるべきである。従って、反対であることを示さない限り、本明細書および請求の範囲に挙げる数を表すパラメーターはおおよそであり、これは、本発明で得ることを探求する所望特性に応じて変わり得る。とにかく、本請求の範囲に適用する均当の原則を制限することを意図するものでないが、数を表すパラメーターは、各々、少なくとも、報告する有意なアラビア数字の数を考慮に入れかつ通常四捨五入技術を適用することによって解釈されるべきである。本発明の幅広い範囲を示す数の範囲およびパラメーターはおおよそであるにも拘らず、具体的な実施例で示される数値に関してはできるだけ正確に報告する。しかしながら、如何なる数値も本質的に個々の試験測定に標準偏差が見られる結果として必ず特定の誤差を含有する。

40

(態様の詳細な説明)

アルキルホスホネートモノエステルは、潤滑用流体に例えば摩擦耐久性および/または

50

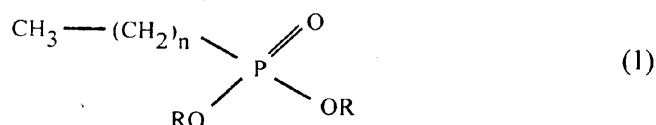
抗シャダ性能などを与える添加剤として用いるに有用である。より詳細には、アルキルホスホネートモノエステルは動力伝達用流体、例えば自動変速装置用流体（ＡＴＦ）、手動変速装置用流体および／または連続可変変速装置（ＣＶＴ）用流体〔無限可変変速装置（ＩＶＴ）用流体と表示される流体を包含〕などに入れる添加剤として用いるに有用である。潤滑用流体には、例えば動力伝達用流体、例えば自動変速装置用流体（ＡＴＦ）、手動変速装置用流体、連続可変変速装置（ＣＶＴ）用流体、または無限可変変速装置（ＩＶＴ）用流体などが含まれ得る。機能的流体には、基油、潤滑用流体および／または１種以上の追加的添加剤を含んで成る完全配合流体が含まれ得る。

【００２１】

１つの態様は、アルキルホスホネートモノエステルの製造方法を含み得る。この方法は、溶媒中でホスホネートジエステルにアルカリ化合物による加水分解をある程度受けさせることを包含し得る。ある程度の加水分解には、例えば前記ジエステルが有する一方のエステル基は加水分解を受けるがこのジエステルが有するもう一方のエステル基は加水分解を受けないことなどが含まれる。そのようなホスホネートジエステルには長炭素鎖のホスホネートジエステルが含まれ得る。そのようなホスホネートジエステルは例えば炭素原子を約６から炭素原子を約２６個含有し得る。さらなる例として、そのようなホスホネートジエステルは炭素原子を約１４個以上含有し得る。さらなる例として、そのようなホスホネートジエステルは炭素原子を約１８個含有し得る。そのようなホスホネートジエステルは式（１）：

【００２２】

【化４】



【００２３】

〔式中、 n は約５から約２５であってもよく（可能な線状、分枝状またはイソ・アルキル異性体の全部を包含）、そして各 R は独立してメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 t -ブチル、イソブチルまたはこれらの任意の組み合わせを包含する群から選択される〕

で表される構造を含んで成り得る。

【００２４】

本発明の１つの態様における方法は、反応が迅速かつ選択的に起こるように均一な反应用媒体を与え得る水・アルコール混合溶媒系の中で長炭素鎖のホスホネートジエステルにアルカリによる加水分解を受けさせることを含んで成り得る。

【００２５】

そのようなアルカリ化合物はⅠ族またはⅡ族の金属のいずれかを含んで成り得る。前記アルカリ化合物は、特に、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属および／またはこれらの水酸化物を含んで成り得る。例えば、前記アルカリ化合物はカリウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、バリウムまたはこれらの水酸化物を含んで成り得る。前記アルカリ化合物は例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化アルミニウムおよび／または水酸化亜鉛を含んで成り得る。

【００２６】

前記溶媒は溶媒系もしくは混合物を含んで成り得る。例えば、前記溶媒はアルコールと水の混合物を含んで成り得る。前記アルコールは低分子量のアルコールを含んで成り得る。前記アルコールは例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 t -ブタノール、ペンタノール、およびこれらのイソおよび分枝状異性体の少なくとも１種を含んで成り得る。更に、このアルコールは還流温度で水と混和し得

10

20

30

40

50

る。水とアルコールの比率は前記溶媒混合物の中の水の重量パーセントとアルコールの重量パーセントで表して例えば約 1 : 10 から約 10 : 1 であってもよい。さらなる例として、水とアルコールの比率は前記溶媒混合物の中の水の重量パーセントとアルコールの重量パーセントで表して約 1 : 4 から約 2 : 1 であってもよい。さらなる例として、水とアルコールの比率は前記溶媒混合物の中の水の重量パーセントとアルコールの重量パーセントで表して約 1 : 1 . 1 であってもよい。

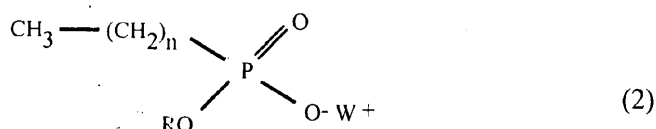
【 0 0 2 7 】

アルキルホスホネートジエステルとアルカリ金属化合物のモル比は約 1 . 0 : 1 . 5 であってもよい。例えば、アルコールと水の溶媒混合物の存在下で前記式 (1) で表されるアルキルホスホネートジエステルとアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物を式 (2)

10

【 0 0 2 8 】

【 化 5 】



【 0 0 2 9 】

[式中、n は約 5 から約 25 であってもよく (可能な線状、分枝状またはイソ - アルキル異性体の全部を包含)、各 R はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル、イソブチルまたはこれらの任意組み合わせを包含する群から選択され、そして W はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である]

20

で表されるモノエステル塩が生じるに十分な量で反応させてもよい。

【 0 0 3 0 】

前記反応混合物、例えば前記式 (2) で表されるモノエステル塩を 2 番目の溶媒で希釈して有機相を生じさせてもよい。この 2 番目の溶媒に少なくとも 1 種の非極性有機溶媒を含めてもよい。この非極性有機溶媒に例えば鉱油、合成油および / またはこれらの混合物の中の 1 種以上を含めてもよい。さらなる例として、前記非極性有機溶媒にアルカン、線状エーテル、環状エーテル、ハロゲン置換炭化水素、芳香族炭化水素、シクロアルカンおよび / またはこれらの混合物を含めてもよい。そのような非極性有機溶媒を約 20 重量 % から約 50 重量 % の量で存在させてもよい。

30

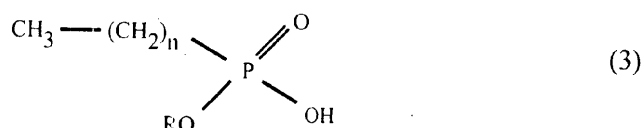
【 0 0 3 1 】

前記反応混合物を酸で酸性にしてもよい。この酸に鉱酸、カルボン酸、燐酸、亜燐酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、硫酸および / またはこれらの混合物または前駆体を含めてもよい。更に、そのような酸には適切な塩基中和剤のいずれも含まれ得る。その酸性にした反応混合物は有機相と水相を含んで成る液状の 2 相を形成し得る。次に、この 2 相を分離して有機相を得てもよい。例えば重力による分離、傾斜法または遠心力などで前記相を互いから分離してもよい。前記有機相にさらなる処理、例えば蒸留などを受けさせることで前記アルキルホスホネートモノエステルを得てもよい。このアルキルホスホネートモノエステルは油溶性であり得、式 (3)

40

【 0 0 3 2 】

【 化 6 】



【 0 0 3 3 】

[式中、n は約 5 から約 25 であり (可能な線状、分枝状またはイソ - アルキル異性体の

50

全部を包含)、Rはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、イソブチルまたはこれらの任意組み合わせから成る群から選択される]で表される構造を含んで成り得る。

【0034】

このアルキルホスホネートモノエステルは例えばジアルキルアルキルホスホネートおよび/またはアルキルホスホン酸などを含有することができる。その反応生成物は高純度であり得る。例えば、前記有機相が含有する前記ジエステルの量は約0.2重量%以上から約1.1重量%以下であり得る。さらなる例として、前記有機相が含有するジエステルの量は約0.6重量%以上から約1.1重量%以下であり得る。さらなる例として、前記有機相が含有するジエステルの量は約0.75重量%以上から約1.1重量%以下であり得る。更に、前記有機相が含有するアルキルホスホネートモノエステルの量は約95重量%以上であり得る。

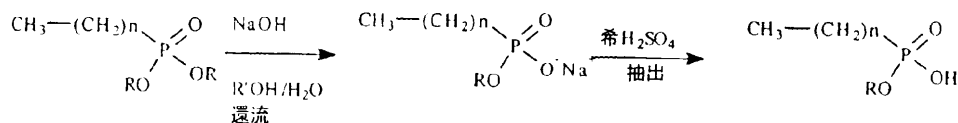
10

【0035】

本発明の1つの態様を説明する化学的反応を以下に示す：

【0036】

【化7】



20

【0037】

ここで、nは約5から約25を包含(可能な線状、即ちn-、および分枝状、即ちイソ-アルキル異性体の全部を包含)し得る。例えば、そのようなアルキル基には2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、イソデシル、ドデシル、ヘキサデシルおよびオクタデシルが含まれ得る。R基はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルまたはこれらの組み合わせであってもよい。

【0038】

本発明に従うアルキルホスホネートモノエステルの製造は数多くの利点を包含し、例えば反応のあらゆる段階で液相を用いて問題なく処理することができることなどを包含する。本発明に従う方法では固相を取り扱う必要も不溶を取り扱う必要もない。固相を用いた処理では特定の欠点、例えば取り扱いが困難であること、および生成物の収率が低いことなどの欠点が生じ得る。さらなる利点には、環境に優しい成分および中間体を使用することによってそれらが反応にさらされた時の危険が低いことが含まれる。別の利点は、反応が非常に選択的であることと二酸がほとんど全く生成しない点にある。従って、本方法は、生成物が高い収率で生じる点で反応体の廃棄量が最小限である。別の利点は、本方法は現在の方法に比べて迅速であることから製造者の時間が節約されかつより多量の生産をより短い時間で行うことが可能になる点にある。

30

【0039】

本発明の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを潤滑用流体、例えば動力伝達用流体などとして用いられる潤滑用流体に含有させると、利益および利点を得ることができる。特に、そのような流体は向上した耐久性を示しそして/または向上した抗シャグ性能を示し得る。さらなる利点は、初期の摩擦(動力をタイヤに伝達する能力)が低いことでそれが改善される点にある。その上、本発明の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを混合するとまた初期のトルク性能も向上し得る。

40

【0040】

本発明の1つの態様に従って製造したアルキルホスホネートモノエステル化合物を含有させた動力伝達用流体を低速摩擦試験機(Low Velocity Friction Apparatus)(「LVFA」)耐久試験で試験した時、このモノエステル化合

50

物を含有させた前記流体が示した摩擦耐久性の持続期間は、ジエステルである対照物を含有させた動力伝達用流体が示したそれに比較して長く、ほぼ2倍有効である。従って、配合者が前記モノエステル化合物を用いてジエステル（即ち加水分解を受けさせていない）対照物である成分を用いた時に達成される結果に匹敵する結果を達成しようとする場合、そのような成分の使用量を約50%少なくすることができるであろう。

【0041】

例えば、低速摩擦試験機（「LVFA」）耐久試験システム（JASO M349）を用いて動力伝達用流体試験サンプルに試験を受けさせた。その試験サンプルにモノエステル化合物含有サンプル、ジエステル化合物含有サンプル、またはいずれも含有させていないサンプルを含めた。耐久性を、速度に対比させた摩擦係数の比較が負の傾きを示すようになるまでの時間数で示した。次に、このデータに線形回帰解析による解析を受けさせた。回帰係数により、前記モノエステル化合物を含有させた流体の方が前記ジエステルを含有させた流体よりも流体の耐久時間が長い点でほぼ2倍有効であることが分かった。

【0042】

本発明に従う潤滑用流体に、この流体の特性を向上させる他の有利な添加剤を含有させてもよく、そのような他の有利な添加剤は、最終的に、運搬手段が全体として示す性能および燃料経済性の向上に関係する。そのような添加剤に例えば極圧剤、抗摩耗剤、抗酸化剤もしくは抗酸化剤系、腐食抑制剤もしくは腐食抑制剤系、金属不活性化剤、防錆剤、摩擦調整剤、分散剤、清浄剤、染料、シールスウェル剤（seal swell agent）、消泡剤、界面活性剤、粘度指数向上剤、粘度軽減剤（viscosity modifier）、香料もしくは臭気隠し（odor mask）、およびこれらの適切な任意組み合わせの中のいずれかの1種以上を含めてもよい。例えば、摩擦調整剤の個々の種類および量は個々の用途各々の要求にユニークかつ特異的である。

【0043】

更に、本発明に従う潤滑用流体を基油と組み合わせて用いてもよい。そのような基油に個々の用途に適した基油または基油混合物のいずれも含まれ得る。本発明のいくつかの態様では、添加剤を添加剤パッケージ濃縮物（additive package concentrate）の状態で提供してもよい。前記アルキルホスホネートモノエステルが添加剤パッケージの中の1つの添加剤を含んでなるようにしてもよい。特に、動力伝達用流体、例えばATF、MTFまたはCVT用流体など用の添加剤パッケージには、本発明に従って製造したアルキルホスホネートモノエステルを有効量で含有させてもよい。有効量は、抗シャダ特性を向上させそして/または摩擦耐久性を向上させるに適した量を包含し得る。

【0044】

更に、本発明のいくつかの態様には希釈剤、例えば希釈用油などを含めてもよい。前記添加剤パッケージの混合、溶解および輸送を容易にする目的でそれに希釈剤を含有させてもよい。そのような希釈剤は基油および/または添加剤パッケージと相溶し得るものであってもよい。このような希釈剤を当該濃縮物の中に適切な任意量で存在させてもよい。適切な希釈剤には潤滑粘度の加工油が含まれ得る。ガストーリキッド（gas-to-liquid）方法を用いて適切なベースストック（base stocks）を製造することができる。

【実施例】

【0045】

2リットルの丸底フラスコに凝縮器、熱電対探針および機械的攪拌機を取り付けて、このフラスコにジメチルオクタデシルホスホネート（DMOP）を307g、H₂Oを172gおよびn-プロピルアルコールを184g仕込んだ。この溶液を70で攪拌しながらこれに44.0gの水酸化ナトリウム（NaOH）を一度に加えた。初期の発熱が静まった後の混合物を攪拌しながら加熱して急速な還流（87）に3時間保持した。深黄色の透明な溶液を65に冷却した後、260mLのヘプタンで希釈した。ホスホン酸のナ

トリウム塩が入っている前記溶液を攪拌しながら20%の H_2SO_4 で酸性にした(pH = 3 - 3.5)。この混合物を5分間激しく攪拌した後、液層に分離させた。濃密な水層を反応用フラスコの下部に位置するストップコックを通して排出させた。前記フラスコの中の有機層を溶媒から125の真空蒸留(25 - 28 mmHg)で分離すると濃密な液状残留物が残存した。この濃密な液状残留物を前記フラスコから注ぎ出した。この生成物の重量は293.2 gであった(回収率99.3%)。これらの分析データおよび分光測定データを図1 - 3に示す。

【0046】

誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma)(「ICP」)分析により、計算した燐含有量とICPで測定したパーセントの間に良好な一致が見られた。燐のパーセントは約9.00%である一方、計算した燐含有量は約8.89%であった。ASTM D664を用いて全酸価(「TAN」)値を測定した結果、1 g当たり約165.8 mgのKOHであった(計算した値は1 g当たり約160.9 mgのKOHであった)。この値は、結果として得た生成物の純度が高いことを支持している。P³¹-NMRを用いて不純物の定量測定を実施し、それに根拠のあるサンプルを用いたスパイキング(spiking)実験を伴わせた。

【0047】

図1に示したオクタデシルホスホン酸モノメチルエステルのP³¹-NMRスペクトル(CDC1₃とn-ヘキシルアミンの溶媒系の中で実施)は、この成分のピークが存在することを示している。図2に示したオクタデシルホスホン酸モノメチルエステルのC¹³-NMRスペクトル(CDC1₃中で実施)は、この成分のピークが存在することを示している。図3に示したオクタデシルホスホン酸モノメチルエステルのH-NMR(即ちプロトンNMR)スペクトル(CDC1₃中で実施)は、この成分のピークが存在することを示している。これらの図は、生成物中に存在する不純物の量が約10%以下であり得ることを示している。詳細には、この生成物が含有するジメチルオクタデシルホスホネートジエステル(DMOP)の量は約0.25%でありそして/または完全に加水分解されたジメチルホスホネートジエステルの量は約0.6%であり得る。

【0048】

本開示を説明および実施例としてかなり詳細に記述してきたが、これらの態様はいろいろな修正および代替形態を受け易く、挙げた具体的な態様に限定されないと理解されるべきである。そのような具体的な態様は本発明を限定することを意図するものでなく、それとは反対に、本発明に本発明の精神および範囲内に入るあらゆる変形、均当物および代替を包含させると理解されるべきである。

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

1. アルキルホスホネートモノエステルの製造方法であって、

アルコールと水の混合物を含んで成る1番目の溶媒中でアルキルホスホネートジエステルにアルカリ化合物による加水分解をある程度受けさせることで反応混合物を生じさせ、

前記反応混合物を少なくとも1種の非極性有機溶媒を含んで成る2番目の溶媒で希釈することでアルキルホスホネートモノエステルを含有する有機相を生じさせ、

前記反応混合物を酸で酸性にする、
ことを含んで成る方法。

2. 前記反応混合物を前記2番目の溶媒で希釈することで有機相と水相を含有する2相の液状混合物を生じさせる上記1記載の方法。

3. 更に、

前記有機相を前記水相から分離し、そして

前記2番目の溶媒を除去する、

ことも含んで成る上記2記載の方法。

4. 更に、前記有機相を蒸留して前記アルキルホスホネートモノエステルを得ることも含んで成る上記1記載の方法。

５． 前記有機相が前記ジエステルを約 0.2 重量%以上から約 1.1 重量%以下の量で含有する上記 1 記載の方法。

６． 前記有機相がアルキルホスホネートモノエステルを約 95 重量%以上含有する上記 1 記載の方法。

７． 前記非極性有機溶媒が合成油、鉱油またはこれらの混合物の中の 1 種以上を含んで成る上記 1 記載の方法。

８． 前記非極性有機溶媒がアルカン、線状エーテル、環状エーテル、ハロゲン置換炭化水素、芳香族炭化水素、シクロアルカンおよびこれらの混合物の中の 1 種以上を含んで成る上記 1 記載の方法。

９． 前記アルキルホスホネートジエステルに加水分解をある程度受けさせることがアルキルホスホネートジエステルに加水分解をある程度受けさせることでモノエステル塩を生じさせることを含んで成る上記 1 記載の方法。

１０． 前記アルコールが低分子量のアルコールを含んで成る上記 1 記載の方法。

１１． 前記アルコールが還流温度で水と混和し得る上記 1 記載の方法。

１２． 前記アルコールがメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、これらのイソおよび分枝異性体およびこれらの混合物の中の少なくとも 1 種を含んで成る上記 1 記載の方法。

１３． 水とアルコールの比率が前記溶媒混合物の中の水の重量パーセントとアルコールの重量パーセントで表して約 1:10 から約 10:1 である上記 1 記載の方法。

１４． 水とアルコールの比率が前記溶媒混合物の中の水の重量パーセントとアルコールの重量パーセントで表して約 1:1.1 である上記 1 記載の方法。

１５． 前記アルカリ金属化合物もしくはアルカリ土類金属化合物が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムおよび/または水酸化亜鉛の中の少なくとも 1 種を含んで成る上記 1 記載の方法。

１６． 前記酸が鉱酸、カルボン酸、燐酸、亜燐酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、硫酸および/またはこれらの混合物の中の少なくとも 1 種を含んで成る上記 1 記載の方法。

１７． 上記 1 記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを自動変速装置用流体、手動変速装置用流体または連続可変変速装置用流体の中のいずれか 1 つを含んで成る自動車変速装置用流体で用いる使用。

１８． 上記 1 記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを極圧剤、抗摩耗剤、抗酸化剤もしくは抗酸化剤系、腐食抑制剤もしくは腐食抑制剤系、金属不活性化剤、防錆剤、摩擦調整剤、分散剤、清浄剤、染料、シールスウエル剤、消泡剤、界面活性剤、粘度指数向上剤、粘度軽減剤、香料もしくは臭気隠し、およびこれらの適切な任意組み合わせの中の 1 種以上の混合物を含んで成る添加剤と基油の混合物を含んで成る動力伝達装置用流体で用いる使用。

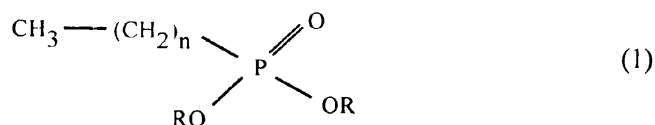
１９． 上記 1 記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを含んで成る潤滑剤。

２０． 上記 1 記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステル。

２１． アルキルホスホネートモノエステルの製造方法であって、

式(1)

【化 1】



[式(1)中、nは約 5 から約 25 であり(可能な線状、分枝状またはイソ-アルキル異性体の全部を包含)、そして各 R は独立してメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、イソブチルまたはこれらの任意の組み合わせから成る群から選

10

20

30

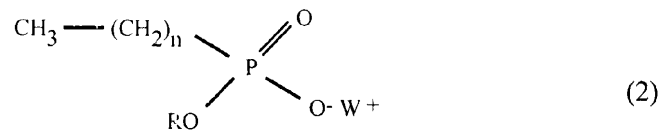
40

50

択される]

で表されるアルキルホスホネートジエステルを式(2)

【化2】

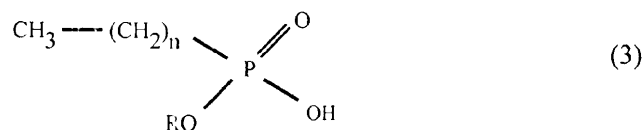


[式(2)中、nは約5から約25であり(可能な線状、分枝状またはイソ-アルキル異性体の全部を包含)、Rはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、イソブチルまたはこれらの任意の組み合わせから成る群から選択され、そしてWはアルカリ金属またはアルカリ土類金属である]

で表される塩が生じるに十分な量のアルカリ金属化合物もしくはアルカリ土類金属化合物およびアルコールと水を含んで成る溶媒混合物と反応させ、

前記式(2)の反応生成物に酸を式(3)

【化3】



[式中、nは約5から約25であり(可能な線状、分枝状またはイソ-アルキル異性体の全部を包含)、Rはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、イソブチルまたはこれらの任意の組み合わせから成る群から選択される]

で表されるアルキルホスホネートモノエステルが生じるに十分な量で添加することを含んで成る方法。

22. 前記アルコールがメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、これらのイソおよび分枝状異性体および/またはこれらの混合物の中の少なくとも1種を含んで成る上記21記載の方法。

23. 水とアルコールの比率が前記溶媒混合物の中の水の重量パーセントとアルコールの重量パーセントで表して約1:10から約10:1である上記21記載の方法。

24. 水とアルコールの比率が前記溶媒混合物の中の水の重量パーセントとアルコールの重量パーセントで表して約1:1.1である上記21記載の方法。

25. nが約13から約25を包含する上記21記載の方法。

26. 前記アルカリ金属化合物もしくはアルカリ土類金属化合物が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムおよび/または水酸化亜鉛の中の少なくとも1種を含んで成る上記21記載の方法。

27. 前記酸が鉱酸、カルボン酸、リン酸、亜リン酸、硫酸、硝酸、塩酸、過塩素酸および/またはこれらの混合物の中の少なくとも1種を含んで成る上記21記載の方法。

28. 前記アルキルホスホネートモノエステルがジアルキルホスホネートおよび/またはアルキルホスホン酸を含有して成る上記21記載の方法。

29. 上記21記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを自動変速装置用流体、手動変速装置用流体または連続可変変速装置用流体の中のいずれか1つを含んで成る自動車変速装置用流体で用いる使用。

30. 上記21記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを極圧剤、抗摩耗剤、抗酸化剤もしくは抗酸化剤系、腐食抑制剤もしくは腐食抑制剤系、金属不活性化剤、防錆剤、摩擦調整剤、分散剤、清浄剤、染料、シールスウエル剤、消泡剤、界面活性剤、粘度指数向上剤、粘度軽減剤、香料もしくは臭気隠し、およびこれらの適切

10

20

30

40

50

な任意組み合わせの中の 1 種以上の混合物を含んで成る添加剤と基油の混合物を含んで成る動力伝達装置用流体で用いる使用。

31. 上記 21 記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステルを含んで成る潤滑剤。

32. 上記 21 記載の方法に従って作られたアルキルホスホネートモノエステル。

33. 動力伝達装置用流体が示す摩擦耐久性および/または抗シャグ性能を向上させる方法であって、

アルコールと水の混合物を含んで成る 1 番目の溶媒中でアルキルホスホネートジエステルにアルカリ化合物による加水分解をある程度受けさせることで反応混合物を生じさせ、

10

前記反応混合物を少なくとも 1 種の非極性有機溶媒を含んで成る 2 番目の溶媒で希釈することでアルキルホスホネートモノエステルを含有する有機相を生じさせ、

前記反応混合物を酸で酸性にする、
ことを含んで成る方法で作られたアルキルホスホネートモノエステルを動力伝達用流体に添加することを含んで成る方法。

34. 動力伝達装置用流体用の添加剤であって、

アルコールと水の混合物を含んで成る 1 番目の溶媒中でアルキルホスホネートジエステルにアルカリ化合物による加水分解をある程度受けさせることで反応混合物を生じさせ、

前記反応混合物を少なくとも 1 種の非極性有機溶媒を含んで成る 2 番目の溶媒で希釈することでアルキルホスホネートモノエステルを含有する有機相を生じさせ、

20

前記反応混合物を酸で酸性にする、
ことを含んで成る方法で作られたアルキルホスホネートモノエステルを有効量で含んで成る添加剤。

35. 動力伝達装置用流体であって、基油を主要量で含有しかつ

アルコールと水の混合物を含んで成る 1 番目の溶媒中でアルキルホスホネートジエステルにアルカリ化合物による加水分解をある程度受けさせることで反応混合物を生じさせ、

前記反応混合物を少なくとも 1 種の非極性有機溶媒を含んで成る 2 番目の溶媒で希釈することでアルキルホスホネートモノエステルを含有する有機相を生じさせ、

30

前記反応混合物を酸で酸性にする、
ことを含んで成る方法で作られたアルキルホスホネートモノエステルを有効量で含有して成る動力伝達装置用流体。

【図面の簡単な説明】

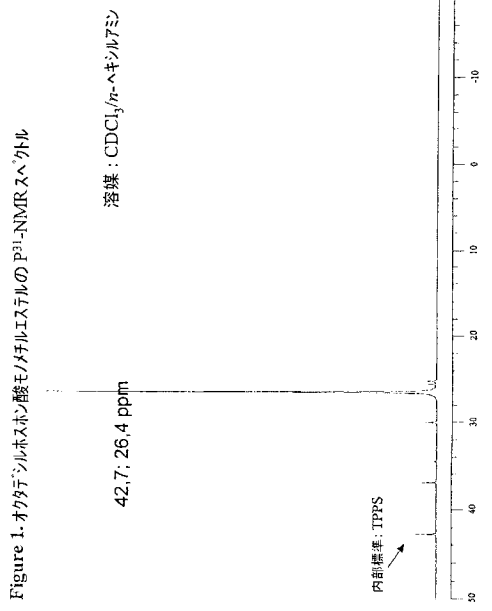
【0049】

【図 1】図 1 に、1 つの態様の分光データが基になった P^{31} -NMR データを示す。

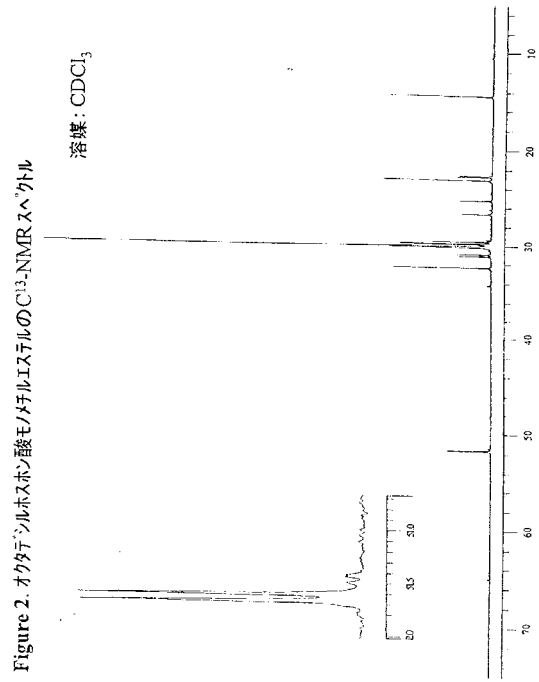
【図 2】図 2 に、1 つの態様の分光データが基になった C^{13} -NMR データを示す。

【図 3】図 3 に、1 つの態様の分光データが基になった H-NMR (即ちプロトン-NMR) データを示す。

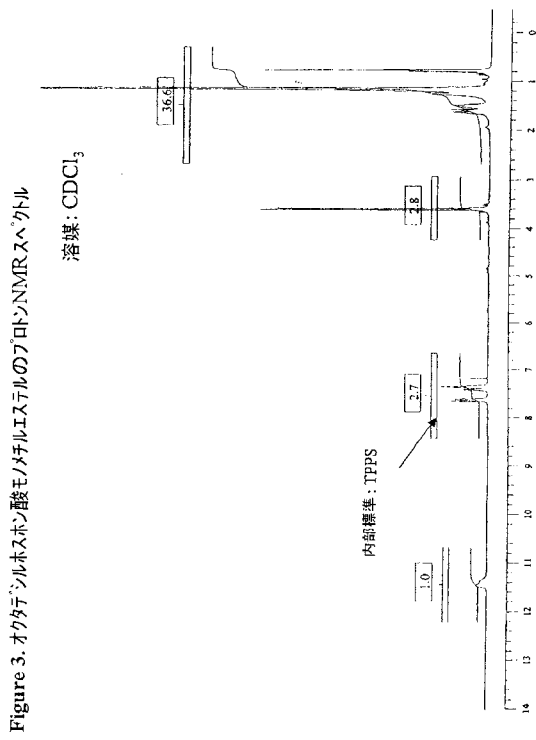
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特開昭53-050165(JP,A)
特開平03-020395(JP,A)
特開2003-129079(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07F 9/40