

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7702523号  
(P7702523)

(45)発行日 令和7年7月3日(2025.7.3)

(24)登録日 令和7年6月25日(2025.6.25)

(51)国際特許分類	F I
C 1 0 M 169/04 (2006.01)	C 1 0 M 169/04
C 1 0 M 159/12 (2006.01)	C 1 0 M 159/12
C 1 0 M 177/00 (2006.01)	C 1 0 M 177/00
C 1 0 M 125/10 (2006.01)	C 1 0 M 125/10
C 1 0 M 137/10 (2006.01)	C 1 0 M 137/10
A	
請求項の数 15 外国語出願 (全26頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2024-53879(P2024-53879)	(73)特許権者	391007091
(22)出願日	令和6年3月28日(2024.3.28)		アフトン・ケミカル・コーポレーション
(65)公開番号	特開2024-146888(P2024-146888 A)		Afton Chemical Corporation
(43)公開日	令和6年10月15日(2024.10.15)		アメリカ合衆国バージニア州 23219
審査請求日	令和6年5月30日(2024.5.30)		リッチモンド・スプリングストリート5
(31)優先権主張番号	18/193,789		00
(32)優先日	令和5年3月31日(2023.3.31)	(74)代理人	110000109
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士法人特許事務所サイクス
早期審査対象出願		(72)発明者	クナウス、ブランドン
			アメリカ合衆国 バージニア州 2312
			0 モーズリー、フォックス コーヴ サ
			ークル 15684
		(72)発明者	エドワーズ、デイヴィッド
			アメリカ合衆国 バージニア州 2323
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改善された銅腐食のための耐摩耗システム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

潤滑組成物であって、

潤滑粘度を有する大部分の1つ又は複数の基油、及び

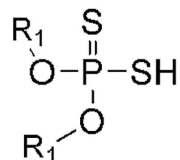
(a)有機ヒドロキシ化合物を五硫化リンと反応させて反応生成物を形成する工程、(b)前記反応生成物を蒸留し、凝縮物を回収する工程、及び(c)前記凝縮物を、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩のうちの1つ又は複数を含む塩基性又は中性金属化合物で中和して、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を形成する工程、を含むプロセスによって製造される、前記有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を含む、潤滑組成物；

ここで、前記反応生成物は、下記式1の構造を有するジチオリン酸ジエステルを含有するものであり、

前記凝縮物は、前記反応生成物に由来する多硫化リンの含有量が1重量%未満である、下記式1の構造を有するジチオリン酸ジエステルであり、

式1：

## 【化 1】



式 1 において、R<sup>1</sup>は、前記有機ヒドロキシ化合物に由来する残基である。

10

## 【請求項 2】

前記蒸留が、少なくとも 50 の温度、少なくとも 0.1 トルの圧力、又はそれらの組合せのうちの 1 つ又は複数で行われ、及び / 又は前記凝縮物が、10 以下の温度で回収され、及び / 又は前記蒸留が、流下膜式蒸発器、薄膜蒸発器、遠心薄膜蒸発器、短行程蒸発器、又はそれらの組合せにおいて行われる、

請求項 1 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 3】

前記凝縮物が、ジアルキルジチオリン酸を含み、及び / 又は前記ジアルキルジチオリン酸が、ジプロピルジチオリン酸、ジイソプロピルジチオリン酸、ジブチルジチオリン酸、ジイソブチルジチオリン酸、又はこれらの組合せを含む、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

20

## 【請求項 4】

前記塩基性又は中性金属化合物が、アルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル、銅、チタン、ジルコニウム、亜鉛、又はそれらの組合せの金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩であり、及び / 又は前記塩基性又は中性金属化合物が、モル過剰の酸化亜鉛である、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 5】

前記有機ヒドロキシ化合物が、C1 ~ C6 直鎖若しくは分岐アルコール、ヒドロキシシリルアル化合物、又はそれらの混合物であり、及び / 又は有機ヒドロキシ化合物は、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、フェノール、ナフトール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、iso-ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、オクタデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンチルアルコール、フェニルアルコール、ブチルフェニルアルコール、シクロヘキシルアルコール、メチルシクロペンチルアルコール、プロペニルアルコール、ブテニルアルコール、又はそれらの組合せである、

30

請求項 1 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 6】

前記有機ヒドロキシ化合物がエチルヘキシルアルコールであり、前記反応生成物がジ-エチルヘキシルジチオリン酸及び 1 つ又は複数の多硫化リンを含み、前記凝縮物が前記ジ-エチルヘキシルジチオリン酸を含み、前記 1 つ又は複数の多硫化リンを実質的に含まず、前記凝縮物が酸化亜鉛と更に反応して前記有機金属リンを備える耐摩耗添加剤を形成する、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

40

## 【請求項 7】

前記潤滑組成物が、0.1 ~ 5 重量%の有機金属リンを備える耐摩耗添加剤を含み、及び / 又は前記有機ヒドロキシ化合物が、4 : 1 ~ 10 : 1 の前記五硫化リンに対するモル比で提供され、及び / 又は前記塩基性又は中性金属化合物が、0.01 : 1 ~ 0.5 : 1 の前記有機ヒドロキシ化合物に対するモル比で提供される、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 8】

潤滑組成物用の、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤を調製する方法であって、前記方

50

法は、

有機ヒドロキシ化合物を五硫化リンと反応させて反応生成物を形成することと、

前記反応生成物を蒸留し、そこから凝縮物を回収することと、

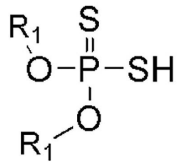
前記凝縮物を、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩のうちの1つ又は複数を含む塩基性又は中性金属化合物で中和して、前記有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を形成することを含む、方法；

ここで、前記反応生成物は、下記式1の構造を有するジチオリン酸ジエステルを含有するものであり、

前記凝縮物は、前記反応生成物に由来する多硫化リンの含有量が1重量%未満である、下記式1の構造を有するジチオリン酸ジエステルであり、

式1：

【化2】



式1において、R<sup>1</sup>は、前記有機ヒドロキシ化合物に由来する残基である。

【請求項9】

前記蒸留が、少なくとも80の温度及び少なくとも0.4トルの圧力で行われ、及び/又は前記凝縮物が、10以下の温度で回収され、及び/又は前記蒸留が、流下膜式蒸発器、薄膜蒸発器、遠心薄膜蒸発器、短行程蒸発器、又はそれらの組合せにおいて行われる、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記凝縮物が、ジアルキルジチオリン酸を含み、及び/又は前記ジアルキルジチオリン酸が、ジプロピルジチオリン酸、ジイソプロピルジチオリン酸、ジブチルジチオリン酸、ジイソブチルジチオリン酸、又はこれらの組合せである、請求項8に記載の方法。

【請求項11】

前記塩基性又は中性金属化合物が、アルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル、銅、チタン、ジルコニウム、亜鉛、又はそれらの組合せの金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩であり、及び/又は前記塩基性又は中性金属化合物がモル過剰の酸化亜鉛である、請求項8に記載の方法。

【請求項12】

前記有機ヒドロキシ化合物が、C1~C6直鎖若しくは分岐アルコール、ヒドロキシアール化合物、又はそれらの混合物であり、及び/又は有機ヒドロキシ化合物は、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、フェノール、ナフトール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、iso-ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、オクタデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンチルアルコール、フェニルアルコール、ブチルフェニルアルコール、シクロヘキシルアルコール、メチルシクロペンチルアルコール、プロペニルアルコール、ブテニルアルコール、又はそれらの組合せである、請求項8に記載の方法。

【請求項13】

前記有機ヒドロキシ化合物がイソプロピルアルコールであり、前記反応生成物がジイソプロピルジチオリン酸及び1つ又は複数の多硫化リンを含み、前記凝縮物が前記ジイソプロピルジチオリン酸を含み、前記1つ又は複数の多硫化リンを実質的に含まず、前記凝縮

10

20

30

40

50

物がモル過剰の酸化亜鉛で中和される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記有機ヒドロキシ化合物が、前記五硫化リンに対して 4 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で提供され、及び / 又は前記塩基性又は中性金属化合物が、前記有機ヒドロキシ化合物に対して 0 . 0 1 : 1 ~ 0 . 5 : 1 のモル比で提供される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 5】

( a ) 有機ヒドロキシ化合物を五硫化リンと反応させて反応生成物を形成する工程、( b ) 前記反応生成物を蒸留し、凝縮物を回収する工程、及び ( c ) 前記凝縮物を、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩のうちの 1 つ又は複数を含む塩基性又は中性金属化合物で中和して、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を形成する工程、を含む

10

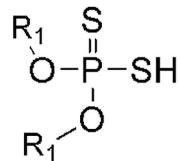
プロセスによって製造される、潤滑組成物用の、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩；

ここで、前記反応生成物は、下記式 1 の構造を有するジチオリン酸ジエステルを含有するものであり、

前記凝縮物は、前記反応生成物に由来する多硫化リンの含有量が 1 重量 % 未満である、下記式 1 の構造を有するジチオリン酸ジエステルであり、

式 1 :

【化 3】



20

式 1 において、 $\text{R}^1$  は、前記有機ヒドロキシ化合物に由来する残基である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤、及び改善された銅腐食を有する有機金属リンを備える耐摩耗添加剤を含む潤滑組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

潤滑組成物は、低摩耗と低摩擦との間のバランスをとり、同時に、他の性能上の欠点を最小化するように設計される。例えば、一般に ZDDP として知られているジアルキルジチオリン酸亜鉛は、エンジンオイル、トランスミッション液、及び / 又は油圧作動油などの潤滑剤において広く使用されている耐摩耗添加剤である。しかし、ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、良好な耐摩耗及び極圧性能を有する一方、これらの添加剤は、いくつかの状況において、金属、特に銅及び青銅金属を腐食する傾向を有してもよい。

40

【発明の概要】

【0003】

1 つの手法又は実施形態では、潤滑組成物は、潤滑粘度を有する大部分の 1 つ又は複数の基油と、( a ) 有機ヒドロキシ化合物を五硫化リンと反応させて反応生成物を形成する工程、( b ) 反応生成物を蒸留し、凝縮物を回収する工程、及び ( c ) 凝縮物を、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩のうちの 1 つ又は複数を含む塩基性又は中性金属化合物で中和して、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を形成する工程を含むプロセスによって製造される、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を含んで記載される。

【0004】

50

別の手法又は実施形態では、前段落の潤滑組成物は、任意の組合せで、任意選択の特徴又は実施形態を含んでもよい。これらの任意選択の特徴又は実施形態は、以下の1つ又は複数を含んでもよい：蒸留は、少なくとも約50の温度、少なくとも約0.1トルの圧力、又はそれらの組合せのうちの1つ又は複数で行われ、及び/又は凝縮物は、約10以下の温度で回収され、及び/又は蒸留は、流下膜式蒸発器、薄膜蒸発器、遠心薄膜蒸発器、短行程蒸発器、又はそれらの組合せにおいて行われ、及び/又は凝縮物はジアルキルジチオリン酸を含み、及び/又はジアルキルジチオリン酸がジプロピルジチオリン酸、ジイソプロピルジチオリン酸、ジブチルジチオリン酸、ジイソブチルジチオリン酸、又はそれらの組合せであり、塩基性又は中性金属化合物は、アルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル、銅、チタン、ジルコニウム、亜鉛、又はそれらの組合せの金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩であり、及び/又は塩基性又は中性金属化合物は、モル過剰の酸化亜鉛であり、及び/又は有機ヒドロキシ化合物は、C1~C6直鎖若しくは分岐アルコール、ヒドロキシアルキル化合物、又はそれらの混合物であり、及び/又は有機ヒドロキシ化合物は、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、フェノール、ナフトール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、iso-ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、オクタデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンチルアルコール、フェニルアルコール、ブチルフェニルアルコール、シクロヘキシルアルコール、メチルシクロペンチルアルコール、プロベニルアルコール、ブテニルアルコール、又はそれらの組合せであり、及び/又は有機ヒドロキシ化合物がエチルヘキシルアルコールであり、反応生成物が、ジ-エチルヘキシルジチオリン酸及び1つ又は複数の多硫化リンを含み、凝縮物が、ジ-エチルヘキシルジチオリン酸を含み、1つ又は複数の多硫化リンを実質的に含まず、凝縮物が、酸化亜鉛と更に反応して、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤を形成し、及び/又は潤滑組成物が、約0.1~約5重量%の有機金属リンを備える耐摩耗添加剤を含み、及び/又は有機ヒドロキシ化合物が、五硫化リンに対して約4:1~約10:1のモル比で提供され、及び/又は塩基性又は中性金属化合物が、有機ヒドロキシ化合物に対して約0.01:1~約0.5:1のモル比で提供される。

#### 【0005】

別の手法又は実施形態では、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤を調製する方法であって、方法は、有機ヒドロキシ化合物を五硫化リンと反応させて反応生成物を形成することと、反応生成物を蒸留し、そこから凝縮物を回収すること、及び凝縮物を、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩のうちの1つ又は複数を含む塩基性又は中性金属化合物で中和して、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を形成することを含む方法が記載される。

#### 【0006】

他の手法又は実施形態では、前段落の方法は、任意の組合せで、任意選択の特徴、工程、又は実施形態を含んでもよい。これらの任意選択の特徴、工程、又は実施形態は、以下の1つ又は複数を含んでもよい。蒸留は、少なくとも約80の温度及び少なくとも約0.4トルの圧力で行われ、及び/又は凝縮物は、約10以下の温度で回収され、及び/又は蒸留は、流下膜式蒸発器、薄膜蒸発器、遠心薄膜蒸発器、短行程蒸発器、又はそれらの組合せにおいて行われ、及び/又は凝縮物はジアルキルジチオリン酸を含み、及び/又はジアルキルジチオリン酸がジプロピルジチオリン酸、ジイソプロピルジチオリン酸、ジブチルジチオリン酸、ジイソブチルジチオリン酸、又はそれらの組合せであり、及び/又は塩基性又は中性金属化合物は、アルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル、銅、チタン、ジルコニウム、亜鉛、又はそれらの組合せの金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩であり、及び/又は塩基性又は中性金属化合物は、モル過剰の酸化亜鉛であり、及び/又は有機ヒドロキシ化合物は、C1~C6直鎖若しくは分岐アルコール、ヒドロキシアルキル化合物、又はそれらの混合物であり、及び/又は有機ヒドロキシ化

10

20

30

40

50

合物は、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、フェノール、ナフトール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、*iso*-ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、オクタデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンチルアルコール、フェニルアルコール、ブチルフェニルアルコール、シクロヘキシルアルコール、メチルシクロペンチルアルコール、プロペニルアルコール、ブテニルアルコール、又はそれらの組合せであり、及び/又は有機ヒドロキシ化合物がイソプロピルアルコールであり、反応生成物が、ジイソプロピルジチオリン酸及び1つ又は複数の多硫化リンを含み、凝縮物が、ジイソプロピルジチオリン酸を含み、1つ又は複数の多硫化リンを

10 実質的に含まず、凝縮物が、エチルアクリレートと更に反応して、油溶性リン耐摩耗添加剤を形成し、及び/又は有機ヒドロキシ化合物が、五硫化リンに対して約4:1~約10:1のモル比で提供され、及び/又はカルボン酸不飽和エステルが、有機ヒドロキシ化合物に対して約0.01:1~約0.5:1のモル比で提供される。

【0007】

更に別の実施形態又は手法では、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩が本明細書に記載され、添加剤は、(a)有機ヒドロキシ化合物を五硫化リンと反応させて反応生成物を形成する工程、(b)反応生成物を蒸留し、凝縮物を回収する工程、及び(c)凝縮物を、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩のうちの1つ又は複数を含む塩基性又は中性金属化合物で中和して、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を形成

20 する工程を含むプロセスによって製造される、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を含んで記載される。他の手法又は実施形態では、添加剤は、本概要の潤滑剤又は方法において更に記載される任意の特徴又は実施形態を含んでもよい。

【0008】

更に他の手法又は実施形態では、五硫化リンと反応させた有機ヒドロキシ化合物の反応生成物から凝縮物を回収するための蒸発又は蒸留の使用が本明細書に記載されており、凝縮物は、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩のうちの1つ又は複数を含む塩基性又は中性金属化合物で中和されて、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を形成する。本明細書の使用は、本概要に記載される任意の更なる実施形態を含んでもよい。

【0009】

本開示の他の実施形態は、本明細書に開示した発明の明細書及び発明の実施を考慮すれば、当業者には明らかであろう。以下の用語の定義は、本明細書で使用される特定の用語の意味を明確にするために提供される。

【0010】

「ギア油」、「ギア流体」、「ギア潤滑剤」、「基ギア潤滑剤」、「潤滑油」、「潤滑剤組成物」、「潤滑組成物」、「潤滑剤」、及び「潤滑流体」という用語は、本明細書で考察されるような、主要量の基油と、少量の添加剤組成物と、を含む、最終潤滑生成物を指す。1つの手法では、このような流体は、例えば、変速機及び/又はリミテッド・スリップ・ディファレンシャルでは、金属と金属との接触状態を有する変速機及びギア駆動構成要素などの極圧状態において使用するものである。別の手法では、このような流体は、

40 エンジンの潤滑に使用するためのものである。

【0011】

本明細書で使用される場合、「ヒドロカルビル置換基」又は「ヒドロカルビル基」という用語は、当業者に周知である、その通常の意味で使用される。具体的には、それは、分子の残りの部分に直接結合した炭素原子を有し、且つ主に炭化水素の特徴を有する基を指す。各ヒドロカルビル基は、炭化水素置換基から独立して選択され、置換炭化水素置換基は、ハロ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基、ピリジル基、フリル基、イミダゾリル基、酸素、及び窒素のうちの1又は複数を含むし、2個以下の非炭化水素置換基は、ヒドロカルビル基中の炭素原子10個ごとに存在する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

本明細書で使用される場合、「重量% (percent by weight)」又は「重量% (wt%)」という用語は、別段の断りがない限り、列挙した成分が組成物全体の重量に対して表す百分率を意味する。本明細書の全てのパーセント数は、別段の指定がない限り、重量%である。

## 【 0 0 1 3 】

本明細書で使用される「可溶性」、「油性」、「又は分散性」という用語は、化合物又は添加剤が、全ての割合で油中に可溶性、溶解性、混和性、又は懸濁可能であることを示し得るが、必ずしもそうではない。しかしながら、前述の用語は、それらが、例えば、油が用いられる環境においてそれらの意図された効果を発揮するのに十分な程度まで油中に可溶性、懸濁性、溶解性、又は安定して分散性であることを意味している。更に、所望ならば、他の添加剤を更に組み込むと、より高いレベルの特有な添加剤を組み込むことも可能になり得る。

10

## 【 0 0 1 4 】

本明細書で使用される場合、「アルキル」という用語は、約1～約200個の炭素原子の直鎖、分岐鎖、環状、及び/又は置換飽和鎖部分を指す。本明細書で使用される場合、「アルケニル」という用語は、約3～約30個の炭素原子の直鎖、分岐鎖、環状、及び/又は置換飽和鎖部分を指す。本明細書で使用される場合、「アリール」という用語は、アルキル、アルケニル、アルキルアリール、アミノ、ヒドロキシル、アルコキシ、ハロ置換基、及び/又はヘテロ原子、例えば、限定するものではないが窒素及び酸素を含み得る単環及び多環芳香族化合物を指している。

20

## 【 0 0 1 5 】

本明細書で使用される場合、分子量は、市販のポリスチレン標準(校正基準として約180～約18,000のMnを有する)を使用してゲル浸透クロマトグラフィー(gel permeation chromatography、GPC)によって測定される。本明細書の任意の実施形態の分子量(Mn)は、Watersから入手されるゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)機器又は類似の機器、及びWaters Empower Software又は類似のソフトウェアで処理されたデータを用いて決定され得る。GPC機器には、Waters分離モジュール及びWaters屈折率検出器(又は同様の任意選択的な機器)が提供され得る。GPC操作条件は、ガードカラム、4つのAgilent PLgelカラム(長さ300×7.5mm、粒径5µ、及び細孔径の範囲100～10000)、約40°Cのカラム温度を含み得る。非安定化HPLCグレードのテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran、THF)は、1.0mL/分の流量で溶媒として使用され得る。GPC機器は、500～380,000g/モルの範囲の狭い分子量分布を有する市販のポリスチレン(polystyrene、PS)標準で校正され得る。校正曲線は、500g/モル未満の質量を有する試料について外挿することができる。試料及びPS標準は、THFに溶解し、0.1～0.5重量%の濃度で調製することができ、濾過せずに使用することができる。GPC測定は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,266,223号にも記載されている。GPC法は、分子量分布情報を更に提供する。例えば、参照により本明細書に組み込まれるW.W.Yau, J.J.Kirkland and D.D.Bly, 「Modern Size Exclusion Liquid Chromatography」, John Wiley and Sons, New York, 1979も参照されたい。

30

40

## 【 0 0 1 6 】

本開示全体を通して、用語「含む(comprises)」、「含む(contains)」、「含有する(contains)」などは、オープンエンドであると考えられ、明示的に列挙されていない任意の要素、工程、又は配合成分を含むことを理解すべきである。「から本質的になる」という句は、任意の明示的に列挙された要素、工程、又は配合成分、及び本発明の基本的及び新規の態様に実質的に影響を及ぼさない任意の追加の要素、工程、又は配合成分を含むことを意味している。本開示はまた、用語「含む(comprises)」、「含む(contains)」

50

）」、「含有する (contains) 」を使用して記載される任意の組成物は、具体的に列挙されたその成分「から本質的になる (consisting essentially of) 」又は「からなる (consisting of) 」同じ組成物の開示を含むものとして解釈されるべきであることも企図している。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本開示の比較例及び本発明のジアルキルジチオリン酸亜鉛反応生成物の<sup>31</sup>P NMRスペクトルであり、

【図2】比較例及び本発明のジアルキルジチオリン酸亜鉛耐摩耗添加剤の銅腐食のプロットである。

10

【図3】比較例及び本発明のジアルキルジチオリン酸亜鉛耐摩耗添加剤の銅腐食のプロットである。

【図4】有機ヒドロキシ化合物と五硫化リンとの比較例の反応生成物を表す画像であり、

【図5】有機ヒドロキシ化合物と五硫化リンとの反応生成物を蒸留して得られた凝縮物を表す画像である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本明細書では、改善された有機金属リンを備える耐摩耗添加剤、及び改善された銅腐食と同時に良好な耐摩耗性能を提供するそのような改善された耐摩耗添加剤を含む潤滑組成物を開示する。一実施形態では、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤は、ジアルキルジチオリン酸亜鉛などのジアルキルジチオリン酸金属である。1つの手法では、本明細書の潤滑組成物は、潤滑粘度を有する少なくとも1つ又は複数の基油及び新規有機金属リンを備える耐摩耗添加剤を含む。一態様では、本明細書の有機金属リンを備える耐摩耗添加剤は、(a)有機ヒドロキシ化合物を五硫化リンと反応させて反応生成物を形成すること、(b)反応生成物を蒸発及び/又は蒸留し、そこから凝縮物を回収して、ジチオリン酸ジエステルを含む蒸留された反応生成物を提供すること、及び(c)凝縮物を、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩のうちの1つ又は複数を含む塩基性又は中性金属化合物で中和して、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤又はその塩を形成することにより調製される。本開示の改善された有機金属リンを備える耐摩耗添加剤は、良好な耐摩耗性能(1200rpm、40kg、75、1時間でASTM D4172に準拠した4球試験によって測定して)を示し、同時に良好な銅腐食性能(ASTM D4951に準拠して測定して)も示す。

20

30

【0019】

以下により詳細に記載されるように、有機金属リンを備える耐摩耗添加剤及びこのような耐摩耗添加剤を含む潤滑組成物の改善された性能は、いくつかの実施形態では、有機ヒドロキシ化合物と五硫化リンとの反応生成物を蒸発及び/又は蒸留し、蒸留から凝縮物を回収した結果である。いくつかの手法又は実施形態では、蒸発及び/又は蒸留からの凝縮物は、多種多様な有機化合物及び/又は以下に更に論じる塩基性又は中性金属化合物などの金属化合物と反応して、本開示の改善された有機金属リンを備える耐摩耗添加剤を形成するための単離及び/又は改良されたジチオリン酸中間体(すなわち、ジチオリン酸の蒸留ジエステル)を含む。

40

【0020】

本明細書の有機金属リンを備える耐摩耗添加剤は、多くの方法で調製されることができ、好ましくは、まず、アルコール又はフェノールなどの有機ヒドロキシ化合物を五硫化リンと(任意選択でカプロラクタムの存在下で)反応させることによって調製される。いくつかの手法では、五硫化リンは、その単量体又は二量体であってもよい。好適な有機ヒドロキシ化合物としては、ノルマル直鎖アルコール、分岐鎖アルコール、フェノール及びナフトールなどのヒドロキシアリール化合物、ジアミルフェノールなどの置換アリールヒドロキシ化合物、又はヒドロキシ基が五硫化リンと反応する任意の他のヒドロキシ有機物質が挙げられてもよい。1つの手法では、出発アルコールは、飽和アルコール又は飽和

50

アルキル基によって置換されたアリールヒドロキシ化合物などの置換アリールヒドロキシ化合物である。いくつかの手法では、有機ヒドロキシ化合物は、1つ又は複数のメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、フェノール、ナフトール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、iso-ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、オクタデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンチルアルコール、フェニルアルコール、ブチルフェニルアルコール、シクロヘキシルアルコール、メチルシクロペンチルアルコール、プロペニルアルコール、ブテニルアルコール、又はそれらの組合せなどの、C1~C10（他の手法では、C4~C10）直鎖又は分岐アルコール、ヒドロキシアリール化合物、又はこれらの混合物であってもよい。本明細書における好ましい有機ヒドロキシ化合物としては、ヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、オクタデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、4-メチル-2-ペンチルアルコールなどのC6~C10アルコールが挙げられ、最も好ましくは、有機ヒドロキシ化合物は2-エチルヘキシルアルコールである。

10

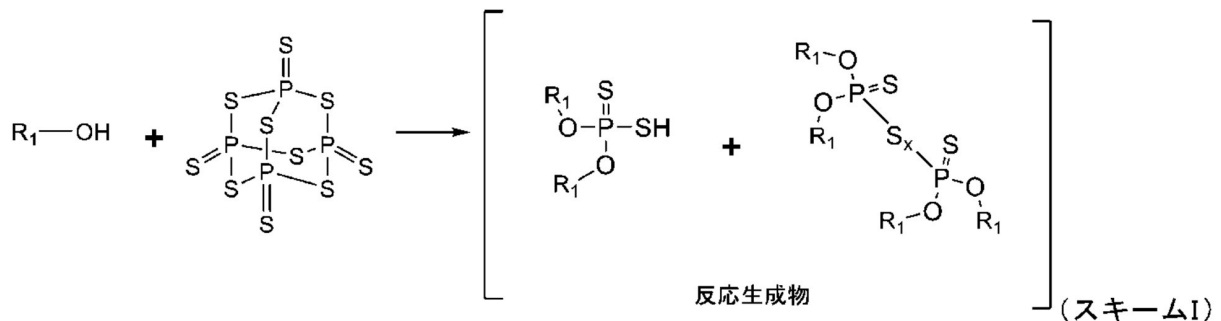
## 【0021】

有機ヒドロキシ化合物と五硫化リンとの得られた反応生成物は、ジチオリン酸のジエステルのポリスルフィドなどのポリスルフィドを含む種々の残留副反応物を含んでもよい。第1の反応工程の例示的な反応スキームを以下のスキームIに示し（R<sub>1</sub>は、C1~C10直鎖若しくは分岐アルコール、ヒドロキシアリール化合物、又は上で定義した他のアルコール、好ましくは2-エチルヘキシルアルコール又は2-エチルヘキシル基である）、少なくとも以下に示す例示的なジ-エチルヘキシルジチオリン酸多硫化リン種（式中、xは1~6の整数（いくつかの手法では、1~3、又は1~5、又は2~5、又は3~5、又は4~5）である）を含むジチオリン酸の1つ又は複数のジエステル及び種々の多硫化リン副反応物を含む反応生成物を形成する：

20

## 【0022】

## 【化1】



30

## 【0023】

更なる反応の前に、少なくともジチオリン酸のジエステル及び種々の残留多硫化リンを含む上記の反応生成物を、蒸発又は蒸留技術を使用して更に処理して、反応生成物中の望ましくない多硫化リンから所望のジチオリン酸ジエステルを単離する。所望のジチオリン酸ジエステルのこの分離及び単離を達成するために、任意の数の蒸発及び/又は蒸留技術を使用してもよい。例えば、好適な蒸発及び/又は蒸留は、特定の用途の必要に応じて、流下膜式蒸発器、薄膜蒸発器、遠心薄膜蒸発器、短行程蒸発/蒸留、スピニングコーン蒸発器、蒸発表面かき取り式熱交換器、上昇膜式蒸発器、遠心蒸留（centrifugal distillation）、及び同種のもの、又はこれらの組合せを使用して実施してもよい。各単位操作の1つ又は複数、特定の用途の必要に応じて、並列又は直列で使用してもよい。

40

## 【0024】

1つの手法では、好適な蒸発器は典型的には、円筒状の加熱された本体及びローターを含む。典型的には、上記の中間反応混合物は、上部で加熱された本体に入り、ローターに

50

よって加熱された内面上に均一に分配される。揮発性成分は急速に蒸発し（この場合、所望のジチオリン酸ジエステルの蒸留）、一方不揮発性成分（この場合、望ましくないポリスルフィド残留生成物）はボトム出口で排出される。より具体的には、好適な蒸発器は、垂直ローターシャフトが容器内で同心円状に延びる直立円筒容器を含んでもよい。入口は、容器の内壁の周りに材料を薄膜状に広げる分配器機構に蒸発させる材料を供給し、内壁に液体の薄膜を形成するように動作する分配器の下のローターシャフトに接続された1つ又は複数のワイパアセンブリを含んでもよい。次いで、内壁の加熱により、液体膜が蒸発する。円筒形本体の中心に配置されることが多い内部凝縮器を使用して、蒸留物相を凝縮し、これを好適なタンクに収集してもよい。望ましくないポリスルフィド成分を含む不揮発性ボトムは、別のタンクに収集され、それによって、蒸留物に凝縮される所望のジチオリン酸ジエステルを含む上部揮発性物質から分離される。

10

#### 【0025】

分離技術は、所望の生成物を単離及び分離するための蒸発器又は蒸留の選択された圧力及び温度の組合せを含む。手法又は実施形態では、上記のジチオリン酸ジエステルと多硫化リンとの混合物を含む反応生成物の蒸留は、好ましくは、薄膜蒸発器又は短行程蒸発器で行ってもよい。好適な蒸留条件は、少なくとも約50、少なくとも約80（好ましくは約90～約120、より好ましくは約90～約110）の温度と、少なくとも約0.1トル、又は約0.3トル～約1.0トル、又は約0.4トル～約1トル（好ましくは約0.4トル～約0.6トル、より好ましくは約0.45トル～約0.55トル）の好適な圧力との組合せを含んでもよい。凝縮物は、約10以下（好ましくは約2～約8、より好ましくは約4～約6）の温度で蒸留から回収してもよい。手法では、蒸留は、約90～98%の蒸留物対約2～約10%の残渣又はボトムの、蒸留物（凝縮物として回収される）対ボトム又は残渣の分割比を含んでもよい。薄膜蒸発器又は遠心薄膜蒸発器を使用する1つの手法では、薄膜により比較的迅速に蒸留及び/又は蒸発が可能になるので、加熱されたデバイス中の組成物の成分の滞留時間は短い。

20

#### 【0026】

蒸留からの凝縮物は、反応生成物からの多硫化リンを実質的に含まない所望のジチオリン酸ジエステル（例えば、ジアルキルジチオリン酸）を含む。1つの手法では、凝縮物中のジアルキルジチオリン酸は、1つ又は複数のジプロピルジチオリン酸、ジイソプロピルジチオリン酸、ジブチルジチオリン酸、ジイソブチルジチオリン酸、ジ-エチルヘキシルジチオリン酸、又はそれらの組合せを含んでもよく、好ましくはジ-エチルヘキシルジチオリン酸を含む。理論によって限定されることを望むものではないが、凝縮物は、上述の反応生成物からの多硫化リンを実質的に含まず、このような内容物では、約1重量%未満、約0.5重量%未満、又は約0.25重量%未満の任意の多硫化リン、例えば、ジチオリン酸ジエステルの多硫化リンを含んでもよいと考えられる。

30

#### 【0027】

蒸発又は蒸留からの凝縮物は、蒸留されたジチオリン酸ジエステルを含み、次いで、第2の工程において、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩のうちの1つ又は複数を含む塩基性又は中性金属化合物と更に反応又は中和されて、本開示の得られた有機金属ジチオリン酸耐摩耗反応生成物を形成する。多重結合に加えて他の官能基を有するものを含めて、多種多様な塩基性又は中性金属化合物を、この更なる反応又は中和工程に使用してもよい。好ましい塩基性又は中性金属化合物としては、アルミニウム、鉛、スズ、モリブデン、マンガン、ニッケル、銅、チタン、ジルコニウム、亜鉛、又はそれらの組合せの金属酸化物、金属水酸化物、又は金属炭酸塩が挙げられてもよい。好ましくは、塩基性又は中性金属化合物は酸化亜鉛であり、より好ましくは、モル過剰の酸化亜鉛である。反応又は中和は、約60～約100で約2～約5時間、又は所望の最終生成物を得るために必要に応じて行ってもよい。

40

#### 【0028】

得られる有機金属ジチオリン酸耐摩耗添加剤又はその塩は、限定されないが、亜鉛O, O-ジ(C<sub>1</sub>-14-アルキル)ジチオリン酸（混合O, O-ビス(sec-ブチル及びイ

50

ソオクチル) ジチオリン酸亜鉛; O, O - ビス(分岐及び直鎖 C<sub>3</sub> ~ 8 - アルキル) ジチオリン酸亜鉛; O, O - ビス(2 - エチルヘキシル) ジチオリン酸亜鉛; O, O - ビス(混合イソブチル及びペンチル) ジチオリン酸亜鉛; 混合 O, O - ビス(1, 3 - ジメチルブチル及びイソプロピル) ジチオリン酸亜鉛; O, O - ジイソオクチルジチオリン酸亜鉛; O, O - ジブチルジチオリン酸亜鉛; 混合 O, O - ビス(2 - エチルヘキシル及びイソブチル及びイソプロピル) ジチオリン酸亜鉛; O, O - ビス(ドデシルフェニル) ジチオリン酸亜鉛; O, O - ジイソデシルジチオリン酸亜鉛; O - (6 - メチルヘプチル) - O - (1 - メチルプロピル) ジチオリン酸亜鉛; O - (2 - エチルヘキシル) - O - (イソブチル) ジチオリン酸亜鉛; O, O - ジイソプロピルジチオリン酸亜鉛; (混合ヘキシル及びイソプロピル) ジチオリン酸亜鉛; (混合 O - (2 - エチルヘキシル) 及び O - イソプロピル) ジチオリン酸亜鉛; O, O - ジオクチルジチオリン酸亜鉛; O, O - ジペンチルジチオリン酸亜鉛; O - (2 - メチルブチル) - O - (2 - メチルプロピル) ジチオリン酸亜鉛; 及び O - (3 - メチルブチル) - O - (2 - メチルプロピル) ジチオリン酸亜鉛などの多種多様な有機金属アルキル化ジチオリン酸を含んでもよい。

10

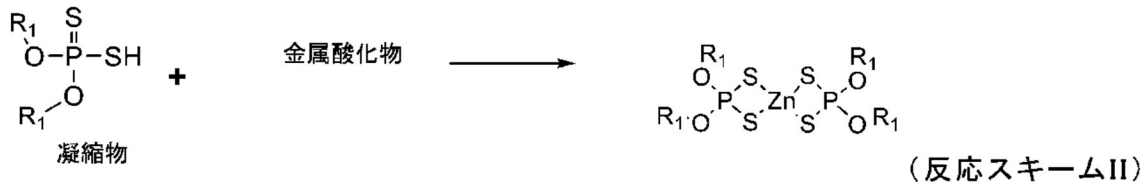
## 【0029】

本明細書の第2の工程のための例示的な反応スキームIIを、上記で定義された R<sub>1</sub> (好ましくは、2 - エチルヘキシル又は4 - メチル - 2 - ペンチル基) を用いて以下に示し、最終生成物中の各 R<sub>1</sub> は、出発有機ヒドロキシ化合物混合物に応じて同じであっても異なってもよい:

## 【0030】

20

## 【化2】



## 【0031】

1つの手法又は実施形態では、本明細書の有機金属リンを備える耐摩耗添加剤は、第1の反応工程において、上述の有機ヒドロキシ化合物(好ましくは2 - エチルヘキシルアルコール)及び五硫化リンを、約4 : 1 ~ 約10 : 1のモル比で反応させて、反応生成物を形成することによって調製されてもよい。次いで、反応生成物を蒸留し、ジアルキルジチオリン酸を含む蒸留物から、好ましくは多硫化リンを実質的に含まない凝縮物を回収する。次いで、第2の反応工程において、この凝縮物を上記の塩基性又は中性金属化合物(好ましくは、モル過剰の酸化亜鉛)と更に反応又は中和させ、塩基性又は中性金属化合物対有機ヒドロキシ化合物のモル比は、約0.01 : 1 ~ 約0.5 : 1である。得られた有機金属リンを備える耐摩耗添加剤は、潤滑組成物中で好ましくは、約0.1 ~ 約5重量%、他の手法では約0.1 ~ 約2.0重量%、更なる手法では約0.2 ~ 約0.5重量%の量で使用されてもよい。

30

## 【0032】

40

## 基油

1つの手法では、新規な有機金属耐摩耗添加剤と共に本明細書の潤滑組成物に使用するのに好適な基油としては、鉱油、合成油が含まれ、全ての一般的な潤滑基油が含まれる。鉱油は、ナフテン系又はパラフィン系であり得る。鉱油は、酸、アルカリ、及び粘土又は塩化アルミニウムなどの他の薬剤を使用する従来の方法によって精製され得るか、又は、例えば、フェノール、二酸化硫黄、フルフラール、若しくはジクロロジエチルエーテルなどの溶媒を用いる溶媒抽出によって生成された抽出油であり得る。鉱油は、水素化処理若しくは水素化精製、冷却若しくは接触脱蠟プロセスによる脱蠟、又は水素化分解されてもよい(SK Innovation Co., Ltd. (Seoul, Korea)製の水素化分解基油のYubase(登録商標)ファミリーなど)。鉱油は、天然原油源から生

50

成され得るか、又は異性化ワックス材料若しくは他の精製プロセスの残留物から構成され得る。

【0033】

本明細書の組成物に使用される潤滑粘度の基油又は基油は、American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelinesに明記される、グループI～Vの基油から選択されてもよい。これらの3つの基油のグループは、以下の通りである。

【0034】

【表1】

表1：基油タイプ

基油カテゴリ	硫黄 (%)		飽和度 (%)	粘度指数
グループI	>0.03	及び/又は	<90	80~120
グループII	≤0.03	及び	≥90	80~120
グループIII	≤0.03	及び	≥90	≥120
グループIV	全てのポリアルファオレフィン (polyalphaolefin, PAO)			
グループV	グループI、グループII、グループIII、又は グループIVに含まれていない他の全てのもの			

10

【0035】

グループI、II、及びIIIは、鉱油プロセスストックであり、本出願の流体に好ましくてもよい。グループIIIの基油は、鉱油から誘導されたものであるが、これらの流体が受ける厳密な処理により、それらの物理的特性は、PAOなどのいくつかの真の合成油に非常に類似するものとなることに留意すべきである。したがって、グループIIIの基油から誘導された油は、産業において合成流体と称され得る。好適な油は、水素化分解、水素化、水素化仕上げ、未精製油、精製油、及び再精製油、並びにそれらの混合物から誘導され得る。いくつかの手法では、基油は、グループI、グループII、及び/又はグループIIIの油のブレンドであってもよく、ブレンドは、約0%～約100%のグループIの油、約0%～約100%のグループIIの油、約0%～約100%のグループIIIの油、又はグループIとII、グループIとIII、若しくはグループIIとIIIの油ブレンドの様々なブレンドであってもよい。

20

【0036】

未精製油は、更なる精製処理を伴わない又はほとんど伴わない、天然、鉱物、又は合成の供給源から誘導されるものである。精製油は、1つ又は複数の特性の改善をもたらす得る1つ又は複数の精製工程で処理されていることを除いて未精製油と同様である。好適な精製技術の例は、溶媒抽出、二次蒸留、酸又は塩基抽出、濾過、浸透などである。食用に適する品質まで精製された油は、有用であり得るか、又は有用であり得ない。食用油は、ホワイト油とも呼ばれる場合がある。いくつかの実施形態では、潤滑油組成物は、食用油又はホワイト油を含まない。

30

【0037】

再精製油はまた、再生油又は再処理油としても知られている。これらの油は、同じ又は類似のプロセスを使用して精製油と同様に得られる。多くの場合、これらの油は、使用済み添加剤及び油分解生成物の除去を対象とする技術によって更に処理される。

40

【0038】

鉱油は、掘削によって、又は植物及び動物から、又はそれらの任意の混合物から得られた油を含み得る。例えば、そのような油には、ヒマシ油、ラード油、オリーブ油、ピーナツ油、トウモロコシ油、大豆油、及び亜麻仁油、並びに鉱物潤滑油、例えば、液体石油、及びパラフィン系、ナフテン系、若しくは混合パラフィン-ナフテン型の溶媒処理又は酸処理された鉱物潤滑油が含まれてもよいが、それらに限定されない。そのような油は、所望であれば、部分的又は完全に水素化され得る。石炭又は頁岩から誘導された油もまた、有用であり得る。

50

## 【 0 0 3 9 】

本明細書の流体中に含まれる主要量の基油は、グループ I、グループ II、グループ III、及び前述のものうちの 2 つ以上の組合せからなる群から選択されてもよく、主要量の基油は、組成物中の添加剤成分又は粘度指数改良剤の提供に起因する基油以外のものである。別の実施形態では、潤滑組成物中に含まれる主要量の基油は、グループ I、グループ II、及び前述のものうちの 2 つ以上の組合せからなる群から選択され得、主要量の基油は、組成物中の添加剤成分又は粘度指数改良剤の提供に起因する基油以外のものである。

## 【 0 0 4 0 】

基油はまた、API グループ IV 又は V からの合成基油のいずれか、及び / 又は合成基油と鉱物基油との組合せであってもよい。有用な合成潤滑油としては、炭化水素油、例えば、重合化、オリゴマー化、又は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）、1 - デセンの三量体若しくはオリゴマー、例えば、ポリ（1 - デセン）（そのような材料はしばしば - オレフィンと称される）、及びそれらの混合物；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、ターフェニル、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及びアルキル化ジフェニルスルフィド、並びにそれらの誘導体、類似体、及び同族体、又はそれらの混合物が挙げられ得る。ポリアルファオレフィンは、典型的には水素化された材料である。

## 【 0 0 4 1 】

他の合成潤滑油としては、ポリオールエステル、ジエステル、リン含有酸の液体エステル（例えば、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、及びデカンホスホン酸のジエチルエステル）、又はポリマーテトラヒドロフランが挙げられる。合成油は、フィッシャー・トロプシュ反応によって生成され得、典型的には、水素化異性化フィッシャー・トロプシュ炭化水素又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・トロプシュ気液合成手順、並びに他の気液油によって調製され得る。

## 【 0 0 4 2 】

本明細書の組成物中の潤滑粘度の基油の量は、性能添加剤の量の合計を 100 重量% から差し引いた後に残る残部であり得る。例えば、最終流体中に存在し得る潤滑粘度の油は、「過半量」、例えば、約 50 重量% 超、約 60 重量% 超、約 70 重量% 超、約 80 重量% 超、約 85 重量% 超、約 90 重量% 超、又は 95 重量% 超であり得る。

## 【 0 0 4 3 】

いくつかの手法では、好ましい基油又は潤滑粘度の基油は、約 25 ppm 未満の硫黄、約 120 を超える粘度指数、及び約 100 で約 2 ~ 約 8 cSt の動粘度を有する。他のアプローチでは、潤滑粘度の基油は、約 25 ppm 未満の硫黄、120 を超える粘度指数、及び 100 で約 4 cSt の動粘度を有する。基油は、40% 超、45% 超、50% 超、55% 超、又は 90% 超の CP（パラフィン系炭素含有量）を有し得る。基油は、5% 未満、3% 未満、又は 1% 未満の CA（芳香族炭素含有量）を有し得る。基油は、60% 未満、55% 未満、50% 未満、又は 50% 未満、及び 30% 超の CN（ナフテン系炭素含有量）を有し得る。基油は、2 未満又は 1.5 未満又は 1 未満の、1 環ナフテン対 2 環ナフテン ~ 6 環ナフテンの割合を有し得る。

## 【 0 0 4 4 】

本明細書の好適な潤滑剤組成物は、以下の表 2 に列挙された範囲の添加剤成分を含んでもよい。

## 【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

## 【表 2】

表 2：好適且つ好ましいドライブライン又はギア流体組成物

成分	重量% (好適な実施形態)	重量% (好ましい実施形態)
有機金属ジチオリン酸耐摩耗反応生成物	0.1~5.0	0.15~0.5
酸化防止剤	0.1~5.0	0.01~4.0
清浄剤	0.0~15.0	1.0~8.0
無灰TBNブースタ	0.0~1.0	0.01~0.5
腐食抑制剤	0.0~5.0	0.1~3.0
金属ジヒドロカルビルジチオホスフェート	0.0~15.0	0.1~5.0
他の無灰リン化合物	0.0~15.0	0.1~5.0
消泡剤	0.0~1.0	0.001~0.5
耐摩耗剤	0.0~1.0	0.0~0.8
流動点降下剤	0.0~1.0	0.01~0.5
粘度指数改良剤	0.0~20.0	0.1~10.0
分散剤	0.0~10.0	1.0~6.0
分散剤粘度指数改良剤	0.0~10.0	0.0~5.0
摩擦調整剤	0.0~10.0	0.01~4.0
極圧剤	0.0~1.05	0.035~0.35
基油	残部	残部
合計	100	100

10

## 【0046】

上記の各成分のパーセンテージは、最終的な添加剤又は潤滑油組成物の総重量に基づく、各成分の重量%を表す。潤滑油組成物の残部は、1つ又は複数の基油又は溶媒からなる。本明細書に記載される組成物の配合に使用される添加剤は、個々に又は様々な部分組合せで基油又は溶媒にブレンドされ得る。しかしながら、添加剤濃縮物（すなわち、添加剤プラス炭化水素溶媒などの希釈剤）を使用して、成分の全てを同時にブレンドすることが好適であり得る。

20

## 【0047】

本開示の有機金属ジチオリン酸耐摩耗反応生成物は、潤滑剤に含めた場合に良好な耐摩耗性能（1200rpm、40kg、75、1時間でASTM D4172に準拠した4球試験によって測定して）を示し、添加剤反応生成物も同時に良好な銅腐食性能（ASTM D130及びD4951に準拠してニート添加剤として測定して）も示す。例えば、本明細書の添加剤反応生成物を含む潤滑組成物は、約0.350~約0.500mm（好ましくは、約0.350mm~約0.480mm、又はより好ましくは、約0.350mm~約0.470mm）の摩耗痕を示してもよい。同時に、ニート添加剤としての添加剤反応生成物は、実施例に従ってASTM D130及びD4951によって測定して、約150ppm以下の銅、より好ましくは約80ppm以下の銅、約50ppm以下の銅、約20ppm以下の銅、更により好ましくは15ppm以下の銅の銅腐食を示してもよい。

30

## 【0048】

1つの手法では、本明細書の潤滑組成物は、油圧作動油又は駆動系潤滑組成物に適しており、ギア、トランスミッション、又はギアボックス構成要素などの機械部品を潤滑するために使用されてもよい。本開示による潤滑流体は、工業用ギア用途、自動車用ギア用途、車軸、及び固定ギアボックスなどのギア用途において使用され得る。ギアタイプとしては、スパー、スパイラル、ウォーム、ラックアンドピニオン、インボリュート、ベベル、ヘリカル、プラネタリ、及びハイポイドギア、並びに限定スリップ用途、及び差動装置が挙げられ得るが、これらに限定されない。本明細書に開示されるドライブライン潤滑組成物はまた、ステップ自動変速機、無段変速機、半自動変速機、自動手動変速機、トロイダル変速機、及びデュアルクラッチ変速機を含む、自動又は手動変速機にも好適である。

40

## 【0049】

任意選択の添加剤

他の手法では、上記のこのような添加剤を含む本明細書の潤滑組成物はまた、1つ又は

50

複数の任意選択の成分及びその量が上記の段落に記載される性能特性に影響を及ぼさない限り、そのような成分も含んでもよい。これらの任意選択の成分は、以下の段落において記載される。

【0050】

他のリン含有化合物

本明細書の潤滑剤組成物は、流体に耐摩耗性の利点を付与し得る1つ又は複数のリン含有化合物を含み得る。1つ又は複数のリン含有化合物は、潤滑油組成物の約0重量%~約15重量%、又は約0.01重量%~約10重量%、又は約0.05重量%~約5重量%、又は約0.1重量%~約3重量%の範囲の量で、潤滑油組成物中に存在し得る。リン含有化合物は、最大5000ppmのリン、又は約50~約5000ppmのリン、又は約300~約1500ppmのリン、又は最大600ppmのリン、又は最大900ppmのリンを潤滑剤組成物に提供し得る。

10

【0051】

1又は複数のリン含有化合物は、無灰リン含有化合物を含み得る。好適なリン含有化合物の例としては、チオホスフェート、ジチオホスフェート、ホスフェート、リン酸エステル、ホスフェートエステル、ホスファイト、ホスホネート、リン含有カルボン酸エステル、エーテル、又はそれらのアミド塩、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。リン含有耐摩耗剤は、欧州特許第0612839号により完全に記載されている。

20

【0052】

ホスホネート及びホスファイトという用語は、潤滑剤業界ではしばしば互換的に使用されることに注意すべきである。例えば、ジブチル水素ホスホネートは、ジブチル水素ホスファイトと称されることがある。本発明の潤滑剤組成物が、ホスファイト又はホスホネートのいずれかと称されることがあるリン含有化合物を含むことは、本発明の範囲内である。

【0053】

上記のリン含有化合物のいずれかにおいて、化合物は、約5重量%~約20重量%のリン、又は約5重量%~約15重量%のリン、又は約8重量%~約16重量%のリン、又は約6重量%~約9重量%のリンを有してもよい。

【0054】

いくつかの実施形態では、無灰リン含有化合物は、ジアルキルジチオホスフェートエステル、アミル酸ホスフェート、ジアミル酸ホスフェート、ジブチル水素ホスフェート、ジメチルオクタデシルホスフェート、それらの塩、及びそれらの混合物であり得る。

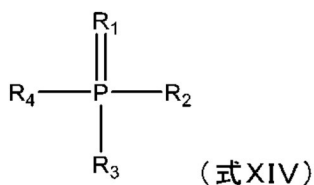
30

【0055】

無灰リン含有化合物は、式：

【0056】

【化3】



40

を有してもよく、

式中、R1は、S又はOであり、R2は、-OR'、-OH、又は-R'であり、R3は、-OR'、-OH、又はSR'COHであり、R4は、-OR'であり、R'は、C1~C3分岐又は直鎖アルキル鎖であり、R'は、C1~C18ヒドロカルビル鎖である。リン含有化合物が式XIVに示した構造を有するとき、化合物は、約8重量%~約16重量%のリンを有し得る。

【0057】

いくつかの実施形態では、潤滑剤組成物は、式XIVのリン含有化合物を含み、式中、

50

R 1 は、S であり、R 2 は、- O R ' ' であり、R 3 は、S R ' ' ' C O O H であり、R 4 は、- O R ' ' であり、R ' ' ' は、C 3 分岐アルキル鎖であり、R ' ' は、C 4 であり、リン含有化合物は、80 ~ 900 ppm のリンを潤滑剤組成物に供給する量で存在する。

【0058】

別の実施形態では、潤滑剤組成物は、式 X I V のリン含有化合物を含み、式中、R 1 は、O であり、R 2 は、- O H であり、R 3 は、- O R ' ' 又は - O H であり、R 4 は、- O R ' ' であり、R ' ' は、C 5 であり、リン含有化合物は、80 ~ 1500 ppm のリンを潤滑剤組成物に供給する量で存在する。

【0059】

なお別の実施形態では、潤滑剤組成物は、式 X I V のリン含有化合物を含み、式中、R 1 は、O であり、R 2 は、O R ' ' であり、R 3 は、H であり、R 4 は、- O R ' ' であり、R ' ' は、C 4 であり、1 又は複数のリン含有化合物は、80 ~ 1550 ppm のリンを潤滑剤組成物に供給する量で存在する。

【0060】

他の実施形態では、潤滑剤組成物は、式 X I V のリン含有化合物を含み、式中、R 1 は、O であり、R 2 は、- R ' ' であり、R 3 は、- O C H 3 又は - O H であり、R 4 は、- O C H 3 であり、R ' ' は、C 18 であり、1 又は複数のリン含有化合物は、80 ~ 850 ppm のリンを潤滑剤組成物に供給する量で存在する。

【0061】

いくつかの実施形態では、リン含有化合物は、式 X I V に示した構造を有し、約 80 ~ 約 4500 ppm のリンを潤滑剤組成物に供給する。他の実施形態では、リン含有化合物は、約 150 ~ 約 1500 ppm のリン、又は約 300 ~ 約 900 ppm のリン、又は約 800 ~ 1600 ppm のリン、又は約 900 ~ 約 1800 ppm のリンを、潤滑剤組成物に供給する量で存在する。

【0062】

他の耐摩耗剤

潤滑剤組成物はまた、リン不含化合物である他の耐摩耗剤も含み得る。かかる耐摩耗剤の例としては、ホウ酸エステル、ホウ酸エポキシド、チオカルバメート化合物（例えば、チオカルバメートエステル、アルキレン結合チオカルバメート、及びビス（S - アルキルジチオカルバミル）ジスルフィド、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、及びビス（S - アルキルジチオカルバミル）ジスルフィド、及びそれらの混合物）、硫化オレフィン、アジピン酸トリデシル、チタン化合物、及びヒドロキシカルボン酸の長鎖誘導体、例えば、タルトレート誘導体、タルトラミド、タルトリミド、シトレート、及びそれらの混合物が挙げられる。好適なチオカルバメート化合物は、モリブデンジチオカルバメートである。好適なタルトレート誘導体又はタルトリミドは、アルキル基上の炭素原子の合計が少なくとも 8 個であり得る、アルキル - エステル基を含有し得る。タルトレート誘導体又はタルトリミドは、アルキル基上の炭素原子の合計が少なくとも 8 個であり得る、アルキル - エステル基を含有し得る。耐摩耗剤は、一実施形態では、シトレートを含み得る。追加の耐摩耗剤は、潤滑油組成物の約 0 重量% ~ 約 15 重量%、又は約 0.01 重量% ~ 約 10 重量%、又は約 0.05 重量% ~ 約 5 重量%、又は約 0.1 重量% ~ 約 3 重量% を含む範囲において存在し得る。

【0063】

他の極圧剤

本開示の潤滑剤組成物はまた、他の極圧剤も含有し得る。極圧剤は、硫黄を含有し得、少なくとも 12 重量% の硫黄を含有し得る。いくつかの実施形態では、潤滑油に添加される極圧剤は、潤滑剤組成物に対して、少なくとも 350 ppm の硫黄、500 ppm の硫黄、760 ppm の硫黄、約 350 ~ 約 2,000 ppm の硫黄、約 2,000 ~ 約 30,000 ppm の硫黄、又は約 2,000 ~ 約 4,800 ppm の硫黄、若しくは約 4,000 ~ 約 25,000 ppm の硫黄を提供するために十分である。

【0064】

多種多様な硫黄含有極圧剤が好適であり、硫化動物性又は植物性脂肪又は油、硫化動物性又は植物性脂肪酸エステル、リンの三価又は五価酸の完全又は部分エステル化エステル、硫化オレフィン（例えば、米国特許第2,995,569号、同第3,673,090号、同第3,703,504号、同第3,703,505号、同第3,796,661号、同第3,873,454号、同第4,119,549号、同第4,119,550号、同第4,147,640号、同第4,191,659号、同第4,240,958号、同第4,344,854号、同第4,472,306号、及び同第4,711,736号を参照されたい）、ジヒドロカルビルポリスルフィド（例えば、米国特許第2,237,625号、同第2,237,627号、同第2,527,948号、同第2,695,316号、同第3,022,351号、同第3,308,166号、同第3,392,201号、同第4,564,709号、及び英国特許第1,162,334号を参照されたい）、官能基置換ジヒドロカルビルポリスルフィド（例えば、米国特許第4,218,332号を参照されたい）、及びポリスルフィドオレフィン生成物（例えば、米国特許第4,795,576号を参照されたい）が挙げられる。他の好適な例としては、硫化オレフィン、硫黄含有アミノ複素環化合物、5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、S3及びS4スルフィドの大部分を有するポリスルフィド、硫化脂肪酸、硫化分岐鎖オレフィン、有機ポリスルフィド、並びにそれらの混合物が挙げられる。

#### 【0065】

いくつかの実施形態では、極圧剤は、潤滑組成物において、最大約3.0重量%又は最大約5.0重量%の量で存在する。他の実施形態では、極圧剤は、潤滑剤組成物の総重量に基づいて、約0.05重量%～約0.5重量%存在する。他の実施形態では、極圧剤は、潤滑剤組成物の総重量に基づいて、約0.1重量%～約3.0重量%存在する。他の実施形態では、極圧剤は、潤滑剤組成物の総重量に基づいて、約0.6重量%～約1重量%の量で存在する。なお他の実施形態では、洗浄剤は、潤滑剤組成物の総重量に基づいて、約1.0重量%の量で存在する。

#### 【0066】

極圧剤の1つの好適なクラスは、式： $R_a - S_x - R_b$ によって表される1つ又は複数の化合物から構成されるポリスルフィドであり、式中、 $R_a$ 及び $R_b$ は、ヒドロカルビル基であり、その各々は、1～18個、他のアプローチでは、3～18個の炭素原子を含有し得、 $x$ は、2～8の範囲、典型的には2～5の範囲、特に3であり得る。いくつかのアプローチでは、 $x$ は、3～5の整数であり、 $x$ の約30～約60パーセントは、3又は4の整数である。ヒドロカルビル基は、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、又はアラルキルなどの多種多様なタイプであり得る。ジ-tert-ブチルトリスルフィドなどの三級アルキルポリスルフィド、及びジ-tert-ブチルトリスルフィドを含む混合物（例えば、主に又は完全にトリ-、テトラ-、及びペンタスルフィドから構成された混合物）を使用することができる。他の有用なジヒドロカルビルポリスルフィドの例としては、ジアミルポリスルフィド、ジニルポリスルフィド、ジドデシルポリスルフィド、及びジベンジルポリスルフィドが挙げられる。

#### 【0067】

極圧剤の別の好適なクラスは、イソブテンなどのオレフィンを硫黄と反応させることによって作製された硫化イソブテンである。硫化イソブテン（SIB）、特に硫化されたポリイソブチレンは、典型的には、約10～約55重量%、望ましくは約30～約50重量%の硫黄含有量を有する。多種多様な他のオレフィン又は不飽和炭化水素、例えばイソブテンダイマー又はトライマーを使用して、硫化オレフィン極圧剤を形成することができる。硫化オレフィンを調製するための様々な方法が先行技術において開示されてきた。例えば、Myersの米国特許第3,471,404号、Papayらの米国特許第4,204,969号、Zaweskiらの米国特許第4,954,274号、DeGoniaらの米国特許第4,966,720号、及びHorodyskyらの米国特許第3,703,504号を参照されたい、これらの各々は、参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0068】

前述の特許に開示されている方法を含む硫化オレフィンの調製するための方法は、「付加物」と典型的には称される材料の形成を含み、オレフィンをハロゲン化硫黄と、例えば一塩化硫黄と、反応させる。次いで、その付加物を硫黄源と反応させて、硫化オレフィンを提供する。硫化オレフィンの品質は、一般に、例えば、粘度、硫黄含有量、ハロゲン含有量、銅腐食試験重量損失などの様々な物理的特性によって測定される。米国特許第4,966,720号は、潤滑油における極圧添加剤として有用な硫化オレフィンと、それらの調製のための2段階反応と、に関する。

#### 【0069】

##### 酸化防止剤

本明細書における潤滑油組成物はまた、任意選択的に、1つ又は複数の酸化防止剤を含有し得る。酸化防止剤化合物は既知であり、例えば、フェネート、フェネートスルフィド、硫化オレフィン、ホスホ硫化テルペン、硫化エステル、芳香族アミン、アルキル化ジフェニルアミン（例えば、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）、フェニル-アルファ-ナフチルアミン、アルキル化フェニル-アルファ-ナフチルアミン、ヒンダード非芳香族アミン、フェノール、ヒンダードフェノール、油溶性モリブデン化合物、高分子酸化防止剤、又はそれらの混合物が挙げられる。酸化防止剤化合物は、単独で、又は組み合わせて使用され得る。

10

#### 【0070】

ヒンダードフェノール酸化防止剤は、立体障害基として、二級ブチル基及びノ又は三級ブチル基を含有し得る。フェノール基は、ヒドロカルビル基及びノ又は第2の芳香族基に結合する架橋基で更に置換され得る。好適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-プロピル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール又は4-ブチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、又は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、ヒンダードフェノール酸化防止剤は、エステルであり得、例えばBASFから入手可能なIrganox（登録商標）L-135又は2,6-ジ-tert-ブチルフェノール及びアルキルアクリレートから誘導される付加生成物を含み得、アルキル基は、約1個～約18個、又は約2個～約12個、又は約2個～約8個、又は約2個～約6個、又は約4個の炭素原子を含有し得る。別の市販のヒンダードフェノール酸化防止剤は、エステルであり得、Albemarle Corporationから入手可能なEthanox（登録商標）4716を含み得る。

20

30

#### 【0071】

有用な酸化防止剤としては、ジアリールアミン及びフェノールが挙げられ得る。一実施形態では、潤滑油組成物は、ジアリールアミンとフェノールとの混合物を含有し得、各酸化防止剤は、潤滑剤組成物の重量に基づいて、最大約5重量%を提供するのに十分な量で存在し得る。一実施形態では、酸化防止剤は、潤滑剤組成物に基づいて、約0.3～約1.5重量%のジアリールアミンと約0.4～約2.5重量%のフェノールとの混合物であり得る。

40

#### 【0072】

硫化されて硫化オレフィンを形成し得る好適なオレフィンの例としては、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ポリイソブチレン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、ヘプタデセン、オクタデセン、ノナデセン、エイコセン、又はそれらの混合物が挙げられる。一実施形態では、ヘキサデセン、ヘプタデセン、オクタデセン、ノナデセン、エイコセン、又はそれらの混合物、並びにそれらの二量体、三量体、及び四量体は、特に有用なオレフィンである。代替的に、オレフィンは、1,3-ブタジエンなどのジエンのディールス・アルダー付加物及びブチルアクリレートなどの不飽和エステルであり得る。

50

## 【 0 0 7 3 】

別の分類の硫化オレフィンには、硫化脂肪酸及びそのエステルが含まれる。脂肪酸は、多くの場合、植物油又は動物油から得られ、典型的には約 4 ~ 約 22 個の炭素原子を含有する。好適な脂肪酸及びそのエステルの例としては、トリグリセリド、オレイン酸、リノール酸、パルミトレイン酸、又はそれらの混合物が挙げられる。多くの場合、脂肪酸は、ラード油、トール油、ピーナツ油、ダイズ油、綿実油、ヒマワリ種子油、又はそれらの混合物から得られる。脂肪酸及び / 又はエステルは、 $\alpha$ -オレフィンなどのオレフィンと混合され得る。

## 【 0 0 7 4 】

1 つ又は複数の酸化防止剤は、潤滑油組成物の約 0 重量% ~ 約 20 重量%、又は約 0 . 1 重量% ~ 約 10 重量%、又は約 1 重量% ~ 約 5 重量%の範囲で存在し得る。

10

## 【 0 0 7 5 】

## 分散剤

潤滑剤組成物中に含有される分散剤としては、分散させる粒子と会合することができる官能基を有する油性ポリマー炭化水素主鎖が挙げられ得るが、これに限定されない。典型的には、分散剤は、多くの場合架橋基を介してポリマー主鎖に結合しているアミン、アルコール、アミド、又はエステル極性部分を含む。分散剤は、米国特許第 3, 634, 515 号、同第 3, 697, 574 号、及び同第 3, 736, 357 号に記載されているようなマンニヒ分散剤、米国特許第 4, 234, 435 号及び同第 4, 636, 322 号に記載されているような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、及び同第 5, 633, 326 号に記載されているようなアミン分散剤、米国特許第 5, 936, 041 号、同第 5, 643, 859 号、及び同第 5, 627, 259 号に記載されているようなコッホ分散剤、並びに米国特許第 5, 851, 965 号、同第 5, 853, 434 号、及び同第 5, 792, 729 号に記載されているようなポリアルキレンスクシンイミド分散剤から選択され得る。

20

## 【 0 0 7 6 】

いくつかの実施形態では、追加の分散剤は、ポリアルファオレフィン (PAO) 無水コハク酸、オレフィン無水マレイン酸コポリマーから誘導され得る。一例として、追加の分散剤は、ポリ - P I B S A として記載され得る。別の実施形態では、追加の分散剤は、エチレン - プロピレンコポリマーにグラフトされる無水物から誘導され得る。別の追加の分散剤は、高分子量エステル又は半エステルアミドであり得る。

30

## 【 0 0 7 7 】

存在する場合、追加の分散剤は、潤滑油組成物の最終重量に基づいて、最大約 10 重量%を提供するのに十分な量で使用することができる。使用することができる分散剤の別の量は、潤滑油組成物の最終重量に基づいて、約 0 . 1 重量% ~ 約 10 重量%、又は約 0 . 1 重量% ~ 約 10 重量%、又は約 3 重量% ~ 約 8 重量%、又は約 1 重量% ~ 約 6 重量%であり得る。

## 【 0 0 7 8 】

## 粘度指数改良剤

本明細書の潤滑剤組成物はまた、任意選択で、1 つ又は複数の粘度指数改良剤も含有し得る。好適な粘度指数改良剤には、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、エチレン / プロピレンコポリマー、ポリイソブテン、水素化スチレン - イソブレンポリマー、スチレン / マレイン酸エステルコポリマー、水素化スチレン / ブタジエンコポリマー、水素化イソブレンポリマー、アルファ - オレフィン無水マレイン酸コポリマー、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、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、又はそれらの混合物が含まれ得る。粘度指数改良剤は、星型ポリマーを含み得、好適な例は、米国特許出願公開第 20120101017 (A1) 号に記載されており、これは、参照により本明細書に組み込まれる。

40

## 【 0 0 7 9 】

本明細書の潤滑油組成物は、任意選択的に、粘度指数改良剤に加えて、又は粘度指数改

50

良剤の代わりに、1つ又は複数の分散剤粘度指数改良剤も含有し得る。好適な粘度指数改良剤としては、官能化ポリオレフィン、例えば、アシル化剤（無水マレイン酸など）とアミンとの反応生成物で官能化されたエチレン-プロピレンコポリマー、アミンで官能化されたポリメタクリレート、又はアミンと反応させたエステル化無水マレイン酸-スチレンコポリマーが挙げられ得る。

【0080】

粘度指数改良剤及び/又は分散剤粘度指数改良剤の総量は、潤滑油組成物の約0重量%～約20重量%、約0.1重量%～約15重量%、約0.1重量%～約12重量%、又は約0.5重量%～約10重量%、約3重量%～約20重量%、約3重量%～約15重量%、約5重量%～約15重量%、又は約5重量%～約10重量%であり得る。

10

【0081】

いくつかの実施形態では、粘度指数改良剤は、約10,000～約500,000、約50,000～約200,000、又は約50,000～約150,000の数平均分子量を有するポリオレフィン又はオレフィンコポリマーである。いくつかの実施形態では、粘度指数改良剤は、約40,000～約500,000、約50,000～約200,000、又は約50,000～約150,000の数平均分子量を有する水素化スチレン/ブタジエンコポリマーである。いくつかの実施形態では、粘度指数改良剤は、約10,000～約500,000、約50,000～約200,000、又は約50,000～約150,000の数平均分子量を有するポリメタクリレートである。

【0082】

他の任意選択の添加剤

他の添加剤は、潤滑剤組成物に要求される1つ又は複数の機能を実行するように選択することができる。更に、前述の添加剤のうちの1つ又は複数が、多官能性であり得、本明細書で記述される機能に追加して機能を提供し得るか、又はそれ以外の機能を提供し得る。他の添加剤は、本開示に指定される添加剤に加えられ得、且つ/又は金属不活性化剤、粘度指数改良剤、無灰TBNブースタ、耐摩耗剤、腐食抑制剤、錆抑制剤、分散剤、分散剤粘度指数改良剤、極圧剤、酸化防止剤、泡抑制剤、解乳化剤、乳化剤、流動点降下剤、シール膨潤剤、及びそれらの混合物のうちの1つ又は複数を含み得る。典型的には、完全に配合された潤滑油は、これらの性能添加剤のうちの1つ又は複数を含む。

20

【0083】

好適な金属不活性化剤としては、ベンゾトリアゾールの誘導體（典型的にはトリルトリアゾール）、ジメルカプトチアジアゾール誘導體、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、又は2-アルキルジチオベンゾチアゾール；エチルアクリレートとアクリル酸2-エチルヘキシルと任意選択的に酢酸ビニルとのコポリマーを含む泡抑制剤；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及び（エチレンオキシド-プロピレンオキシド）ポリマーを含む解乳化剤；無水マレイン酸-スチレン、ポリメタクリレート、ポリアクリレート又はポリアクリルアミドのエステルを含む流動点降下剤が挙げられ得る。

30

【0084】

好適な泡抑制剤としては、シロキサンなどのケイ素ベースの化合物が挙げられる。

40

【0085】

好適な流動点降下剤としては、ポリメチルメタクリレート又はそれらの混合物が挙げられ得る。流動点降下剤は、潤滑油組成物の最終重量に基づいて、約0重量%～約1重量%、約0.01重量%～約0.5重量%、又は約0.02重量%～約0.04重量%を提供するのに十分な量で存在し得る。

【0086】

好適な防錆剤は、フェラスメタル表面の腐食を抑制する特性を有する単一の化合物、又は化合物の混合物であり得る。本明細書で有用な防錆剤の非限定的な例としては、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘン酸、及びセロチン酸などの油溶性高分子量有機酸、並びにトール油脂

50

肪酸、オレイン酸、及びリノール酸から生成されたものなどの二量体及び三量体酸を含む油溶性ポリカルボン酸が挙げられる。他の好適な腐食抑制剤には、約600～約3000の分子量範囲の長鎖アルファ、オメガ-ジカルボン酸、及びテトラプロペニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、及びヘキサデセニルコハク酸などの、アルケニル基が約10個以上の炭素原子を含有するアルケニルコハク酸が含まれる。別の有用なタイプの酸性腐食抑制剤は、アルケニル基中に約8～約24個の炭素原子を有する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である。そのようなアルケニルコハク酸の対応する半アミドもまた、有用である。有用な防錆剤は、高分子量の有機酸である。いくつかの実施形態では、エンジン油は、錆抑制剤を含まない。

#### 【0087】

錆抑制剤は、存在する場合、潤滑油組成物の最終重量に基づいて、約0重量%～約5重量%、約0.01重量%～約3重量%、約0.1重量%～約2重量%を提供するのに十分な任意選択の量で使用され得る。

#### 【0088】

潤滑剤組成物は、腐食抑制剤も含み得る（他の言及した成分のいくつかは銅腐食抑制特性も有し得ることに留意すべきである）。好適な銅腐食抑制剤としては、エーテルアミン、ポリエトキシル化合物、例えば、エトキシ化アミン及びエトキシ化アルコール、イミダゾリン、モノアルキル、並びにジアルキルチアジアゾールなどが挙げられる。

#### 【0089】

チアゾール、トリアゾール、及びチアジアゾールも、潤滑剤に使用され得る。例としては、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、オクチルトリアゾール、デシルトリアゾール、ドデシルトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルチオ-1,3,4-チアジアゾール、及び2-メルカプト-5-ヒドロカルビルジチオ-1,3,4-チアジアゾールが挙げられる。一実施形態では、潤滑剤組成物は、1,3,4-チアジアゾール、例えば、2-ヒドロカルビルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-ジチアジアゾールを含む。

#### 【0090】

発泡防止剤/界面活性剤もまた、本発明による流体に含まれ得る。そのような用途のための様々な薬剤が知られている。エチルアクリレートとヘキシルエチルアクリレートとのコポリマー、例えば、Solutiaから入手可能なPC-1244を使用することができる。他の実施形態では、4%DCFなどのシリコーン流体が含まれ得る。発泡防止剤の混合物もまた、潤滑剤組成物に存在し得る。

#### 【実施例】

#### 【0091】

以下の実施例は、本開示の例示的な実施形態を例解するものである。これらの実施例並びに本出願の他の箇所において、全ての比率、部、及び百分率は、別段の指示がない限り重量基準である。これらの実施例は、例解のみを目的として提示されており、本明細書で開示される発明の範囲を限定することは意図されないということが意図される。

#### 【0092】

##### 比較例1

比較例のジアルキルジチオリン酸亜鉛を以下のように調製した：約32.6ポンドの2-エチルヘキサノールをステンレス鋼反応器に投入し、次いで、約13.8ポンドの五硫化リン（約27.7%のリンを有する $P_2S_5$ ）を、ゆっくりと投入して、激しく撹拌しながら温度を約55～約77の範囲に維持した。次に、約41.2ポンドの更なる五硫化リンを反応器に投入し、続いて約97.8ポンドの更なる2-エチルヘキサノールをゆっくりと添加して、温度を約92～約97に維持した。第2の2-エチルヘキサノール投入が完了した後、反応器を約92～約97に約45分間維持して、反応生成物Aを形成した。反応生成物Aは、図4の画像によって表され、2-エチルヘキシルジチオリン酸及び少なくとも2-エチルヘキシルジチオリン酸多硫化リン種の少なくとも以下の

10

20

30

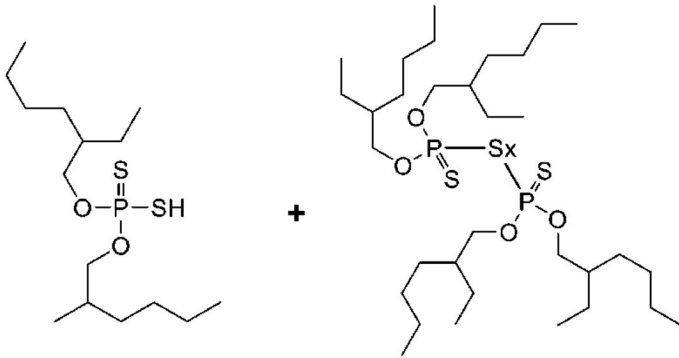
40

50

構造を含むと考えられた：

【 0 0 9 3 】

【 化 4 】



10

【 0 0 9 4 】

次に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛添加剤を、上記の 2 - エチルヘキシルジチオリン酸の反応生成物 A から以下のように直接調製した：約 6 . 3 ポンドの基油をステンレス鋼反応器に投入し、次いで約 5 . 3 ポンドの ZnO を、激しく攪拌しながら約 6 0 で反応器に投入した。次に、2 - エチルヘキシルジチオリン酸及び多硫化リン種を含む約 3 2 . 6 ポンドの上記反応生成物 A を、約 8 5 で約 1 . 5 時間かけてゆっくりと投入した。反応後、真空（約 2 8 水銀柱インチ（in Hg））を約 1 時間引いた。真空除去の後、約 5 . 6 ポンドの基油を反応器に投入した。

20

【 0 0 9 5 】

実施例 1

比較例 1 から 2 - エチルヘキシルジチオリン酸及び残留多硫化リンを含む反応生成物 A を、薄膜蒸発器（ICL - 0 4 Short Path Distillation System、G I G Karasek、オーストリア）で更に処理した。薄膜蒸発器を、約 1 0 8 のジャケット温度及び約 0 . 5 トルの圧力下で操作した。冷却器を約 5 に冷却した。蒸発器は、約 9 4 % の蒸留物及び約 6 % のボトム又は残渣の分割比を有していた。凝縮物を蒸留された 2 - エチルヘキシルジチオリン酸として回収した。

30

【 0 0 9 6 】

次に、本発明のジアルキルジチオリン酸亜鉛反応生成物を、薄膜蒸発器から得られた凝縮物又は蒸留された 2 - エチルヘキシルジチオリン酸から以下のように調製した：約 6 . 3 ポンドの基油をステンレス鋼反応器に投入し、次いで約 5 . 3 ポンドの ZnO を激しく攪拌しながら 6 0 で反応器に投入した。次に、約 3 2 . 6 ポンドの凝縮物又は蒸留された 2 - エチルヘキシルジチオリン酸を、約 8 5 で約 1 . 5 時間かけてゆっくりと投入した。反応後、真空（約 2 8 水銀柱インチ（in Hg））を約 1 時間引いた。真空除去の後、約 5 . 6 ポンドの基油を反応器に投入して、本発明のジアルキルジチオリン酸亜鉛反応生成物を生成し、これはいかなる多硫化リンも実質的に含まないと考えられた。

40

【 0 0 9 7 】

実施例 2

比較例 1 及び本発明の実施例 1 のジアルキルジチオリン酸亜鉛添加剤を含む油圧潤滑組成物を、以下の表 3 に示すように調製した。

【 0 0 9 8 】

50

## 【表 3】

表 3：比較例及び本発明の油圧作動油

	比較例の油圧作動油、%	本発明の油圧作動油、%
比較例 1	0.5	—
実施例 1	—	0.5
油圧添加剤パッケージ*	1.6	1.6
グループ I 基油	93.4	95.9

\* 油圧添加剤パッケージは、基油、抗乳化剤、摩擦調整剤、粘度調整剤、耐摩耗剤、洗浄剤、腐食防止剤、及び酸化防止剤を含んでいた。

## 【0099】

図 1 は、表 3 からの比較例及び本発明の油圧作動油のリン NMR スペクトルを示し、比較例の油圧作動油が、本発明の油圧作動油中に見出されない種々の多硫化リン組成物が存在すると考えられる、図中で識別される追加のピークを有することを示す。

## 【0100】

銅腐食も、ASTM D 130 に準拠した方法に従って、121 で 2 日間の長期間にわたって評価した。試験のために、完成流体当たり 3 つのクーボン容器を準備した（各容器は、約 45 グラムの完成流体及び銅ストリップを含有する）。表 4 の各時点で容器を抜き取り、溶液を回収した。次いで、2 グラムの各溶液を、ASTM D 4951 に従って銅腐食に供し、結果を以下の表 4 に示す。

## 【0101】

## 【表 4】

表 4：銅腐食

	比較例の油圧作動油 (銅 ppm)	本発明の油圧作動油 (銅 ppm)
0	0	0
3 時間	285	11
24 時間	627	12
48 時間	641	13

## 【0102】

本発明の反応生成物は、銅腐食において約 90 ~ 約 98 % の改善を示した。図 2（比較例及び本発明の添加剤の両方を示す）及び図 3（本発明のみ）のグラフもまた、比較例と本発明の添加剤との間の銅腐食の劇的な改善を示す。

## 【0103】

比較例及び本発明の反応生成物を、ASTM D 4172 に準拠して（4 球）、1200 rpm、40 KG の重量、75、1 時間で、耐摩耗性能についても評価した。各流体は、同じ添加剤パッケージ及び基油組成物を含んでいたが、唯一の違いは、0.5 重量 % の比較例又は本発明の添加剤だった。摩耗痕試験の結果を以下の表 5 に示す。

## 【0104】

## 【表 5】

表 5：摩耗痕

	比較例の油圧作動油、 mm	本発明の油圧作動油、 mm
試験 1	0.492	0.462
試験 2	0.479	0.440

## 【0105】

上記の表 5 に示すように、本発明の油圧作動油は、比較例の油圧作動油と同じか又はそれよりもわずかに優れた摩耗痕を示し、上記の表 4 に示すように、銅腐食が劇的に改善さ

れた。

【0106】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用されているように、単数形「a」、「an」、及び「the」は、明示的且つ明確に1つの指示対象に限定されない限り、複数の指示対象を含むことに留意されたい。したがって、例えば、「酸化防止剤」への言及は、2つ以上の異なる酸化防止剤を含む。本明細書で使用される場合、「含む」という用語及びその文法的変形は、リスト内の項目の列挙がリストの項目に置換又は追加され得る他の類似の項目を排除するものではないように、非限定的であることを意図する。

【0107】

本明細書及び添付の特許請求の範囲の目的のために、別段の指示がない限り、本明細書及び特許請求の範囲において使用される量、パーセンテージ、又は割合、及び他の数値を表す全ての数は、全ての場合において、「約」という用語によって修飾されるものとして理解されるべきである。したがって、反対の指示がない限り、以下の明細書及び添付の特許請求の範囲に記載される数値パラメータは、本開示によって得ようとする所望の特性に応じて変化し得る近似値である。最低限、特許請求の範囲の範囲に対する均等論の適用を制限する試みとしてではなく、各々の数値パラメータは少なくとも、報告された有効数字の数の観点から及び通常の丸め技術を適用することによって解釈されるべきである。

10

【0108】

本明細書に開示される各成分、化合物、置換基、又はパラメータは、単独で、又は本明細書に開示されるありとあらゆる他の成分、化合物、置換基、若しくはパラメータのうちの1つ又は複数との組合せでの使用について開示されていると解釈されるべきであることを理解されたい。

20

【0109】

本明細書に開示される各範囲は、同じ有効数字の数を有する開示範囲内の各特定値の開示として解釈されるべきであることを更に理解されたい。したがって、例えば、1～4の範囲は、1、2、3、及び4の値だけでなく、そのような値の任意の範囲の明確な開示として解釈されるべきである。

【0110】

本明細書に開示される各範囲の各下限が、同じ成分、化合物、置換基、又はパラメータについて本明細書に開示される各範囲の各上限及び各範囲内の各特定値と組み合わせて開示されると解釈されるべきであることを更に理解されたい。したがって、本開示は、各範囲の各下限を各範囲の各上限と、若しくは各範囲内の各特定値と組み合わせることによって、又は各範囲の各上限を各範囲内の各特定値と組み合わせることによって導出される全ての範囲の開示として解釈されるべきである。すなわち、広い範囲内の終点値の間の任意の範囲も本明細書において考察されることもまた更に理解される。したがって、1～4の範囲は、1～3、1～2、2～4、2～3などの範囲をも意味する。

30

【0111】

更に、説明又は実施例において開示される成分、化合物、置換基、又はパラメータの特定量/値は、範囲の下限又は上限のいずれかの開示として解釈されるべきであり、したがって、本出願の他の箇所が開示される同じ成分、化合物、置換基、又はパラメータについての範囲の任意の他の下限若しくは上限又は特定量/値と組み合わせて、その成分、化合物、置換基、又はパラメータについての範囲を形成することができる。

40

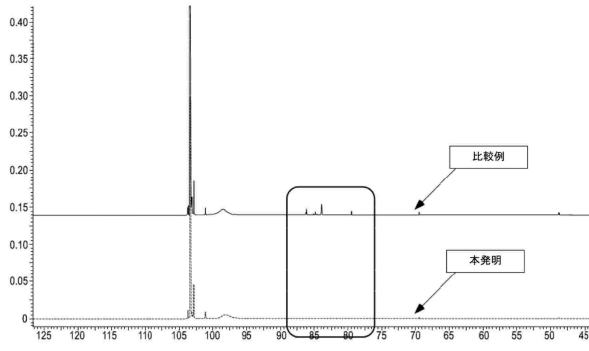
【0112】

特定の実施形態について説明してきたが、出願人ら若しくは他の当業者にとって現在予想されていない、又は現在予想することができない代替、修正、変形、改善、及び実質的な均等物が現れ得る。したがって、出願された添付の特許請求の範囲、及び修正され得る添付の特許請求の範囲は、そのような全ての代替、修正、変形、改善、及び実質的な均等物を包含することを意図している。

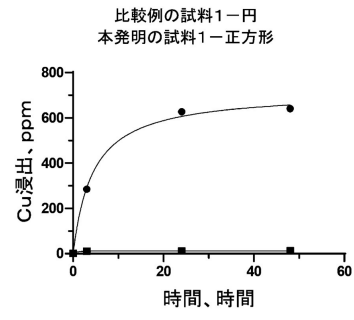
50

【図面】

【図1】

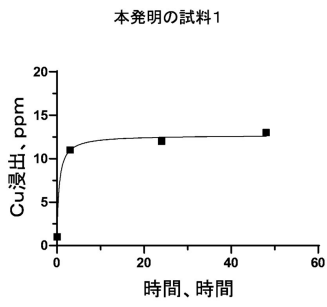


【図2】



10

【図3】



【図4】



20

【図5】



30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

C 1 0 N	10/04	(2006.01)	C 1 0 N	10:04
C 1 0 N	10/06	(2006.01)	C 1 0 N	10:06
C 1 0 N	10/08	(2006.01)	C 1 0 N	10:08
C 1 0 N	10/12	(2006.01)	C 1 0 N	10:12
C 1 0 N	10/14	(2006.01)	C 1 0 N	10:14
C 1 0 N	10/16	(2006.01)	C 1 0 N	10:16
C 1 0 N	30/06	(2006.01)	C 1 0 N	30:06
C 1 0 N	40/04	(2006.01)	C 1 0 N	40:04
C 1 0 N	70/00	(2006.01)	C 1 0 N	70:00

3 リッチモンド, クール ストリーム ドライブ 3 1 1 6

## (72)発明者

マコウスカ、マグダレナ

アメリカ合衆国 バージニア州 2 3 1 1 6 メカニクスビル, ファウンダーズ プレイス 1 0 9 8 9

## (72)発明者

ヘイズ、キース

アメリカ合衆国 バージニア州 2 3 2 2 5 チェスターフィールド, アンダーソンズ フォージ ドライブ 1 6 0 0

## (72)発明者

ジェイムス、グレゴリー

アメリカ合衆国 バージニア州 2 3 0 6 0 グレン アレン, リッキー コート 1 0 9 0 0

## 審査官

河島 拓未

## (56)参考文献

特開平 0 4 - 2 3 0 6 9 1 ( J P , A )

中国特許出願公開第 1 0 7 9 5 5 0 3 5 ( C N , A )

特開平 1 1 - 3 2 2 7 7 1 ( J P , A )

特開 2 0 1 6 - 0 7 4 6 5 7 ( J P , A )

特開昭 5 3 - 1 4 2 9 9 8 ( J P , A )

米国特許第 0 4 0 8 5 0 5 3 ( U S , A )

特表 2 0 1 0 - 5 1 6 7 1 0 ( J P , A )

特開 2 0 0 4 - 0 6 8 0 2 1 ( J P , A )

特開 2 0 0 5 - 1 3 9 1 7 5 ( J P , A )

特表 2 0 0 9 - 5 4 3 9 4 0 ( J P , A )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0

C 1 0 F 9 / 1 7