

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5467682号  
(P5467682)

(45) 発行日 平成26年4月9日(2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年2月7日(2014.2.7)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C 1 OM 169/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 OM 169/04
<b>C 1 OM 101/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 OM 101/02
<b>C 1 OM 107/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 OM 107/02
<b>C 1 OM 135/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 OM 135/20
<b>C 1 OM 135/36</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 OM 135/36

請求項の数 14 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-535404 (P2009-535404)
(86) (22) 出願日	平成19年10月26日(2007.10.26)
(65) 公表番号	特表2010-508422 (P2010-508422A)
(43) 公表日	平成22年3月18日(2010.3.18)
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/082618
(87) 國際公開番号	W02008/057798
(87) 國際公開日	平成20年5月15日(2008.5.15)
審査請求日	平成22年10月13日(2010.10.13)
(31) 優先権主張番号	11/555,379
(32) 優先日	平成18年11月1日(2006.11.1)
(33) 優先権主張国	米国(US)

前置審査

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

(54) 【発明の名称】潤滑組成物を含む耐磨耗剤

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (a) グループⅠⅡⅢおよびグループⅤのベース油の混合物を含む潤滑粘度の油と、
- (b) ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩を含むリン含有添加剤と、
- (c) 有機硫化物と

を含む、アクスルギアを滑らかにするための潤滑組成物であって、該潤滑組成物は、0.3重量%を超える硫黄含有率を有し、該潤滑組成物はさらにアミンホスフェートを含む、アクスルギアを滑らかにするための潤滑組成物。

## 【請求項 2】

0.5重量%から5重量%の硫黄含有率を有する、請求項1に記載の潤滑組成物。

10

## 【請求項 3】

前記ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩が、ヒドロカルビル置換ホスフエートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホネートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスフイネートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスファイトの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホナイトの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスフィナイトの金属塩、またはそれらの混合物を含む、請求項1に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 4】

前記ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩が、ヒドロカルビル置換ホスフエートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホネートの金属塩、またはそれらの混合物を含む、請求項3に記載の潤滑組成物。

20

## 【請求項 5】

前記ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩が、モノヒドロカルビル置換ホスフェートまたはジヒドロカルビル置換ホスフェートの金属塩を含む、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 6】

前記金属塩の金属が、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、錫、鉛、マンガン、銀、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 7】

前記金属塩の金属が亜鉛である、請求項 6 に記載の潤滑組成物。

10

## 【請求項 8】

前記ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩が、前記潤滑組成物中に、該潤滑組成物の 0.001 重量% から 10 重量% の範囲で存在する、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 9】

前記ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩が、前記潤滑組成物中に、該潤滑組成物の 0.025 重量% から 3 重量% の範囲で存在する、請求項 8 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 10】

前記有機硫化物が、ポリスルフィド、チアジアゾール化合物、またはそれらの混合物を含む、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

20

## 【請求項 11】

前記有機硫化物が、前記潤滑組成物の 0.01 重量% から 10 重量% の範囲で存在する、請求項 1 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 12】

前記有機硫化物が、前記潤滑組成物の 0.25 重量% から 6 重量% の範囲で存在する、請求項 11 に記載の潤滑組成物。

## 【請求項 13】

潤滑組成物をアクスルギアに供給することを含む、該アクスルギアを滑らかにする方法であって、該潤滑組成物は、

30

( a ) グループ I II およびグループ I V のベース油の混合物を含む潤滑粘度の油と、

( b ) ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩を含むリン含有添加剤と、

( c ) 有機硫化物と

を含み、そして該潤滑組成物は 0.3 重量% を超える硫黄含有率を有し、該潤滑組成物はさらにアミンホスフェートを含む、方法。

## 【請求項 14】

耐磨耗性能、極圧性能、許容できる沈着物制御、許容できる酸化安定性、および低減された臭気の少なくとも 1 つを付与するための、アクスルギアにおける請求項 1 に記載の潤滑組成物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

( 発明の分野 )

本発明は、ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩と、有機硫化物とを含有する潤滑組成物に関する。この組成物は、硫黄 0.3 重量パーセントを超える硫黄含有率を有する。本発明は、潤滑組成物を用いることにより、動力伝達装置を滑らかにする方法をさらに提供する。

## 【背景技術】

## 【0002】

( 発明の背景 )

50

ギアまたはトランスミッション等の動力伝達力伝達装置、特にアクスルフルードおよびマニュアルトランスミッションフルード(MTF)は、耐久性および清浄性を提供するが、複合的でしばしば相容れない潤滑の要件を満たすために非常に困難な技術的問題と解決とを呈する。耐久性に影響する重要な要因の1つは、荷重および速度の様々な条件の下での適切な保護を装置に提供するときの、リンの耐磨耗添加剤または極圧添加剤の有効性である。しかし、リンの耐磨耗添加剤または極圧添加剤の多くは硫黄を含有する。環境への関心の高まりのために、耐磨耗添加剤または極圧添加剤の中の硫黄の存在が望ましくなくなりつつある。さらに、硫黄を含有する耐磨耗添加剤または極圧添加剤の多くは、多くの揮発性硫黄化学種が存在するために硫黄を放出し、臭気を有する耐磨耗添加剤または極圧添加剤を含有する潤滑組成物をもたらし、健康および環境にも有害なことがある。

10

## 【0003】

リンの耐磨耗添加剤または極圧添加剤の適正なバランスを有する潤滑組成物は、沈着物の形成が抑制され酸化安定性を伴う、延長された寿命と効率とを動力伝達力伝達装置に提供する。しかし、用いられる多くの耐磨耗添加剤または極圧添加剤は、限定的な酸化安定性を有し、沈着物を形成し、または腐食を増大させる。さらに、多くのリンの耐磨耗添加剤または極圧添加剤は、臭気があるリンの耐磨耗添加剤または極圧添加剤を含有する潤滑組成物につながる硫黄も一般に含有する。

## 【0004】

したがって、既知の潤滑組成物の欠点がなく、動力伝達力伝達装置の必要を満たすバランスのとれた潤滑組成物を提供することが望ましいであろう。本発明は、このような潤滑組成物を提供する。

20

## 【0005】

特許文献1は、少なくとも1種の、チオリン酸エステルもしくはリン酸エステルの2価の金属塩、および/またはチオリン酸もしくはリン酸の1価の金属塩もしくはアンモニウム塩を含有する潤滑油を開示している。この潤滑組成物は耐磨耗特性を有する。この潤滑組成物は、0.3重量%以下の硫黄含有率のものを含むエンジン潤滑剤に特に有用である。

## 【0006】

特許文献2は、(i)リン酸エステルおよびその塩、(ii)リン酸エステルの金属塩を含有する潤滑組成物を開示している。実施例4および5は、リン酸ジメチルエステルおよびオクタデシルリン酸ジメチルエステルの亜鉛塩の組合せを開示している。この潤滑組成物は内燃エンジンに適している。

30

## 【0007】

特許文献3は、中性または過塩基性の金属サリチレート、リンに関して0.005から0.2重量%のリン含有耐磨耗剤、例えば亜鉛ジ(n-ブチル)ホスフェートを含有する潤滑組成物を開示している。この潤滑組成物は、0.3重量%以下の硫黄をさらに含有する。この潤滑組成物は内燃エンジンに適している。

## 【0008】

特許文献4は、(i)リン酸エステルもしくはチオリン酸エステル、またはそのアミン塩もしくは金属塩であるリン化合物と、(ii)リンに関して0.005から0.5重量%の亜鉛ジチオホスフェートと、(iii)金属洗剤と、(iv)無灰分散剤と、(v)抗酸化剤とを含有する潤滑組成物を開示している。この潤滑組成物は、内燃エンジンに特に有用である。

40

## 【0009】

特許文献5は、トリホスフェート、スクシンイミド、金属洗剤、フェノール系抗酸化剤および/またはアミン系抗酸化剤を特定の範囲で含有する潤滑組成物を開示している。

## 【0010】

特許文献6は、金属水酸化物または金属酸化物を硫黄非含有リン含有酸エステルと反応させることから得られる添加剤を含有する油溶性金属の調製を開示している。この油溶性金属含有添加剤は、潤滑剤、燃料および機能性流体に適している。

50

## 【0011】

特許文献7は、9未満のヨウ素価の鉱物油を含有するギア油およびトランスミッションフルードに適する潤滑組成物を開示している。この潤滑組成物は、リンの耐磨耗剤も含有する。リンの耐磨耗剤は、リン酸エステルまたはその塩、金属ジチオホスフェート、ホスファイト、不飽和化合物とのリン含有酸または無水物の反応生成物を含む。

## 【0012】

特許文献8は、少なくとも4個の炭素原子の少なくとも1個のヒドロカルビル基を含有する油溶性亜鉛塩を含有する潤滑組成物を開示しており、この亜鉛塩は、亜鉛ホスフェート、または6個から8個の炭素原子を有するカルボン酸の少なくとも1種の亜鉛塩である。この潤滑組成物は、ジアルキルハイドロゲンホスファイト、アルキルハイドロゲンホスホネートまたはリン酸であるリン化合物も含有する。この油溶性亜鉛塩は、連続的に可変なトランスミッションに適しており、潤滑組成物のスチール・オン・スチールの動的摩擦係数を増加させる。

10

## 【0013】

特許文献9は、硫黄非含有ホスフェート、モノチオホスフェート、ジチオホスフェートおよびアルカリ金属ボレートを含有する潤滑組成物を開示している。好ましい硫黄非含有ホスフェート化合物には、ドデシルまたはオレイルのジアルキル(C4~C8)ホスフェートが挙げられる。

## 【0014】

特許文献10は、nが0から3である-P-S-(S)n-P-基を有するリン含有硫化物をもつ潤滑組成物を開示しており、第2のリン化合物が、リン含有酸、またはそのエステル、塩もしくは誘導体のいずれかである。この組成物は、少なくとも10個の脂肪族炭素原子をもつ置換基を有する窒素含有アシル化化合物も含有する。

20

## 【0015】

特許文献11は、モノチオホスフェートを本質的に含まないホスフェートの混合物を含有する潤滑組成物を開示しており、このホスフェートは、(a)ジヒドロカルビルハイドロゲンチオホスフェート、(b)硫黄非含有ヒドロカルビルジハイドロゲンホスフェート、および(c)硫黄非含有ジヒドロカルビルハイドロゲンホスフェートである。硫黄非含有のヒドロカルビルジハイドロゲンホスフェート、およびジヒドロカルビルハイドロゲンホスフェートには、C1~C6アルキルジハイドロゲンホスフェート、およびジC1~C6アルキルハイドロゲンホスフェートが挙げられる。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0016】

【特許文献1】米国特許第6,656,887号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2005/0143266号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2005/0130855号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2005/0107269号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2004/0242434号明細書

【特許文献6】欧州特許第287618号明細書

40

【特許文献7】米国特許第6,872,693号明細書

【特許文献8】米国特許第6,730,640号明細書

【特許文献9】米国特許第4,431,552号明細書

【特許文献10】米国特許第5,726,132号明細書

【特許文献11】米国特許第4,575,431号明細書

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0017】

(発明の要旨)

一実施形態において、本発明は、

50

( a ) 潤滑粘度の油と、  
 ( b ) ( i ) ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩と、  
 ( ii ) 場合によって、( i ) と異なる (チオ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩と  
 を含むリン含有添加剤と、  
 ( c ) 有機硫化物と  
 を含み、0.3重量%を超える範囲の硫黄含有率を有する潤滑組成物を提供する。

## 【0018】

一実施形態において、このリン含有添加剤は、( i ) 硫黄非含有のヒドロカルビル置換リン化合物の金属塩と、( ii ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩とを含む。  
 10

## 【0019】

一実施形態において、本発明は、  
 ( a ) 潤滑粘度の油と、  
 ( b ) ( i ) ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩と、  
 ( ii ) 場合によって、( i ) と異なる (チオ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩と  
 を含むリン含有添加剤と、  
 ( c ) 有機硫化物と  
 を含み、0.3重量%を超える、または約0.5重量%から約5重量% (もしくは約3重量%)、または約0.8重量%から約2.5重量%、または約1重量%から約2重量%の範囲の硫黄含有率を有する潤滑組成物を動力伝達装置に供給することを含む、動力伝達装置を滑らかにする方法を提供する。  
 20

## 【0020】

一実施形態において、本発明は、  
 ( a ) 潤滑粘度の油と、  
 ( b ) ( i ) ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩と、  
 ( ii ) 場合によって、( i ) と異なる (チオ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩と  
 を含むリン含有添加剤と、  
 ( c ) 有機硫化物と  
 を含み、0.3重量%を超える、または約0.5重量%から約5重量% (もしくは約3重量%)、または約0.8重量%から約2.5重量%、または約1重量%から約2重量%の範囲の硫黄含有率を有する潤滑組成物をギアに供給することを含む、ギアを滑らかにする方法を提供する。  
 30

## 【0021】

一実施形態において、本明細書に開示される潤滑組成物は、( i ) と異なる (チオ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩をさらに含む。

## 【0022】

一実施形態において、動力伝達装置は、マニュアルトランスミッションまたはアクスルギアの少なくとも1つを含む。  
 40

本発明は、例えば以下の項目を提供する。

## (項目1)

( a ) 潤滑粘度の油と、  
 ( b ) ( i ) ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩と、  
 ( ii ) 場合によって、( i ) と異なる (チオ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩と  
 を含むリン含有添加剤と、  
 ( c ) 有機硫化物と  
 を含む潤滑組成物であって、該潤滑組成物は、0.3重量%を超える硫黄含有率を有す  
 50

る、潤滑組成物。

(項目2)

約0.5重量%から約5重量%の硫黄含有率を有する、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目3)

前記ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩が、ヒドロカルビル置換ホスフエートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホネートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスフィネートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスファイトの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホナイトの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスフィナイトの金属塩、またはそれらの混合物を含む、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目4)

10

前記ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩が、ヒドロカルビル置換ホスフエートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホネートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホネートの金属塩、またはそれらの混合物を含む、項目3に記載の潤滑組成物。

(項目5)

前記ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩が、モノヒドロカルビル置換ホスフェートまたはジヒドロカルビル置換ホスフェートの金属塩を含む、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目6)

20

前記金属塩の金属が、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、錫、鉛、マンガン、銀、およびそれらの混合物からなる群から選択される、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目7)

前記金属塩の金属が亜鉛である、項目6に記載の潤滑組成物。

(項目8)

(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩をさらに含む、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目9)

前記リン含有添加剤が、

(i)硫黄非含有ヒドロカルビル置換リン化合物の金属塩と、

(ii)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩と

30

を含む、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目10)

前記ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩が、前記潤滑組成物中に、該潤滑組成物の約0.001重量%から約10重量%、および約0.025重量%から約3重量%からなる群から選択される範囲で存在する、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目11)

前記有機硫化物が、ポリスルフィド、チアジアゾール化合物、またはそれらの混合物を含む、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目12)

40

前記有機硫化物がポリスルフィドを含む、項目11に記載の潤滑組成物。

(項目13)

前記有機硫化物がチアジアゾール化合物を含む、項目11に記載の潤滑組成物。

(項目14)

前記有機硫化物が、前記潤滑組成物の約0.01重量%から約10重量%、および約0.25重量%から約6重量%からなる群から選択される範囲で存在する、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目15)

前記潤滑粘度の油が、APIグループII、III、IVのベース油、またはそれらの混合物を含む、項目1に記載の潤滑組成物。

(項目16)

50

( a ) 潤滑粘度の油と、  
 ( b ) ( i ) 硫黄非含有ヒドロカルビル置換リン化合物の金属塩と、  
 ( ii ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩と  
 を含むリン含有添加剤と、  
 ( c ) 有機硫化物と  
 を含む潤滑組成物であって、該潤滑組成物は、0.3重量%を超える範囲の硫黄含有率  
 を有する、潤滑組成物。

(項目17)

潤滑組成物を動力伝達装置に供給することを含む、該動力伝達装置を滑らかにする方法  
 であって、該潤滑組成物は、

10

( a ) 潤滑粘度の油と、  
 ( b ) ( i ) ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩と、  
 ( ii ) 場合によって、( i ) と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩ま  
 たは金属塩と  
 を含むリン含有添加剤と、  
 ( c ) 有機硫化物と  
 を含み、そして0.3重量%を超える硫黄含有率を有する、方法。

(項目18)

前記動力伝達装置が、マニュアルトランスミッションまたはアクスルギアを含む、項目  
 17に記載の方法。

20

(項目19)

耐磨耗性能、極圧性能、許容できる沈着物制御、許容できる酸化安定性、および低減さ  
 れた臭気の少なくとも1つを付与するための、ギアおよびトランスミッションにおける項  
 目1に記載の潤滑組成物の使用。

【発明を実施するための形態】

【0023】

(発明の詳細な説明)

本発明は、上記に開示するように、潤滑組成物と、動力伝達装置を滑らかにする方法と  
 を提供する。

【0024】

30

別段の言及がなければ、有機硫化物とリン含有添加剤と他の性能の添加剤とについて示  
 される重量%の範囲は、活性物質ベースで示され、すなわち、添加剤のための輸送媒体と  
 して一般に用いられる希釈油の量は、この範囲は除外する。希釈油は、市販されているよ  
 うに、様々な添加剤中に一般に約0重量%から約60重量%の範囲の様々な量で一般に存  
 在する。

【0025】

本明細書において用いられる「(チオ)リン酸エステル」の用語は、チオリン酸エステ  
 ル(硫黄含有)およびリン酸エステル(硫黄非含有)を記述するために用いられる。

【0026】

本明細書において用いられる「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」の  
 用語は、当業者に周知の、その通常の意味で用いられる。つまり、それは、分子の残余に  
 直接結合している炭素原子を有し、主として炭化水素の性質を有する基を指す。ヒドロカ  
 ルビル基の例には、

40

( i ) 炭化水素置換基、すなわち、脂肪族(例えば、アルキルまたはアルケニル)、脂  
 環式(例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル)の置換基、ならびに芳香族置換、脂  
 肪族置換および脂環式置換の芳香族置換基の他に、環が分子の別の部分により完成され  
 る環状置換基(例えば、2個の置換基が一緒に環を形成する)と、

( ii ) 置換炭化水素置換基、すなわち、本発明の文脈において、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(例えば、ハロ(特にクロロおよびフルオロ)、ヒ  
 ドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソならびにス

50

ルホキシ)を含有する置換基と、

(i i i) ヘテロ置換基、すなわち、主として炭化水素の性質を有するが、本発明の文脈において、そうでなければ炭素原子から構成される環および鎖の中に炭素以外を含有する置換基とが挙げられる。ヘテロ原子には、硫黄、酸素、窒素、ならびにピリジル、フリル、チエニルおよびイミダゾリル等の置換基が挙げられる。概して、ヒドロカルビル基中の炭素原子 10 個ごとに 2 個以下、好ましくは 1 個以下の非炭化水素置換基が存在し、典型的には、ヒドロカルビル基中に非炭化水素置換基が存在しない。

【0027】

一実施形態において、潤滑組成物は、約 0.5 重量%から約 5 重量%の範囲の硫黄含有率を有する。一実施形態において、潤滑組成物は、約 0.5 重量%から約 3 重量%の範囲の硫黄含有率を有する。一実施形態において、潤滑組成物は、約 0.8 重量%から約 2.5 重量%の範囲の硫黄含有率を有する。一実施形態において、潤滑組成物は、約 1 重量%から約 2 重量%の範囲の硫黄含有率を有する。

【0028】

リン含有添加剤

リン含有添加剤は、(i) ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩と、(i i) 場合によって、(i) と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩とを含む。

【0029】

リン含有添加剤は、潤滑組成物において、耐磨耗性能または極圧性能を一般に提供する。

【0030】

一実施形態において、リン含有添加剤は、ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩と、(i) と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩との混合物を含む。

【0031】

ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩

ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩は既知であり、EP 2 8 7 6 1 8、US Patent 2,228,658、US Patent 4,431,552 および US Patent 2,310,175 において開示されているように調製され得る。

【0032】

ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩には、ヒドロカルビル置換ホスフェートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホネートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスフィネートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスファイトの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホナイトの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスフィナイトの金属塩、またはそれらの混合物が挙げられる。

【0033】

一実施形態において、ヒドロカルビル置換リン化合物のリン原子は 5 値である。

【0034】

一実施形態において、ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩は、ヒドロカルビル置換ホスフェートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホネートの金属塩、ヒドロカルビル置換ホスホネートの金属塩、またはそれらの混合物である。

【0035】

一実施形態において、ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩には、式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の少なくとも 1 つまたは両方がヒドロカルビル基であり、n が 1、2、3 または 4 であり、M' が金属である、式

【0036】

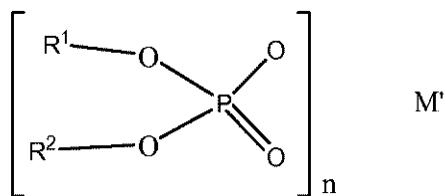
10

20

30

40

## 【化1】



により表される化合物が挙げられる。

## 【0037】

ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩には、ヒドロカルビル1置換またはヒドロカルビル2置換のホスフェートが挙げられる。ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩のヒドロカルビル基には、直鎖のもしくは分岐したアルキル基、環状アルキル基、直鎖のもしくは分岐したアルケニル基、アリール基またはアリールアルキル基が挙げられる。

## 【0038】

一実施形態において、ヒドロカルビル置換リン化合物のヒドロカルビル基は、油溶性のアルキル基である。このアルキル基は、約1個から約40個、または約4個から約40個、または約4個から約20個、または約6個から約16個の炭素原子を一般に含む。

## 【0039】

直鎖のまたは分岐したアルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、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、ヘプタデシルおよびオクタデシルの基が挙げられる。

## 【0040】

一実施形態における環状アルキル基は、約5個から約7個の炭素原子、別の実施形態においては約6個から約11個の炭素原子の系を含有する。

## 【0041】

環状アルキル基の例には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル基、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、メチルエチルシクロペンチル、ジエチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、メチルエチルシクロヘキシル、ジエチルシクロヘキシル、メチルシクロヘプチル、ジメチルシクロヘプチル、メチルエチルシクロヘプチルおよびジエチルシクロヘプチルの基が挙げられる。

## 【0042】

一実施形態において、直鎖のまたは分岐したアルケニル基には、約2個から約30個、または約6個から約20個の炭素原子を有するものが挙げられる。アルケニル基の例には、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニルおよびオクタデセニルの基が挙げられる。

## 【0043】

一実施形態において、アリール基には、約6個から約18個の炭素原子を有するものが挙げられる。アリール基の例には、フェニルまたはナフチルが挙げられる。

## 【0044】

一実施形態において、アリール基は、約7個から約26個の炭素原子を有するアリールアルキル基である。アリールアルキル基の例には、トリル、キシリル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、ヘプチルフェニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ウンデシルフェニル、ドデシルフェニル、ジエチルフェニル、ジブチルフェニルおよびジオクチルフェニルが挙げられる。

## 【0045】

一実施形態において、ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩は、モノアル

10

20

30

40

50

キルホスフェートの金属塩であり、別の実施形態においては、ジアルキルホスフェートの金属塩である。

【0046】

一実施形態において、金属塩の金属は1価の金属であり、別の実施形態においては、金属は2価であり、別の実施形態においては、金属は3価である。

【0047】

金属塩の金属には、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、錫、鉛、マンガン、銀、またはそれらの混合物が挙げられる。一実施形態において、その金属は亜鉛である。

【0048】

一実施形態において、ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.001重量%から約10重量%の範囲で存在する。一実施形態においては、ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.001重量%から約5重量%の範囲で存在する。一実施形態においては、ヒドロカルビル置換リン化合物の硫黄非含有金属塩は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.025重量%から約3重量%の範囲で存在する。

【0049】

(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩

(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は既知である。

【0050】

(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩には、リンを含有する酸、塩、ポリマーまたはエステルが挙げられる。

【0051】

一実施形態において、(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩のリン原子の酸化状態は+5である。

【0052】

一実施形態において、(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、チオリン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩(すなわち、このリン酸は硫黄を含有する)である。

【0053】

一実施形態において、(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩(すなわち、このリン酸は硫黄がない)である。

【0054】

(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩には、灰分含有(すなわち、金属を含有する)または無灰(すなわち、金属がない(他成分と混合される前に))のものが挙げられる。

【0055】

一実施形態において、(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、金属ジアルキルジチオホスフェートを含む。ジアルキルジチオホスフェートのアルキル基には、炭素の総数が金属ジアルキルジチオホスフェートを油溶性にするのに十分であるならば、約2個から約20個の炭素原子を含有する直鎖のまたは分岐したものが挙げられる。金属ジアルキルジチオホスフェートの金属には、一般に、1価または2価の金属が挙げられる。適切な金属の例には、ナトリウム、カリウム、銅、カルシウム、マグネシウム、バリウムまたは亜鉛が挙げられる。一実施形態において、リンを含有する酸、塩またはエステルは、亜鉛ジアルキルジチオホスフェートである。ZDDP、ZDPまたはZDTPとしばしば呼ばれる適切な亜鉛ジアルキルホスフェートの例には、亜鉛ジ-(2-メチルプロピル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ-(アミル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ-(1,3ジメチルブチル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ-(ヘプチル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ-(オクチル)ジチオホスフェートジ-(2-エチルヘキシル)ジチオ

10

20

30

40

50

ホスフェート、亜鉛ジ-(ノニル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ-(デシル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ-(ドデシル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ-(ドデシルフェニル)ジチオホスフェート、亜鉛ジ-(ヘプチルフェニル)ジチオホスフェート、またはそれらの混合物が挙げられる。

【0056】

一実施形態において、(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、金属ジアルキルジチオホスフェート以外である。

【0057】

(チオ)リン酸エステルアンモニウムには、リン酸エステルのアンモニア塩およびアミン塩と、ジアルキルジチオリン酸エステルと、ホスファイトのアミン塩と、リン含有カルボン酸のエステル、エーテルおよびアミドのアミン塩と、それらの混合物が挙げられる。

【0058】

一実施形態において、(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩には、部分アミン塩-部分金属塩の化合物、またはそれらの混合物が挙げられる。

【0059】

アミン塩としての使用に適したアミンには、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンおよびそれらの混合物が挙げられる。これらのアミンには、少なくとも1個のヒドロカルビル基、または、特定の実施形態においては、2個または3個のヒドロカルビル基をもつものが挙げられる。このヒドロカルビル基には、約2個から約30個、または約8個から約26個、または約10個から約20個、または約13個から約19個の炭素原子を含有するものが挙げられる。

【0060】

第1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-エチルヘキシリルアミン、オクチルアミンおよびドデシルアミンの他に、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アミン等の脂肪アミンが挙げられる。他の有用な脂肪アミンには、Armeen C、Armeen O、Armeen OL、Armeen T、Armeen HT、Armeen SおよびArmeen SD等の「Armeen (登録商標)」アミン(イリノイ州シカゴのAkzo Chemicalsから入手可能な製品)等の市販の脂肪アミンが挙げられ、この文字名称は、ココ、オレイル、タロ-またはステアリルの基等の脂肪基に関する。

【0061】

適切な第2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、ジヘキシリルアミン、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挙げられる。第2級アミンには、ピペリジン、ピペラジンおよびモルホリン等の環状アミンが挙げられる。

【0062】

一実施形態において、アミンは、ターシャリー脂肪族の第1級アミンである。脂肪族基には、約2個から約30個、または約6個から約26個、または約8個から約24個の炭素原子を含有するアルキル基が挙げられる。ターシャリーアルキルアミンの例には、tert-ブチルアミン、tert-ヘキシリルアミン、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挙げられる。

【0063】

異なる実施形態において、(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、ターシャリーアルキル第1級基をもつ、リン含有酸アミンもしくはリン含有エステルアミンのアミン塩、またはそれらの混合物を含み、このアルキル基は、約11個から約14個、または約14個から約18個、または約18個から約22個の炭素原子

10

20

30

40

50

の混合体を含有する。

【0064】

本発明においては、アミンの混合物も用いることができる。一実施形態において、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 (いずれも Rohm & Haas により製造および販売されている) は、それぞれ、C11からC14のターシャリーアルキル第1級アミンの混合物、およびC18からC22のターシャリーアルキル第1級アミンの混合物である。

【0065】

一実施形態において、リン含有酸またはリン含有エステルのアミン塩は、C14からC18のアルキル化リン酸の、C11からC14のターシャリーアルキル第1級アミンの混合物である Primene 81R (商標) (Rohm & Haas により製造および販売されている)との反応生成物である。

【0066】

(i) と異なる (チオ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩の例には、イソプロピル、メチル - アミル (4 - メチル - 2 - ペンチルもしくはその混合物)、2 - エチルヘキシルジチオリン酸、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の、2 - エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、モルホリンもしくは Primene 81R (商標) またはそれらの混合物との (1種または複数の) 反応生成物が挙げられる。

【0067】

一実施形態において、(i) と異なる (チオ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、エポキシドまたはグリコールと反応するジチオリン酸から調製される反応生成物である。この反応生成物は、リンを含有する酸、無水物または低級エステルとさらに反応させられる (ここで、「低級」は、エステルのアルコール由来部分における、約1個から約8個、または約1個から約6個、または約1個から約4個、または1個から約2個の炭素原子を表す)。このエポキシドには、脂肪族エポキシドまたはスチレンオキシドが挙げられる。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等が挙げられる。一実施形態において、エポキシドはプロピレンオキシドである。このグリコールには、1個から約12個、または約2個から約6個、または約2個から約3個の炭素原子を有する脂肪族グリコールが挙げられる。ジチオリン酸、グリコール、エポキシド、無機リン試薬、およびその反応方法が、U.S. Patent numbers 3,197,405 および 3,544,465 に記載されている。次いで、生成した酸をアミンにより塩にする。適切なジチオリン酸の例は、約45分の時間にわたって約58度、五酸化リン (約64グラム) を、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約514グラム (約25度、ジ (4 - メチル - 2 - ペンチル) - ホスホロジチオ酸を、プロピレンオキシド約1.3モルと反応させることにより調製される) に加えることにより調製される。この混合物は、約75度約2.5時間加熱され、珪藻土と混合され、約70度濾過される。濾液は、約11.8重量%のリン、および約15.2重量%の硫黄を含有し、87の酸価 (プロモフェノールブルー) である。

【0068】

一実施形態において、(i) と異なる (チオ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、U.S. Patent 6,468,946 の実施例 P - 2 から P - 8 (10段65行から12段23行を閲読されたい)において記載されているような反応生成物である。実施例 P - 2 から P - 8 において記載されている生成物は、リン酸エステルのアミン塩である。

【0069】

一実施形態において、(i) と異なる (チオ) リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0重量%から約10重量%の範囲で存在する

10

20

30

40

50

。一実施形態において、(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0重量%から約5重量%の範囲で存在する。一実施形態において、(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.01重量%から約5重量%の範囲で存在する。一実施形態において、(i)と異なる(チオ)リン酸エステルのアンモニウム塩または金属塩は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.01重量%から約3重量%の範囲で存在する。

【0070】

有機硫化物

有機硫化物は、ポリスルフィド化合物、チアジアゾール化合物またはそれらの混合物の少なくとも1種を含む。 10

【0071】

一実施形態において、有機硫化物は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.01重量%から約10重量%の範囲で存在する。一実施形態において、有機硫化物は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.1重量%から約8重量%の範囲で存在する。一実施形態において、有機硫化物は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.25重量%から約6重量%の範囲で存在する。

【0072】

チアジアゾール化合物

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、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールまたはそれらのオリゴマー、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、またはそれらのオリゴマーが挙げられる。2,5-ジメルカプト-1,3-4-チアジアゾール単位の間に硫黄-硫黄結合を形成することにより、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が一般に形成して、2つ以上のこのチアジアゾール単位のオリゴマーを形成する。 20

【0073】

異なる実施形態において、ヒドロカルビル置換基上の炭素原子数には、約1個から約30個、約2個から約20個、または約3個から約16個の範囲が挙げられる。一実施形態において、チアジアゾール化合物、例えば、ヒドロカルビル置換メルカプトチアジアゾール(非置換材料も)は、約25の、潤滑粘度の油等の非極性媒体中で、一般に実質的に可溶である。このように、ヒドロカルビル置換基中の炭素原子の全数は、可溶性を助長する傾向があり、一般に、約8個以上、または約10個以上、または少なくとも約12個であろう。多数のヒドロカルビル置換基がある場合、一般に、それぞれの置換基は約8個以下の炭素原子を含有するだろう。一実施形態において、チアジアゾール化合物、例えば、ヒドロカルビル置換メルカプトチアダゾール(非置換材料も)は、約25の、潤滑粘度の油等の非極性媒体中で、一般に実質的に不溶である。このように、ヒドロカルビル置換基中の炭素原子の全数は、可溶性を助長する傾向があり、一般に、約8個、または約6個、または約4個未満であろう。多数のヒドロカルビル置換基がある場合、一般に、それぞれの置換基は約4個以下の炭素原子を含有するだろう。 30

【0074】

「実質的に不溶」の用語により、チアジアゾール化合物、例えば、ジメルカプトチアジアゾール(DMTD)化合物は、室温(約25)の油中に、約0.1重量パーセント未満、または0.01もしくは約0.005重量パーセント未満の程度で一般に溶解し得ることが意味される。可溶性が評価され得る、潤滑粘度の適切な炭化水素油は、Chevron(商標) R L O P 100Nの油である。特定量のDMTDまたは置換DMTDを油と混合し、例えば1週間保管後に、残留沈殿物の出現と対比して透明度を観察することにより、溶解性が評価され得る。 40

【0075】

10

20

30

40

50

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種が挙げられる。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-チアジアゾール等の一般に容易に入手可能な材料が一般に利用され、入手可能性のために2, 5-ジメルカプト-[1, 3, 4]-チアジアゾールが最も一般に利用される。いくつかの実施形態において、ヒドロカルビル置換基上の炭素原子数には、約1個から約30個、約2個から約25個、約4個から約20個、約6個から約16個、または約8個から約10個が挙げられる。10

#### 【0076】

一実施形態において、チアジアゾール化合物は、フェノールの、アルデヒドとジメルカプトチアジアゾールとの反応生成物である。フェノールには、アルキルフェノールが挙げられ、このアルキル基は、少なくとも約6個、例えば、約6個から24個、または約6個（もしくは約7個）から約12個の炭素原子を含有する。アルデヒドには、約1個から約7個の炭素原子を含有するアルデヒド、またはホルムアルデヒド等のアルデヒドシントンが挙げられる。一実施形態において、アルデヒドは、ホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドである。アルデヒドと、フェノールと、ジメルカプトチアジアゾールとは、一般に、約50から約130等の約150以下の温度で、ジメルカプトチアジアゾール1モルあたり、フェノール約0.5から約2モル、およびアルデヒド約0.5から約2モルのモル比で、それらを混合することにより反応させられる。一実施形態において、この3つの試薬は等モル量で反応させられる。この生成物は、アルキルヒドロキシフェニルメチルチオ置換[1, 3, 4]-チアジアゾールと記載されることができ、アルキル部分には、ヘキシル、ヘプチル、オクチルまたはノニルが挙げられる。20

#### 【0077】

有用なチアジアゾール化合物には、2-アルキルジチオ-5-メルカプト-[1, 3, 4]-チアジアゾール、2, 5-ビス（アルキルジチオ）-[1, 3, 4]-チアジアゾール、2-アルキル-ヒドロキシフェニルメチルチオ-5-メルカプト-[1, 3, 4]-チアジアゾール、およびそれらの混合物が挙げられる。30

#### 【0078】

適切なチアジアゾール化合物の例には、2-オクチルジチオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-ノニルジチオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-ドデシジチオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、または2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールが挙げられる。適切な2, 5-ビス（アルキル-ジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾールの例には、2, 5-ビス（tert-オクチルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス（tert-ノニルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス（tert-デシルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス（tert-ウンデシルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス（tert-ドデシルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス（tert-トリデシルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス（tert-テトラデシルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス（tert-ヘキサデシルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス（tert-ヘプタデシルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス（tert-オクタデシルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス（tert-ノナデシルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾールもしくは2, 5-ビス（tert-エイコシルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール、またはそれらのオリゴマーが挙げられる。一実施形態において、ヒドロカルビル置換2, 5-ジメルカプト-1, 3-4-チアジアゾールは、2, 5-ビス（tert-オクチルジチオ）-1, 3, 4-チアジアゾール2, 5-ビス（40

t e r t - ノニルジチオ ) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾールまたは 2 , 5 - ビス ( t e r t - デシルジチオ ) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾールの少なくとも 1 種を含む。

【 0 0 7 9 】

一実施形態において、チアジアゾール化合物には、2 , 5 - ビス ( t e r t - オクチルジチオ ) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール、2 , 5 - ビス ( t e r t - ノニルジチオ ) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾールまたは 2 , 5 - ビス ( t e r t - デシルジチオ ) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾールの少なくとも 1 種が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

一実施形態において、本発明のチアジアゾール化合物は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約 0 から約 10 重量 % の範囲で存在する。一実施形態において、本発明のチアジアゾール化合物は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約 0 . 0 1 重量 % から約 10 重量 % の範囲で存在する。一実施形態において、本発明のチアジアゾール化合物は、潤滑組成物中に、約 0 . 1 重量 % から約 8 重量 % の範囲で存在する。一実施形態において、本発明のチアジアゾール化合物は、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約 0 . 2 5 重量 % から約 6 重量 % の範囲で存在する。

10

【 0 0 8 1 】

ポリスルフィド

本発明は、当技術分野において既知のポリスルフィドを含む。本明細書において用いられるように、「ポリスルフィド」の用語は、ジスルフィド化合物の他に、3 個以上の硫黄原子を含有し同一分子内に多数のモノスルフィド結合またはジスルフィド結合を有することがあるオリゴマー化学種を含む化合物を含む。

20

【 0 0 8 2 】

ポリスルフィドは、一般に、硫黄 - 硫黄結合を有することを特徴とする。一般に、この結合は、約 2 個から約 8 個の硫黄原子、または約 2 個から約 6 個の硫黄原子、または約 2 個から約 4 個の硫黄原子を有する。

【 0 0 8 3 】

一実施形態において、ポリスルフィドはジスルフィドである。

【 0 0 8 4 】

一実施形態において、ポリスルフィドは、少なくとも約 20 重量 % 、または少なくとも約 30 重量 % の、3 個以上の硫黄原子を含有するポリスルフィド分子を含有する。

30

【 0 0 8 5 】

一実施形態において、少なくとも約 50 重量 % のポリスルフィド分子は、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。他の実施形態において、少なくとも約 55 重量 % 、または少なくとも約 60 重量 % のポリスルフィド分子は、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。

【 0 0 8 6 】

一実施形態において、約 90 重量 % 以下のポリスルフィド分子は、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。他の実施形態において、約 80 重量 % 以下のポリスルフィド分子は、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。

40

【 0 0 8 7 】

他の実施形態におけるポリスルフィドは、約 0 重量 % から約 20 重量 % 、または約 0 . 1 から約 10 重量 % のペンタスルフィド、またはより大きいポリスルフィドを含有する。

【 0 0 8 8 】

一実施形態において、ポリスルフィドは、ポリスルフィド中に、約 30 重量 % 未満または約 40 重量 % 未満のジスルフィドを含有する。

【 0 0 8 9 】

ポリスルフィドは、一般に、約 0 . 5 から約 5 重量 % 、または約 1 から約 3 重量 % の硫黄を潤滑組成物に提供する。

【 0 0 9 0 】

ポリスルフィドには、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

50

からの硫化有機ポリスルフィドが挙げられる。

【0091】

硫化され得る油には、鉱油と、ラード油と、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得ら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）と、合成不飽和のエステルまたはグリセリド等の、天然油または合成油が挙げられる。

【0092】

脂肪酸には、約8個から約30個、または約12個から約24個の炭素原子を含有するものが挙げられる。脂肪酸の例には、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、トール油酸およびロジン酸が挙げられる。硫化脂肪酸エステルは、トール油、あまに油、大豆油、菜種油および魚油を含む、動物性油脂および植物油から得られるもの等の混合不飽和脂肪酸エステルから調製される。

【0093】

ポリスルフィドには、幅広い種類のアルケンから得られるオレフィンが挙げられる。このアルケンは、一般に、1個または複数の二重結合を有する。一実施形態におけるオレフィンは、約3個から約30個の炭素原子を含有する。他の実施形態において、オレフィンは、約3個から約16個、または約3個から約9個の炭素原子を含有する。一実施形態において、硫化オレフィンには、プロピレン、イソブチレン、ペンテンまたはそれらの混合物から得られるオレフィンが挙げられる。

【0094】

一実施形態において、ポリスルフィドは、既知の技術により、上述のようなオレフィンを重合させることから得られるポリオレフィンを含む。

【0095】

一実施形態において、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；リン化硫化炭化水素が挙げられる。

【0096】

実施形態において、ポリスルフィドは、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.01から約10重量%の範囲で存在する。実施形態において、ポリスルフィドは、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.1重量%から約8重量%の範囲で存在する。実施形態において、ポリスルフィドは、潤滑組成物中に、潤滑組成物の約0.25重量%から約6重量%の範囲で存在する。

【0097】

潤滑粘度の油

潤滑油組成物には、潤滑粘度の天然油または合成油、水素化分解、水素化、水素化仕上げから得られる油、ならびに非精製、精製および再精製した油と、それらの混合物とが挙げられる。

【0098】

天然油には、動物油、植物油、鉱物油、およびそれらの混合物が挙げられる。合成油には、炭化水素油と、シリコン系油と、リン含有酸の液体エステルとが挙げられる。合成油は、フィッシャートロプシュのガス・トウ・リキッド合成法の他に、他のガス・トウ・リキッド油により生成され得る。一実施形態において、本発明の組成物は、ガス・トウ・リキッド油中で用いるときに有用である。フィッシャートロプシュの炭化水素またはワックスは、しばしば水素異性化されることがある。

【0099】

一実施形態において、ベース油は、PAO-2、PAO-4、PAO-5、PAO-6、PAO-7またはPAO-8を含むポリアルファオレフィンを含む。一実施形態におけるポリアルファオレフィンは、ドデセンから、別の実施形態においてはデセンから調製される。

10

20

30

40

50

## 【0100】

一実施形態において、潤滑粘度の油は、アジペート等のエステルである。

## 【0101】

一実施形態において、潤滑粘度の油は、スチレンブタジエン水素化共重合体、エチレンプロピレンポリマー、ポリイソブテン、水素化スチレンイソブレンポリマー、水素化イソブレンポリマー、ポリメタクリレート酸エステル、ポリアクリレート酸エステル、ポリアルキルスチレン、アルケニルアリール共役ジエン共重合体、ポリオレフィン、ポリアルキルメタクリレートおよび無水マレイン酸スチレン共重合体エステルを含むポリマー（粘度調整剤とも呼ばれることがある）である。いくつかの実施形態において、このポリマーには、ポリメタクリレート酸エステル、ポリアクリレート酸エステル、ポリアルキルメタクリレートおよび無水マレイン酸スチレン共重合体エステル、ポリイソブテン、またはそれらの混合物が挙げられる。

## 【0102】

一実施形態において、潤滑粘度の油は、潤滑組成物の約0重量%から約70重量%の範囲で存在するポリマー（または粘度調整剤）を含有し得る。一実施形態において、潤滑粘度の油は、潤滑組成物の約5重量%から約65重量%の範囲で存在するポリマー（または粘度調整剤）を含有し得る。一実施形態において、潤滑粘度の油は、潤滑組成物の約10から約60重量%、または約15から約50重量%の範囲で存在するポリマー（または粘度調整剤）を含有し得る。一実施形態において、潤滑組成物は、粘度調整剤と、APIグループIIまたはIVのベース油との混合物を含有する潤滑粘度の油を含む。一実施形態において、潤滑組成物は、潤滑粘度の合成油を含有する。

## 【0103】

潤滑粘度の油は、米国石油協会（API）のベース油互換性ガイドラインに明示されるように定義され得る。一実施形態において、潤滑粘度の油は、APIグループI、II、III、IV、V、VIのベース油、またはそれらの混合物、別の実施形態においては、APIグループII、III、IVのベース油、またはそれらの混合物を含む。別の実施形態において、潤滑粘度の油は、グループIIまたはIVのベース油、別の実施形態においては、グループIVのベース油である。

## 【0104】

潤滑粘度の油の存在量は、一般に、約100重量%から、リン含有添加剤、有機硫化物、および他の性能の添加剤（以下に記載）の合計量を差し引いた後に残る残分である。

## 【0105】

一実施形態において、潤滑組成物は、濃縮物の形、かつ／または完全に調合された潤滑剤の形である。リン含有添加剤、有機硫化物、および他の性能の添加剤が、濃縮物（追加の油と合わせて、全体的または部分的に、完成した潤滑剤を形成することができる）の形であるならば、潤滑組成物成分と、潤滑粘度の油、および／または希釈油との比率には、重量で約1：99から約99：1、または重量で約80：20から約10：90の範囲が挙げられる。

## 【0106】

## 他の性能の添加剤

本発明の組成物は、場合によって、少なくとも1種の他の性能の添加剤をさらに含む。他の性能の添加剤には、金属不活性化剤、洗剤、分散剤、粘度調整剤、分散剤粘度調整剤、抗酸化剤、腐食防止剤、抑泡剤、解乳化剤、流動点降下剤、シール膨潤剤、およびそれらの混合物が挙げられる。

## 【0107】

存在する他の性能の添加剤化合物の、油非含有ベースでの全合計量には、潤滑組成物の約0重量%から約25重量%の範囲が挙げられ得る。一実施形態において、存在する他の性能の添加剤化合物は、油非含有ベースで、潤滑組成物の約0.1重量%から約1.5重量%の範囲が挙げられ得る。一実施形態において、存在する他の性能の添加剤化合物は、油非含有ベースで、潤滑組成物の約0.5重量%から約1.0重量%の範囲が挙げられ得る。

1種または複数の他の性能の添加剤は存在し得るが、他の性能の添加剤は互いに對して異なる量で存在するのが一般的である。

【0108】

抗酸化剤には、モリブデンジチオカルバメート等のモリブデン化合物、硫化オレフィン、ヒンダードフェノール、アミン性化合物（アルキル化ジフェニルアミン（一般に、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）等）が挙げられる。

【0109】

洗剤には、中性または過塩基性の洗剤、すなわち、1種または複数のフェネート、硫化フェネート、スルホネート、カルボン酸、リン含有酸、モノチオリン酸および/またはジチオリン酸、サリゲニン、アルキルサリチレートならびにサリキサレートとの、ニュートン性または非ニュートン性の、アルカリ金属、アルカリ土類金属または遷移金属の塩基性塩が挙げられる。

10

【0110】

分散剤には、N-置換長鎖アルケニルスクシンイミドの他に、マンニッヒ縮合生成物と同様に、それらを後処理したものが挙げられる。後処理した分散剤には、尿素、チオ尿素、ジメルカブトチアジアゾール、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換無水コハク酸、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物およびリン化合物との反応によるものが挙げられる。

【0111】

20

粘度調整剤には、スチレンブタジエン水素化共重合体、エチレンプロピレン共重合体、ポリイソブテン、水素化スチレンイソブレンポリマー、水素化イソブレンポリマー、ポリメタクリレート酸エステル、ポリアクリレート酸エステル、ポリアルキルスチレン、アルケニルアリール共役ジエン共重合体、ポリオレフィン、ポリアルキルメタクリレートおよび無水マレイン酸スチレン共重合体エステルが挙げられる。分散剤粘度調整剤（しばしばDVMと呼ばれる）には、官能化ポリオレフィン、例えば、無水マレイン酸およびアミンの反応生成物により官能化されたエチレンプロピレン共重合体、アミンにより官能化したポリメタクリレート、またはアミンと反応したスチレン無水マレイン酸共重合体が挙げられ、本発明の組成物において用いられることがある。

【0112】

30

摩擦調整剤には、脂肪アミン、ホウ素化グリセロールエステル等のエステル、脂肪ホスファイト、脂肪酸アミド、脂肪エポキシド、ホウ素化脂肪エポキシド、アルコキシル化脂肪アミン、ホウ素化アルコキシル化脂肪アミン、脂肪酸の金属塩、または脂肪イミダゾリン、脂肪酸の、グアニジン、アミノグアニジン、尿素、チオ尿素もしくはそれらの誘導体との縮合生成物、カルボン酸およびポリアルキレン-ポリアミンの縮合生成物が挙げられる。

【0113】

腐食防止剤には、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ドデセニルコハク酸無水物およびオレイン酸等の脂肪酸のポリアミンとの縮合生成物とが挙げられる。金属不活性化剤には、ベンゾトリアゾールの誘導体（一般に、トリルトリアゾール）、1,2,4-トリアゾール、ベンズイミダゾール、2-アルキルジチオベンズ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が挙げられる。

40

【0114】

抑泡剤には、アクリル酸エチルと、2-アクリル酸エチルヘキシルと、場合によって酢酸ビニルとの共重合体が挙げられる。解乳化剤には、トリアルキルホスフェート、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドおよび（エチレンオキシド-プロピレンオキシド）ポリマーが挙げられる。流動点降下剤には、無水マレイン酸スチレンエステル、ポリメタクリレート、ポリアクリレートまたはポリアクリルアミドが挙げられる。シール膨潤剤には、Exxon Necton-37（商標）（FN 1380）およびExxon Mineral Seal Oil（FN 3200）が挙げられる。

50

げられる。

【0115】

(産業上の利用可能性)

本発明の方法は、様々な動力伝達装置を滑らかにするために有用である。動力伝達装置は、ギア、ギアボックス、アクスルギア、トラクションドライブトランスミッション、オートマチックトランスミッションまたはマニュアルトランスミッションの少なくとも1種を含む。一実施形態において、動力伝達装置は、マニュアルトランスミッションまたはギア、ギアボックス、アクスルギアである。

【0116】

オートマチックトランスミッションには、連続可変トランスミッション(CVT)、無限可変トランスミッション(IVT)、トロイダルトランスミッション、連続スリップトルク変換クラッチ(CSTCC)、ステップオートマチックトランスミッションまたはデュアルクラッチトランスミッション(DCT)が挙げられる。

【0117】

一実施形態において、本発明は、耐磨耗性能、極圧性能、許容できる沈着物制御、許容できる酸化安定性、および低減された臭気の少なくとも1つを付与するために、ギアおよびトランスミッションにおける、本明細書に開示される潤滑組成物の使用を提供する。

【0118】

以下の実施例は、本発明の例証を提供する。これらの実施例は、非包括的であり、本発明の範囲を制限することを意図するものではない。

【実施例】

【0119】

(実施例1)

グループIIおよびグループIVのベース油の混合物から構成されるギア油潤滑組成物。この潤滑組成物は、亜鉛ジアルキルホスフェート約0.3重量%と、アミンホスフェート約0.3重量%と、硫化オレフィン約3重量%と、腐食防止剤、分散剤、摩擦調整剤および抑泡剤を含む他の添加剤約0.7重量%と、希釈油約4.7重量%とをさらに含有する。この潤滑組成物の総リン含有率は、約0.05重量%である。

【0120】

(実施例2)

APIグループIVのベース油と、ポリイソブチレンとの混合物から構成されるギア油潤滑組成物。この潤滑組成物は、亜鉛ジアルキルホスフェート約1.3重量%と、アミンホスフェート約0.3重量%と、硫化オレフィン約4重量%と、腐食防止剤、分散剤、摩擦調整剤および抑泡剤を含む他の添加剤約1.6重量%と、希釈油約3重量%とをさらに含有する。この潤滑組成物の全リン含有率は、約0.14重量%である。

【0121】

試験1：実施例1および2は、ASTM法D130-04e1を用い、銅板上の腐食について評価される。得られた結果は、実施例1が3Bの評価を有し、実施例2が1Bの評価を有することを示している。

【0122】

試験2：実施例1および2は、ASTM法D6121-05aを用い、低速、高トルクの運転条件下で、ハイポイドアクスルにおける負荷特性、磨耗特性および極圧特性についての性能を評価される。得られた結果が、以下の表に示されている。

【0123】

10

20

30

40

【表1】

評価パラメータ	ASTM D6121-05aの評価	
	実施例1	実施例2
<u>リングギア</u>		
最終磨耗評価	7	7
最終表面疲労リップリング	10	10
最終表面疲労リッジング	10	10
最終表面疲労のピッティングおよびスポーリングの性能	10	9.9
最終表面疲労スコーリング	10	10
<u>ピニオンギア</u>		
最終磨耗評価	8	7
最終耐磨耗リップリング	10	10
最終耐磨耗リッジング	10	9
最終耐磨耗スコーリング	10	10
最終のピッティングおよびスポーリングの性能	10	9.8

結果全体として、本発明の潤滑組成物は、臭気の少ない耐磨耗添加剤を利用しつつ、許容できるギア性能を提供できる。

## 【0124】

上述の材料のいくつかは、最終調合において相互作用し得るので、最終調合の成分は、最初に加えられたものとは異なることがあるのがわかる。本発明の潤滑剤組成物を用いることによりその意図的な使用時に形成される生成物を含む、それにより形成される生成物は、安易な記述の影響を受けることはないであろう。それでも、こうしたすべての変更および反応生成物は、本発明の範囲内に含まれ、本発明は、上述の成分を混合することにより調製される潤滑剤組成物を含む。

## 【0125】

本発明を、その好ましい実施形態について説明したが、その様々な変更が、明細書を読むことにより当業者には明らかとなるであろうことを理解されたい。したがって、本明細書に開示される発明は、添付の特許請求の範囲内に入る変更を含むことが意図されることを理解されたい。

10

20

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 10M 137/02	(2006.01)	C 10M 137/02
C 10M 137/06	(2006.01)	C 10M 137/06
C 10M 137/08	(2006.01)	C 10M 137/08
C 10M 137/12	(2006.01)	C 10M 137/12
C 10N 10/02	(2006.01)	C 10N 10:02
C 10N 10/04	(2006.01)	C 10N 10:04
C 10N 10/06	(2006.01)	C 10N 10:06
C 10N 10/08	(2006.01)	C 10N 10:08
C 10N 10/12	(2006.01)	C 10N 10:12
C 10N 10/14	(2006.01)	C 10N 10:14
C 10N 10/16	(2006.01)	C 10N 10:16
C 10N 30/00	(2006.01)	C 10N 30:00
C 10N 30/04	(2006.01)	C 10N 30:00
C 10N 30/06	(2006.01)	C 10N 30:04
C 10N 30/10	(2006.01)	C 10N 30:06
C 10N 40/04	(2006.01)	C 10N 30:10
		C 10N 40:04

(72)発明者 ピンチ , ジェームス エヌ .

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298 , ウィクリフ , レークランド ブールバー  
ド 29400

(72)発明者 ヒューストン , マイケル イー .

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298 , ウィクリフ , レークランド ブールバー  
ド 29400

(72)発明者 バーミリア , デニス アール .

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298 , ウィクリフ , レークランド ブールバー  
ド 29400

(72)発明者 ラムゼー , シャルラ エー .

アメリカ合衆国 オハイオ 44060 , コンコード タウンシップ , オークリッジ ドライ  
ブ 7969

(72)発明者 サワビー , ロジャー エル .

アメリカ合衆国 オハイオ 44092-2298 , ウィクリフ , レークランド ブールバー  
ド 29400

審査官 坂井 哲也

(56)参考文献 特開2001-311090 (JP, A)

特開2003-277783 (JP, A)

特開2004-035619 (JP, A)

特開2004-217797 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 10M 101/00 - 177/00