

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4510471号  
(P4510471)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int. Cl.

F 1

**C 1 O M 159/12 (2006.01)** C 1 O M 159/12  
 C 1 O M 137/10 (2006.01) C 1 O M 137/10  
 C 1 O M 149/04 (2006.01) C 1 O M 149/04  
 C 1 O M 149/06 (2006.01) C 1 O M 149/06  
 C 1 O M 149/10 (2006.01) C 1 O M 149/10

B

請求項の数 8 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-586265 (P2003-586265)  
 (86) (22) 出願日 平成15年3月25日(2003.3.25)  
 (65) 公表番号 特表2005-522576 (P2005-522576A)  
 (43) 公表日 平成17年7月28日(2005.7.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/009174  
 (87) 国際公開番号 W02003/089554  
 (87) 国際公開日 平成15年10月30日(2003.10.30)  
 審査請求日 平成18年3月17日(2006.3.17)  
 (31) 優先権主張番号 10/122,554  
 (32) 優先日 平成14年4月15日(2002.4.15)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591131338  
 ザ ルブリゾル コーポレイション  
 THE LUBRIZOL CORPOR  
 ATION  
 アメリカ合衆国 オハイオ 44092,  
 ウィクリフ レークランド ブールバード  
 29400  
 29400 Lakeland Boul  
 evard, 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 100062409  
 弁理士 安村 高明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素含有コポリマーのリン塩およびそれを含有する潤滑剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 潤滑粘性油ならびに (B) 窒素含有ポリアクリレートとジチオリン酸エステルとの塩を含有する潤滑組成物であって、該ジチオリン酸エステルが、エポキシドまたはグリコールと反応されており、さらにリン酸またはリン酸無水物と反応されており；ここで、該窒素含有ポリアクリレートが以下：

a) エステル基中に 8 ~ 11 個の炭素原子を含む、メタクリル酸エステル、 b) エステル基中に 12 ~ 15 個の炭素原子を含む、メタクリル酸エステル、 および c) N - ビニルピロリジノン、N - ビニルカプロラクタム、または N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドから選択される窒素含有モノマーの組合せから調製されている、  
 潤滑組成物。

【請求項 2】

前記ジチオリン酸エステルが各ヒドロカルビル基に 3 ~ 30 個の炭素原子を有するジヒドロカルビルジチオリン酸である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ポリアクリレートが 10,000 ~ 350,000 の重量平均分子量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記窒素含有モノマーが N - ビニルピロリジノン である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

10

20

前記窒素含有モノマーが N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記窒素含有モノマーが、N - ビニルカプロラクタム である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記潤滑組成物がクランク室潤滑剤である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記潤滑組成物がギアオイルである、請求項 1 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

(発明の技術分野)

本発明は、分散性の増粘剤のリン塩、ならびにこのような塩を含有する潤滑組成物および濃縮物に関する。

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

上昇する温度下で潤滑油の粘性の減少を制御するために、分散性の増粘剤が、潤滑組成物において使用される。さらに、これらの物質は、不純物をオイルに懸濁する、または「分散する」、オイルの能力を向上させる成分を有する。不純物の分散は、これらが潤滑された部品の表面上に析出することを防止する。ポリアクリレート、特にポリメタクリル酸エステルポリマーは、周知であり、そして、増粘剤として広く使用される。これらの物質が窒素含有モノマーを有する場合、窒素含有モノマーは、粘性改善特性ならびに分散特性を潤滑組成物に提供する多機能性の添加物としての役割を果たす。

20

【0003】

多機能性の添加物(粘性改善特性と、分散特性の両方を提供する)は、当該分野において公知である。このような生成物は、C. V. Smalheer および R. K. Smith 「Lubricant Additives」、Lezius - IHles Co. (1967); M. W. Ranney, 「Lubricant Additives, Recent Developments」、Noyes Data Corp (1978)、139 - 164 頁; ならびに M. W. Ranney, 「Synthetic Oils and Additives for Lubricants」、Noyes Data Corp. (1980)、96 - 166 頁を含む多数の出版物に記載されている。これらの各々は、本明細書中に参考として援用される。

30

【0004】

リン含有耐摩耗剤は、装置の金属表面に対する有害な摩耗を防止するために使用されている。リン耐摩耗剤は、有害な金属と金属との接触を妨げるのを補助するように作用する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

分散性の増粘剤ならびにリン含有耐摩耗剤の利益を提供する多機能性の添加物を有することが、望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0006】

(発明の要旨)

本発明は、主要量の潤滑粘性油ならびに、少なくとも1つの窒素含有ポリアクリレートおよび少なくとも1つのリン含有酸エステルの塩の少量を含有する潤滑組成物に関する。本発明はまた、潤滑組成物および潤滑組成物を含む濃縮物に関する。本発明の窒素含有コポリマーのリン塩は、潤滑組成物に、改善された分散特性、増粘特性および摩耗防止特性

50

を提供する。特に、これらの塩は、完成した流体において改善された粘性の温度特性を提供する。これらの塩はまた、潤滑組成物の改善された熱安定性を提供する。

【0007】

(発明の詳細な説明)

本明細書中で使用される場合、用語「炭化水素」、「ヒドロカルビル」または「炭化水素ベース」は、記載された基が本発明の文脈の中において炭化水素の特徴を主として有することを意味する。これらは、本質的には純粋に炭化水素である基を含み、すなわち、炭素および水素のみを含む。これらはまた、置換基を含む基、または、この基の主たる炭化水素の特徴を変更しない原子を含み得る。このような置換基は、ハロ -、アルコキシ -、ニトロ - などを含み得る。これらの基はまた、ヘテロ原子を含み得る。適当なヘテロ原子は、当業者に明らかであり、そして、例えば、硫黄、窒素および酸素が挙げられる。従って、本発明の文脈の中において、主として炭化水素の特徴を残している一方、これらの基は、別途、炭素原子からなる鎖または環に存在する炭素以外の原子を含み得る。

10

【0008】

一般に、約3以下の非炭化水素置換基またはヘテロ原子、および、好ましくは1以下が、炭化水素基または炭化水素ベースの基における炭素原子10個ごとに存在する。最も好ましくは、これらの基は、本質的には純粋に炭化水素であり、すなわち、炭素および水素以外の原子を本質的に含まない。

【0009】

本明細書中で使用される場合、用語「アクリレート」および「アクリルアミド」は、これらのアルキル置換バージョン(例えば、低級アルキルアクリレートおよび低級アルキルアクリルアミド、ならびに特に、メタクリレートおよびメタクリルアミド)を含む。低級アルキルは、8個以下の炭素原子を含む基である。

20

【0010】

本発明の窒素含有ポリマーは、いくらかの異なるプロセスによって調製され得る。1つの実施形態において、窒素含有ポリマーは、アクリレートエステルモノマーと窒素含有モノマーを共に反応させることによって得られる。別の実施形態において、窒素含有モノマーは、前もって形成されたアクリレートコポリマー骨格にグラフトされる。

【0011】

一般に窒素含有ポリマーは、約10,000~約350,000、または、約12,000~約200,000、または、約15,000~約150,000、または、約20,000~約120,000の範囲の重量平均分子量(Mw)を有する。本節、ならびに本明細書および添付の特許請求の範囲中の他の場所において、範囲および比率の制限が併用され得る。窒素含有ポリマーの多分散性(多分散性のインデックスのための短縮されたPDI)値(Mw/Mn)(Mnは、数平均分子量を示す)は、約1.2~約5または約2~約4の範囲である。

30

【0012】

ポリマーの分子量は、文献に記載される周知の方法を用いて決定される。分子量を決定するための手順の例は、ゲル透過クロマトグラフィー(サイズ除外クロマトグラフィとしてもまた公知)および、蒸気相浸透圧測定法である。

40

【0013】

本発明の窒素含有ポリマーは、大部分のアクリレートエステルモノマー由来である。1つの実施形態において、アクリレートモノマーのエステル基は、独立して、約1~約30個の炭素原子、または、約4~約24個の炭素原子を含む。アクリレートモノマーは、一般に1つ以上のアルコールで、アクリル酸またはメタクリル酸をエステル化することによって得られる。有用なアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、イソデシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどが挙げられる。これらのアルコール由来の追加の

50

アルコールおよびアクリレートモノマーが、大部分のポリマーを作製するために使用され得る。これらのモノマーは、単独でか、または組合せて使用され得る。アルコールは、所望のアクリレートまたはメタクリレートを形成するために、アクリル酸またはメタクリル酸と反応させられ得る。

【 0 0 1 4 】

アクリレートエステルモノマーは、当業者に周知の従来の方法によって調製され得る。

【 0 0 1 5 】

1つの実施形態において、窒素含有ポリマーは、(a)約5重量%~約75重量%または約30重量%~約60重量%の、アルキル基中に1~11個の炭素原子を含有するアルキルアクリレートエステルモノマー、(b)約25重量%~約95重量%または約40重量%~約70重量%の、アルキル基中に12~約24個の炭素原子を含有するアルキルアクリレートエステルモノマー由来である。アルキルメタクリル酸エステルは、特に有用なモノマーである。別の実施形態において、モノマー(a)は、少なくとも5重量%のアルキル基中に4~11個の炭素原子を有するアルキルアクリレートエステルを含有する。別の実施形態において、モノマー(a)は、約10重量%~約40重量%のアルキル基中に1~4個の炭素原子を有するアルキルアクリレートエステルを含有する。なお別の実施形態において、モノマー(a)は、約60重量%~約90重量%のアルキル基中に9~11個の炭素原子を有するアルキルアクリレートエステルを含有する。

【 0 0 1 6 】

別の実施形態において、窒素含有ポリマーは、以下を含有するアルキルメタクリル酸エステルモノマーの混合物由来である：(a)エステル基中の約9~約25個の炭素原子、または約13~約19個の炭素原子、または、約16個までの炭素原子、および(b)エステル基中の約7~約12個の炭素原子、または約9~約12個の炭素原子、または9個までの炭素原子。1つの実施形態において、ポリマーは、エステル(a)および(b)、ならびにエステル基中に2~約8個の炭素原子を含有するメタクリル酸エステル(これは、メタクリル酸エステル(a)および(b)とは異なる)からなる群から選択される少なくとも1つのモノマー由来である。代表的には、コポリマー中のエステル(a)対エステル(b)のモル比は、約95:5~約35:65の範囲であり、しばしば、約90:10~約60:40の範囲であり、そして頻繁に、約80:20~約50:50の範囲である。1つの実施形態において、エステル(b)は分枝である。

【 0 0 1 7 】

本明細書中に上述されるように、エステルアルキル基は、一般にアルコール由来である。エステル(a)を調製するのに有用なアルコールは、約8~約24個の炭素原子、または、約12~約15個の炭素原子を含む。アルコールの混合物は市販されており、高い頻度で有用である。エステル(a)を調製するために使われるアルコールは、直鎖状または分枝であり得る。1つの実施形態において、約2~約65%のアルコールが分枝であり、頻繁に、約5~約60%が分枝である。エステル(a)を調製するのに有用なアルコールの例としては、n-オクタノール、n-デカノール、n-ならびに分枝-C12、C15、C16およびC22アルコール、アルコールの混合物(例えば、商標Dobanol 25、Neodol 25、Lial 125、および、Alchem 125(これらは、種々の程度の分枝を有し、例えば、約5%~約50%またはなおさらに多くが分枝である)、Alfol 1214(これは、実質的に直鎖である)の下で入手可能なC12~15アルコール)が挙げられる。1つの実施形態において、エステル(a)中のエステル基は、分枝アルキル基を含有する。しばしば、約2~約65%、頻繁に、約5~約60%のエステル基が、分枝アルキル基を含有する。

【 0 0 1 8 】

エステル(b)を調製するのに有用なアルコールは、約6~約11個の炭素原子、または約8~約11個の炭素原子、または8個の炭素原子を含有する。これらのアルコールは、2-(C1~4アルキル)置換基(すなわち、メチル、エチル、または、プロピルおよびブチルの任意の異性体)を有する。エステル(b)を調製するのに有用なアルコールの

10

20

30

40

50

例としては、2 - メチルヘプタノール、2 - メチルデカノール、2 - エチルペンタノール、2 - エチルヘキサノール、2 - エチルノナノール (nonanol)、2 - プロピルヘプタノール、2 - ブチルヘプタノールなどが挙げられる。特に有用なのは、2 - エチルヘキサノールである。記されるように、エステル (b) は、2 - (C1 ~ 4 アルキル) - 置換基を有する。C1 ~ 4 アルキル置換基は、メチル、エチル、ならびに、プロピルおよびブチルの任意の異性体であり得る。有用な 2 - アルキル置換基は、エチルである。

#### 【0019】

##### (C) 窒素含有モノマー

本発明の窒素含有ポリマーは、窒素含有モノマー由来である。代表的には、窒素含有モノマーは、約 0.1 重量% ~ 約 20 重量% の量、または、約 0.5 重量% ~ 約 5 重量% の量、または、約 1.5 重量% から約 2.5 重量% の量で存在する。1 つの実施形態において、窒素含有モノマーは、約 0.2 以上の量、しばしば、約 1 モル% から約 20 モル% まで、よりしばしば、約 8 モル% までの量のモノマー (c) 由来の基である。

10

#### 【0020】

窒素含有モノマーは、アクリレートモノマーと共重合し得るか、またはポリアクリレートポリマーにグラフトされ得る任意のモノマーであり得る。窒素含有モノマーとしては、ビニル置換窒素複素環式モノマー、ジアルキルアミノアルキルアクリレートモノマー、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドモノマー、第三級アクリルアミドなどが挙げられる。

#### 【0021】

有用な窒素含有モノマーとしては、ビニル置換窒素複素環式モノマー (例えば、ビニルピリジン)、および、N - ビニル置換窒素複素環式モノマー (例えば、N - ビニルイミダゾール、N - ビニルピロリジノン、および、N - ビニルカプロラクタム) ; ジアルキルアミノアルキルアクリレート、および、メタクリレートモノマー (例えば、N, N - ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、または、ジメチルアミノプロピルメタクリレート) ; ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド、および、メタクリルアミドモノマー (例えば、ジ - 低級アルキルアミノアルキルアクリルアミド (特にここでは、各アルキルまたはアミノアルキル基が約 1 ~ 8 個の炭素原子、もしくは、約 1 ~ 3 個の炭素原子を含む (例えば、N, N - ジ - 低級アルキル))、特に、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド) ; N - 第三級アルキルアクリルアミド、および、対応するメタクリルアミド (例えば、第三級ブチルアクリルアミド、ビニル置換アミン) などが挙げられる。

20

30

#### 【0022】

窒素含有ポリマーは、希釈剤の存在下で調製され得る。希釈剤はまた、通常、適切な希釈剤中に、実質的に希釈剤を含まないポリマーを溶解または分散させることによって、実質的に希釈剤を含まないコポリマーに添加され得る。1 つの実施形態において、希釈剤は、水素化処理したナフテン系オイルのような (例えば) 鉱油、または、エステルタイプオイル、ポリオレフィンオリゴマー、または、アルキル化されたベンゼンのような合成石油である。有用な希釈剤は、ナフテン系オイル、水素化処理したナフテン系オイル、および、アルキル化された芳香族化合物 (特に、約 8 ~ 約 24 個の炭素原子、または、12 ~ 約 18 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 つのアルキル基を有するアルキル化ベンゼン) である。特に有用なのは、水素化処理したナフテン系オイル (例として、R i s e l l a G - 07、C r o s s O i l C o . s L - 40、40 中性の水素化処理したナフテン系オイル、および、L - 60 (60 中性オイルである) である。

40

#### 【0023】

希釈剤含有ポリマーは、本明細書中で添加剤濃縮物として称される。次いで、このような添加剤濃縮物は、他の望ましい性能改善添加剤と共に、完成した潤滑剤組成物を調製するために、潤滑粘性油に添加される。1 つの実施形態において、添加剤濃縮物は、約 25 重量% ~ 約 90 重量% の、または、35 重量% から約 80 重量% のコポリマー、および、約 10 重量% ~ 約 75 重量%、または、約 20 重量% ~ 約 65 重量% の希釈剤を含む。

50

## 【0024】

本発明のコポリマーは、いくつかの異なる技術によって調製され得る。1つの実施形態において、アクリレートエステルモノマー、および、窒素含有モノマーと一緒に反応させられる。別の実施形態において、アクリレートエステルは、窒素含有モノマーがグラフトされるアクリレートエステルコポリマー骨格を形成するために反応させられる。なお別の実施形態において、アクリレートおよび窒素含有モノマーの混合物は、前もって形成されたアクリレートエステルポリマー骨格にグラフトされ得る。

## 【0025】

第1の実施形態において、モノマーの混合物は、所望される場合、希釈剤と、そして再び所望される場合、連鎖移動剤と共にリアクタにチャージされる。これらの物質は、窒素空気下で攪拌される。続いて、重合開始剤が加えられ、そして、これらの物質が反応温度まで加熱される。重合の所望の程度が得られるまで、反応が続けられる。

10

## 【0026】

代替的な実施形態において、これらのモノマーは、漸増的に重合させられる。モノマーと重合開始剤との混合物が調製される。一部、代表的には、約20%~約40%、よりしばしば、約33%の混合物が、追加容器に置かれるバランスを備えるリアクタにチャージされる。発熱反応が顕著になるまで、反応物は窒素空気下で加熱される。発熱反応が静まり始める場合、必要とされるように、加熱または冷却を介して所望の反応温度を維持しつつ、モノマー-開始剤混合物のバランスの追加を始める。

## 【0027】

20

第2の実施形態において、アクリレートモノマーは重合させられ、次いで、前もって形成されたアクリレートエステルコポリマーへの窒素含有モノマーのグラフトが、達成される。追加のアクリレートモノマーと窒素含有モノマーとの混合物は、前もって形成されたアクリレートエステルポリマーにグラフトされ得る。

## 【0028】

窒素含有モノマーの完全なチャージは、重合プロセスの開始時に存在し得る。あるいは、窒素含有モノマーは、徐々にまたは漸増的に、既に調製されたポリアクリレートに添加され得る。グラフトプロセスにおいて、追加の開始剤は、通常、グラフト工程の間に使われる。どちらのプロセスにおいても、追加の開始剤は、処理の間に添加され得る。

## 【0029】

30

重合は、種々の条件下にて生じ得、この条件はとりわけ、バルク重合、溶液重合、乳化重合、懸濁液重合、および、非水性分散技術である。

## 【0030】

本発明に従って分散性の増粘剤を構成するコポリマーを調製するために、ラジカル共重合の従来の方法を利用することが可能である。これらの方法としては、アゾ化合物または過酸化物を採用するフリーラジカル主導の重合、光化学、および、放射線主導の方法が挙げられる。ポリマーの分子量は、開始剤、反応温度、モノマー濃度および溶媒型の選択を含む多数の技術を用いて制御され得る。連鎖移動剤もまた使われ得る。本発明の生成物は、一般に約60 ~ 約140、または約80 ~ 約120の範囲の温度で調製される。

40

## 【0031】

本発明のコポリマーを調製する別の有用な方法は、当該分野で公知の高エネルギー機械的混合デバイスを使用するものである。これらの混合デバイスとしては、ロールミル、ボールミルまたは押出機が挙げられる。これらのうち、c o -モノマーが任意の所望の様式で送込みホッパーに供給され得るので、押出機が好ましい。

## 【0032】

以下の実施例は、本発明のいくつかの組成物、ならびに本発明の組成物を調製する方法を例証することを意図している。別の方法で示されない限り、全ての部は、重量部である。これらの実施例が、本発明のいくつかの組成物および手順を例証することを意図し、本発明の範囲を制限すること意図しないということが理解されるべきである。分子量値は、

50

良く特徴付けられたポリメタクリレート ( P M A ) 較正標準を用いるゲル透過クロマトグラフィー ( G P C ) を使用して決定する。

【 0 0 3 3 】

( 実施例 N - 1 )

容器に、33.9部のメチルメタクリレート、7.5部のブチルメタクリレート、133.6部のC9~C11メタクリレート、133.6部のC12~C15メタクリレート、67.7部のC16~C18メタクリレート、13.65部のN-ビニルピロリジノン ( N V P )、および、130部のR i s e l l a G 07オイルをチャージする。これらの物質を0.25時間攪拌し、次いで、3.1部のトルエン中の1.56部のV A Z O - 67の溶液を添加し、引き続いて0.1時間攪拌する。攪拌子と、熱電対と、内面管 ( s u b s u r f a c e t u b e ) に付けられた添加漏斗の上の窒素入口と、水コンデンサーとを備えるリアクタに、この溶液の約1/3をチャージする；残りを、添加漏斗内に入れる。攪拌および0.3 S C F HのN2を添加しながら、混合物を、0.3時間にわたって110 まで加熱し、加熱を停止する。3分間にわたって温度が発熱的に138 まで上昇する。次いで、温度が下がり始め、2分後に136 になる。残っているモノマー-開始剤混合物の滴下添加を開始し、そして、2時間にわたって継続する。0.3時間後に温度は110 に低下し、添加の間、引き続いて110 に保持される。添加完了後、混合物を、0.3時間にわたって90 まで冷却し、引き続いて0.25部のT r i g o n o x 21をチャージする。これらの物質を、90 で2時間攪拌し、0.26部のT r i g o n o x 21をチャージし、そして、これらの物質を、さらに2時間加熱する。これらの物質を80部のさらなるR i s e l l a G 07オイルで希釈し、各範囲ながら150 まで加熱し、そして、150 、40~50mmHg圧で1時間ストリップし、1部の蒸留物を回収する。残留物を110 にてケイ藻土フィルター助剤で濾過する。濾液は、Mn = 68 , 000およびMw / Mn = 2.91を有するポリマーを含む。

【 0 0 3 4 】

( 実施例 N - 2 )

17.3部のN-ビニルカプロラクタムでNVPを置き換えて、実施例1の手順に実質的に従う。この生成物は、Mn = 72 , 800、および、Mw / Mn = 3.06を有する。

【 0 0 3 5 】

( 実施例 N - 3 )

20.9部のN,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドでNVPを置き換えて、実施例11の手順に実質的に従う。この生成物は、Mn = 45 , 400、および、Mw / Mn = 2.64を有する。

【 0 0 3 6 】

( 実施例 N - 4 )

容器に、272.8部のC12~15メタクリレート、120部のメタクリレート2-エチルヘキシル、100部のミネラルオイル ( T o t a l 85N )、ならびに、各7.6部のT r i g o n o x 21、および、t-ドデシルメルカプタンをチャージする。これらの物質を0.25時間攪拌し、次いで、混合物の約1/3および7.2部のジメチルアミノプロピルメタクリルアミドを、攪拌子と、熱電対と、添加漏斗を備えるN2入口と、コンデンサとを備えるリアクタにチャージする。混合物の残りの2/3を、添加漏斗に入れる。フラスコ中の混合物を、N2下にて0.2時間にわたって110 まで加熱する。その際発熱が生じ、144 まで温度が上昇する。約0.1時間後、温度は140 であり、添加漏斗からの混合物の添加を、4.4ml / 時間で開始する。0.2時間以内に温度は、110 になる。107~114 に温度を維持しつつ、添加を、1.5時間継続する。加熱を約110 で3時間継続し、0.4部のさらなるT r i g o n o x 21を添加し、そして、約110 でさらに2.5時間後、赤外線スペクトルは、反応が完了することを示す。このバッチを、150 および12mmHgまでストリップし、85 まで冷却し、濾過助剤を用いるプフナー漏斗を通して2回濾過する。この濾液は、Mw =

50,018、 $M_n = 14,618$ 、および、 $PDI = 3.42$ を有する。

【0037】

(実施例N-5)

容器に、272.8部のC12~15メタクリレート、120部の2-エチルヘキシルメタクリレート、100部のミネラルオイル(Total 85N)、ならびに、各5部のTrigonox 21およびt-ドデシルメルカプタンをチャージする。これらの物質を、0.25時間攪拌し、次いで、混合物の約1/3および7.2部のジメチルアミノプロピルメタクリルアミドを、攪拌子と、熱電対と、添加漏斗を備えるN2入口と、コンデンサとを備えるリアクタにチャージする。混合物の残りの2/3を、添加漏斗に入れる。フラスコ中の混合物を、N2下にて0.2時間にわたって110℃まで加熱すると、発熱が生じ、141℃まで温度が上昇する。発熱が静まった後(1分)、温度は、140℃である。残りのモノマー混合物の添加を開始し、温度範囲を108~112℃に維持しつつ、1.5時間にわたって継続する。108~110℃で3時間加熱した後、0.5部のさらなるTrigonox 21を添加し、110℃での加熱を2時間継続し、次いで、物質を、50mmHgにて135℃までストリップする。残留物を、37.6部のさらなるオイルと混合する。この生成物は、 $M_w = 59,201$ 、 $M_n = 24,232$ 、および、 $PDI = 2.44$ を有する。

10

【0038】

(実施例N-6)

容器に、3601部のC12~15メタクリレート、1584部の2-エチルヘキシルメタクリレート、1280部のTotal 85N、各40部の150N鉱油、Trigonox 21、および、t-ドデシルメルカプタンをチャージする。これらの物質を、0.25時間攪拌し、次いで、混合物の約1/3、および、95部のジメチルアミノプロピルメタクリルアミドを、攪拌子、熱電対、添加漏斗を持つN2入口、および、コンデンサを備えるリアクタにチャージする。混合物の残りの2/3を、添加漏斗に入れる。フラスコ中の混合物を、N2下で0.4時間にわたって110℃まで加熱すると、発熱が生じ、温度が149℃まで上昇する。この発熱が静まった後(3分)、温度は148℃である。残りのモノマー混合物の添加を開始し、そして、温度が108~113℃の温度に戻り、108~113℃の温度に維持されつつ、1.6時間にわたって継続される。113℃にて2.5時間加熱した後、赤外線スペクトルは、重合が完全に完了したわけではないことを示す；2.5部のさらなるTrigonox 21を添加し、110℃での加熱を2時間継続し、赤外線は、反応が完了したことを示す。物質を、50mmHgにて120℃までストリップする。この残留物を、503部のさらなるTotal 85Nと混合する。この生成物は、 $M_w = 61,074$ 、 $M_n = 27,521$ 、および、 $PDI = 2.22$ を有する。

20

30

【0039】

(リン含有酸エステル)

上記のように、本発明は、窒素含有ポリマーの塩に関する。リン塩の塩は、リン含有酸エステルから調製した。これらの塩は、窒素含有コポリマー中に存在する、少なくとも全てまたは一部の塩基性窒素を中和するために、十分なリン含有酸エステルと混合することによって調製される。混合物は、代表的に、あるいは、約99.5重量部~約90重量部、または、99重量部~93重量部、または、98重量部~94重量部の窒素含有ポリマーに対して、約0.5重量部~約10重量部、または、約1重量部~約8重量部、または、約2重量部~約6重量部のリン含有酸エステルを含む。

40

【0040】

1つの実施形態において、リン含有酸エステルは、1つ以上のリン含有酸またはリン含有酸無水物を1個以上または3個以上の炭素原子を含むアルコールと反応を起こさせることによって調製されたリン含有酸エステルである。アルコールは、一般に、約30個まで、または、約24個まで、または、約12個までの炭素原子を含む。リン含有酸またはリン含有酸無水物は、一般に、五酸化リン、三酸化リン、四酸化リン、リン酸、ハロゲン化

50

リン、低級リンエステル、または、五硫化リンなどを含む硫化リンのような無機リン試薬である。リン含有酸またはリン含有酸無水物の例としては、五酸化リン、五硫化リン、および、三塩化リンが挙げられる。一般に、低級リン含有酸エステルは、各エステル基に1～約7個の炭素原子を含む。リン含有酸エステルは、一リン酸エステル、二リン酸エステル、または、三リン酸エステルであり得る。リン含有酸エステルを調製するために使われるアルコールとしては、ブチルアルコール、アミルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、オレイルアルコール、および、クレゾールアルコールが挙げられる。市販のアルコールの例としては、Alfol 810; Alfol 1218; Alfol 20+アルコール; およびAlfol 22+アルコールが挙げられる。Alfolアルコールは、Continental Oil Companyから入手可能である。市販のアルコール混合物の別の例は、Adol 60、および、Adol 320である。Adolアルコールは、Ashland Chemicalによって市販される。

#### 【0041】

天然に存在するトリグリセリド由来かつ約C<sub>8</sub>～C<sub>18</sub>の鎖長の範囲の一価の脂肪族アルコールの種々の混合物は、Procter & Gamble Companyから入手可能である。これらの混合物は、種々の量の、12、14、16または18個の炭素原子を主として含む脂肪族アルコールを含む。例として、CO-1214脂肪族アルコールがある。別の群の市販の混合物としては、Shell Chemical Co.から入手可能な「Neodol」製品が挙げられる。例としては、Neodol 91アルコール; Neodol 23アルコール; Neodol 25アルコール; および、Neodol 45アルコールが挙げられる。

#### 【0042】

有用なリン含有酸エステルの例は、リン含有酸またはリン含有酸無水物をクレゾールアルコールと反応させることによって調製されるリン含有酸酸エステルが挙げられる。これらのリン含有酸エステルの例は、リン酸トリクレジル(tricresylphosphate)である。

#### 【0043】

別の実施形態において、リン耐摩耗剤/極圧添加剤は、チオリン酸エステル、または、これらの塩である。上記のような硫化リンを上記のようなアルコールと反応させることによって、チオリン酸エステルが調製され得る。チオリン酸エステルは、モノチオリン酸エステル、または、ジチオリン酸エステルであり得る。チオリン酸エステルはまた、一般にチオリン酸として称される。

#### 【0044】

1つの実施形態において、リン含有酸エステルは、モノチオリン酸エステル、または、モノチオホスフェートである。モノチオホスフェートは、硫黄源と亜リン酸ジヒドロカルビルとの反応によって調製され得る。硫黄源は、例えば、元素状態で存在する硫黄であり得る。硫黄源はまた、硫黄結合したオレフィンまたは硫黄結合したジチオホスフェートのような、一硫化物であり得る。元素状態で存在する硫黄は、好ましい硫黄源である。モノチオホスフェートの調製は、米国特許第4,755,311号、および、PCT公報WO 87/07638(モノチオホスフェート、硫黄源およびモノチオホスフェートを作製するためのプロセスの開示について、本明細書中に参考として援用される)に開示される。モノチオホスフェートはまた、亜リン酸ジヒドロカルビルを硫化されたオレフィンのような硫黄源を含有する潤滑組成物に添加することによって、潤滑剤混合において形成され得る。この亜リン酸エステルは、混合条件下(すなわち、約30～約100、または、それ以上の温度)で硫黄源と反応し得、モノチオホスフェートを形成する。

#### 【0045】

別の実施形態において、リン耐摩耗剤/極圧添加剤は、ジチオリン酸、または、ホスホジチオ酸である。ジチオリン酸は、式(RO)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>H(各Rが独立して、約3～約30個、または約18個まで、または約12個まで、または約8個までの炭素原子を含有

10

20

30

40

50

するヒドロカルビル基である)で表され得る。Rの例としては、イソプロピル、イソブチル、n-ブチル、sec-ブチル、種々のアミル、n-ヘキシル、メチルイソブチルカルビニル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、ベヘニル、デシル、ドデシル、およびトリデシル基が挙げられる。例示的な低級アルキルフェニルR基としては、ブチルフェニル、アミルフェニル、ヘプチルフェニルなどが挙げられる。R基の混合物の例としては、以下が挙げられる：1-ブチルおよび1-オクチル；1-ペンチルおよび2-エチル-1-ヘキシル；イソブチルおよびn-ヘキシル；イソブチルおよびイソアミル；2-プロピルおよび2-メチル-4-ペンチル；イソプロピルおよびsec-ブチル；ならびにイソプロピルおよびイソオクチル。

【0046】

1つの実施形態において、ジチオリン酸は、エポキシドまたはグリコールと反応される。この反応生成物は、単独で使用され得るか、または、さらにリン含有酸、リン含有酸無水物、または、低級エステルと反応され得る。このエポキシドは、一般に、脂肪族エポキシド、または、酸化スチレンである。有用なエポキシ化合物の例としては、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、スチレンオキシドなどが挙げられる。酸化プロピレンが、好ましい。これらのグリコールは、1~約12個、もしくは、約2~約6個、もしくは、2個、もしくは、3個の炭素原子を有する脂肪族グリコールまたは芳香族グリコールであり得る。グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、カテコール、レゾルシノールなどが挙げられる。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、これらを反応させる方法は、米国特許第3,197,405号、および、米国特許第3,544,465号(これらに対する開示について本明細書中に参考として援用される)に記載されている。

【0047】

リン含有酸エステルは、Roelらに対して発行された米国特許第5,883,057号(この開示は本明細書中に参考として援用される)に記載されている。

【0048】

以下の実施例P-1~P-3は、有用なリン含有酸エステルの調製を例示する。

【0049】

(実施例P-1)

五酸化リン(64g)を、58℃で45分にわたって514gのヒドロキシプロピルO, O-ジ(4-メチル-2-ペンチル)ホスホロチオエート(ジ(4-メチル-2-ペンチル)-ホスホロジチオ酸を25℃で1.3モルの酸化プロピレンと反応させることによって調製された)に添加する。この混合物を、75℃で2.5時間加熱し、珪藻土と混合し、そして、70℃で濾過する。この濾液は、11.8重量%のリン、15.2重量%の硫黄、および、87の酸化指数(プロモフェノールブルー)を含む。

【0050】

(実施例P-2)

667gの五酸化リン、および、3514gのジイソプロピルホスホロジチオ酸と986gのプロピレンオキシドとの50℃での反応生成物の混合物を85℃で3時間加熱し、濾過する。この濾液は、15.3重量%のリン、19.6重量%の硫黄、および、126の酸化指数(プロモフェノールブルー)を含む。

【0051】

(参考例P-3)

Alfol 8-10(2628部、18モル)を、約45℃の温度まで加熱し、ここに、約45~65℃の間に反応温度を維持しつつ、852部(6モル)の五酸化リンを、45分の時間にわたって添加する。混合物をこの温度にてさらに0.5時間攪拌し、そして、その後、70℃で約2~3時間加熱する。

以下の実施例は、本発明に使われる窒素含有ポリマーのリン塩に関する。

## 【 0 0 5 2 】

( 実施例 A )

反応容器に、65部の実施例N-1のポリマーの95部をチャージし、約60 に加熱し、3.5部の実施例P-2の生成物、を攪拌しながら滴下する。この添加は、30分にはわたって達成される。この混合物を、60 に約1.5時間維持し、所望の生成物を得る。

## 【 0 0 5 3 】

以下の表は、窒素含有ポリマーのリン塩のさらなる例を含む。これらの例を実施例Aに記載されるように調製する。量および成分を表中に明記する。

## 【 0 0 5 4 】

【表1】

	B	C	D	E	F	G	H	I	J
実施例N-1のポリマー	--	95	--	96.5	--	--	--	98	--
実施例N-4のポリマー	94	--	--	--	--	96.8	--	--	--
実施例N-6のポリマー	--	--	97	--	96.8	--	96.8	--	99
実施例P-2の生成物	--	--	3	--	3.2	--	--	2	--
ジメチルペンチル ジチオリン酸	--	5	--	1.8	--	3.2	--	--	--
参考例P-3の生成物	6	--	--	1.7	--	--	3.2	--	1

( 潤滑剤 )

以前に記載されたように、窒素含有ポリマーおよびリン含有酸エステルの塩は、主として耐摩耗剤、分散剤、および、粘性改変剤としてこれらが機能し得る潤滑剤において有用である。これらは、多様な潤滑粘性油（天然潤滑油および合成潤滑油ならびにこれらの混合物）に基づく種々の潤滑剤に使用され得る。これらの潤滑剤は、火花点火式の内燃機関、および、圧縮点火式内燃機関（自動車およびトラックのエンジン、2サイクル機関、航空レシプロエンジン、船舶、ならびに、鉄道ディーゼルエンジンなどが挙げられる）のためのクランク室潤滑油を含む。これらはまた、天然ガスエンジン、据え置き型パワーエンジン、および、タービンなどに使用され得る。自動式または手動式の変速装置流体、トランスアクスル潤滑剤、ギア潤滑剤（開放系および閉鎖系の両方のための）、トラクタ潤滑剤、金属工作潤滑剤、油圧作動油、および、他の潤滑油、ならびに、グリース組成物はまた、その中への本発明の組成物の組み込みから利益を享受し得る。これらはまた、ワイヤロープ、移動カム、滑斜面、さく岩機、鎖およびコンベヤベルト、ウォーム歯車、ベアリングおよびレール、ならびに、フランジアプリケーションのための潤滑剤に使用され得る。

## 【 0 0 5 5 】

含有ポリマーおよびリン含有酸エステルの窒素塩は、潤滑剤または濃縮物において使用され得る。濃縮物は、硫化された組成物、または、完全に処方された潤滑剤の調製において使用される他の成分を含み得る。濃縮物はまた、実質的に不活性の有機希釈剤（灯油、鉱物の留出液、または、以下で議論される1つ以上の潤滑粘性油が挙げられる）を含む。1つの実施形態において、濃縮物は、約0.01重量%～約90重量%の、または、約0.1重量%～約80重量%の、または、約1重量%～約70重量%の、脂肪酸もしくはエステルおよびオレフィンの硫化された組合せを含有する。

## 【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

50

窒素含有ポリマーおよびリン含有酸エステルの塩は、最終生産物に存在するか、混合されるか、または、潤滑組成物に効果的なあらゆる量で濃縮され得る。一般に、これらの塩は、約0.5重量%～約40重量%、または、約1重量%～約35重量%、または、約2重量%～約30重量%、または、約3重量%～約25重量%の量の潤滑組成物中に存在する。

#### 【0057】

本発明の潤滑組成物および方法は、潤滑粘性油（天然潤滑油または合成潤滑油、および、これらの混合物を含む）を使用する。天然のオイルとしては、動物油、植物油、鉱油系潤滑油、および、溶媒または酸処置したミネラルオイルが挙げられる。合成潤滑油としては、炭化水素油（ポリ - オレフィン）、八口置換炭化水素油、酸化アルキレンポリマー、ジカルボン酸とポリオールのエステル、リン含有酸のエステル、高分子テトラヒドロフラン、ならびに、シリコン - ベースのオイルが挙げられる。天然または合成のいずれかの、未精製、精製された、および、再精製されたオイルは、本発明の組成物に使用され得る。

10

#### 【0058】

1つの実施形態において、潤滑粘性油または潤滑粘性油の混合物は、100で少なくとも約3.5cSt、または、少なくとも約4.0cStの動粘性を有する潤滑組成物を提供するために選択される。1つの実施形態において、潤滑組成物は、少なくとも約SAE 65、または、少なくとも約SAE 75のSAEギア粘性数を有する。潤滑組成物はまた、SAE 75W-80、75W-90、75W-90または80W-90のような、いわゆるマルチ - グレード格付けを有し得る。マルチグレード潤滑剤は、上記の潤滑剤グレードを提供するために、潤滑粘性油を用いて処方される増粘剤を含み得る。有用な増粘剤としては以下が挙げられるがこれらに限定されない：ポリオレフィン（例えば、エチレン - プロピレンコポリマー、または、水素化ゴムを含むポリブチレンゴム（例えば、スチレン - ブタジエン、または、スチレン - イソブレンゴム））；または、ポリメタクリレートを含むポリアクリレート。好ましくは、増粘剤は、ポリオレフィン、または、ポリメタクリレート、または、ポリメタクリレートである。市販の増粘剤としては、Rohm & Haasから入手可能なAcryloid<sup>TM</sup>増粘剤；Shell Chemicalからの入手可能なShellvis<sup>TM</sup>ゴム；および、The Lubrizol Corporationから入手可能なLubrizol 3174が挙げられる。

20

30

#### 【0059】

別の実施形態において、潤滑粘性油は、クランク室適用（例えば、ガソリンおよびディーゼルエンジンのために）に潤滑組成物を提供するために選択される。代表的には、潤滑組成物は、10W、20Wまたは30Wの潤滑剤のSAEクランク室還元粘度数を提供するために選択される。潤滑組成物はまた、SAE 5W-30、10W-30、10W-40、20W-50などのような、いわゆるマルチグレード格付けを有し得る。上記のように、マルチグレード潤滑剤は、上記の潤滑剤グレードを提供するために、潤滑粘性油を用いて処方される増粘剤を含む。

#### 【0060】

（他の添加物）

本発明はまた、他の添加物の使用を企図する。このような添加物としては以下が挙げられるがこれらに限定されない：洗剤および分散剤、腐食阻害剤、酸化阻害剤、流動点抑制剤、極圧添加剤、耐摩耗剤、色素安定剤、消泡剤など。

40

#### 【0061】

これらの洗剤は、アルカリ、アルカリ土類、または、スルホン酸を有する遷移金属、カルボン酸（ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤を含む）、フェノールまたは有機リン含有酸の、油溶性の中性塩およびは塩基性塩（すなわち、オーバーベース塩）によって、例示される。ヒドロカルビル置換カルボン酸アシル化剤は、ポリブテンのようなポリアルケン由来のヒドロカルビル基を有する薬剤を含む。リン含有酸は、五硫化リンのようなリン添加剤を有するポリアルケンの処理によって調製されたリン含有酸を含む。最も一般

50

に用いられる金属は、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、および、マグネシウムである。用語「塩基性塩」は、金属が有機酸ラジカルより化学量論的に多い量である金属塩を示すために使用される。オーバーベース塩、およびホウ酸化オーバーベース塩は、当業者に公知の方法によって調製される。

【0062】

これらの潤滑剤はまた、分散剤を含み得る。分散剤は、当該分野において公知である。以下がその例である。

【0063】

(1)「カルボン酸分散剤」は、少なくとも約34個または少なくとも約54個の炭素原子を含有するカルボン酸(または、これらの誘導体)と窒素含有化合物(例えば、アミン)、有機ヒドロキシ化合物(例えば、フェノールおよびアルコール)および/または塩基性無機物質との反応生成物である。これらの反応生成物としては、イミド、アミド、および、カルボン酸アシル化剤のエステル反応生成物を含む。これらの物質の例としては、スクシンイミド分散剤、および、カルボン酸エステル分散剤が挙げられる。

10

【0064】

(2)「アミン分散剤」は、比較的高分子量の脂肪族または脂環式のハロゲン化物とアミン(好ましくは、ポリアルキレンポリアミン)との反応性生物である。これらの分散剤は、ポリアルケン置換アミンとして上述される。

【0065】

(3)「Mannich分散剤」は、アルキルフェノールおよびアルデヒド(特に、ホルムアルデヒド)とアミン(特に、アミン凝縮液およびポリアルキレンポリアミン)との反応生成物である。

20

【0066】

(4)「後処理分散剤(post-treated dispersant)」は、カルボン酸、アミンまたはMannich分散剤を試薬(例えば、尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換無水コハク酸、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物、リン化合物など)で後処理することによって得られた生成物である。

【0067】

(5)「高分子分散剤」は、油性モノマー(例えば、デシルメタクリレート、ビニルデシルエーテルおよび高分子量オレフィン)と極性置換基含有モノマー(例えば、アミノアルキルアクリレートまたはアクリルアミド、およびポリ-(オキシエチレン)-置換アクリレート)とのインターポリマーである。高分子分散剤としては、スチレン-無水マレイン酸コポリマーのエステルが挙げられる。

30

【0068】

極圧助剤および/または耐摩耗剤、ならびに、腐食阻害剤および酸化阻害剤がまた、潤滑組成物に含まれ得る。極圧助剤および/または耐摩耗剤としては、硫黄化合物(例えば、硫化オレフィンおよび、脂肪酸またはエステル)、および、リン耐摩耗剤もしくは極圧添加剤、または、ホウ素耐摩耗剤、もしくは、極圧添加剤が挙げられる。硫黄化合物は、約0.05重量%もしくは約0.1重量%~約10重量%、または、約1重量%~約7重量%、または約1.5重量%~約5重量%の潤滑組成物の量で存在する。代表的には、リンもしくはホウ素含有耐摩耗剤もしくは極圧添加剤は、約0.01重量%~約10重量%、または、約0.05重量%~約3重量%、または、約0.08重量%~約2重量%のレベルで、潤滑剤および機能流体中に存在する。

40

【0069】

硫黄化合物は、一硫化組成物、多硫化物組成物、または、これらの混合物を含む。1つの実施形態において、これらの多硫化物は、二硫化物質、三硫化物質または四硫化物質の混合物(大部分が三硫化物質であることが好ましい)であり得る。硫化され得る物質としては、オレフィンもしくはこのオレフィンから作製されたポリオレフィン、テルペン、または、Diels-Alder付加物が挙げられる。約3~約30個、または、2~約1

50

6個、または、約9個までの炭素原子を有するオレフィンが、特に有用である。2～約5個、または、約4個までの炭素原子を有するオレフィンが、特に有用である。イソブテン、プロピレン、ならびに、これらの二量体、三量体、および、四量体、ならびに、これらの混合物は、特に好ましいオレフィンである。

【0070】

リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤の例としては、金属チオホスフェート；リン酸エステル、または、これらの塩；亜リン酸塩；リン含有カルボン酸、エステル、エーテル、または、アミド；ホウ酸塩分散剤；アルカリ金属ホウ酸塩；ホウ酸化したオーバーベース化合物；ホウ酸脂肪族アミン；ホウ酸塩リン脂質；およびホウ酸塩エステルが挙げられる。リン含有酸およびエステルは、上述される。

10

【0071】

リン含有酸エステルは、アミンまたは金属塩基と反応して、アミンまたは金属塩を形成し得る。リン含有酸エステルのアミン塩は、アンモニウムまたはアミン（モノアミンおよびポリアミンを含む）から形成され得る。第三級脂肪族第一アミンが、特に有用である。

【0072】

リン含有酸エステルの金属塩は、金属塩基とリン含有酸エステルとの反応によって調製される。これらの金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属（例えば、カルシウムまたはマグネシウム）、および、遷移金属（例えば、マンガン、銅および亜鉛）が挙げられる。有用な金属塩の例としては、酸化亜鉛と、五酸化リンとイソオクチルアルコールとの反応によって調製されたリン含有酸エステルとの反応生成物である。

20

【0073】

1つの実施形態において、リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤は、亜鉛イソプロピルメチルアミルジチオホスフェート、亜鉛イソプロピルイソオクチルジチオホスフェート、亜鉛ジ（シクロヘキシル）ジチオホスフェート、亜鉛ジ（イソブチル）ジチオホスフェート、亜鉛イソブチルイソアミルジチオホスフェート、および、亜鉛イソプロピル *sec*-ブチルジチオホスフェートのような金属チオホスフェートである。

【0074】

別の実施形態において、リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤は、(a) 少なくとも1つのジチオリン酸および (b) 少なくとも1つの脂肪族または脂環式カルボン酸の金属塩である。ジチオリン酸は、上述される。カルボン酸は、モノカルボン酸またはポリカルボン酸であり得、約2～約40個、もしくは、約4～約24個、もしくは、約12個までの炭素原子を有する。適当な酸としては、ヘキサ酸、2-エチルヘキサ酸、オクタン酸、および、ドデカン酸が挙げられる。

30

【0075】

別の実施形態において、リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤は、亜リン酸塩である。この亜リン酸塩は、ジヒドロカルビル亜リン酸塩、もしくは、トリヒドロカルビル亜リン酸塩であり得、この各々が独立して、各ヒドロカルビル基に1～約30個、もしくは、約2～約18個、または、約8個までの炭素原子を有する。具体的なヒドロカルビル基の例としては、ブチル、ヘキシル、オクチル、オレイル、リノレイル、ステアシル、および、フェニルが挙げられる。特に有用な亜リン酸塩としては、ジブチル亜リン酸塩、トリオレイル亜リン酸塩、C12～14亜リン酸塩、および、トリフェニル亜リン酸塩が挙げられる。

40

【0076】

1つの実施形態において、リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤は、リン含有アミドである。リン含有アミドは、上記のリン含有酸のうちの1つ（好ましくは、ジチオリン酸）と不飽和アミドとの反応によって調製される。不飽和アミドの例としては、アクリルアミド、N,N-メチレンビス（アクリルアミド）、メタクリルアミド、クロトンアミド（*crotonamide*）などが挙げられる。リン含有酸と不飽和アミドとの反応生成物は、ホルムアルデヒドもしくはパラホルムアルデヒドのような連結化合物または結合化合物とさらに反応させられ得る。

50

## 【 0 0 7 7 】

1つの実施形態において、リンもしくはホウ素の耐摩耗剤または極圧添加剤は、リン含有カルボン酸エステルである。リン含有カルボン酸エステルは、上記のリン含有酸のうちの1つ（例えば、ジチオリン酸）と不飽和カルボン酸またはエステルとの反応によって調製される。不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の例としては、アクリル酸、メタクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、および、無水マレイン酸が挙げられる。

## 【 0 0 7 8 】

エステルは、式： $R_6C=C(R_7)C(O)OR_8$ 、または、 $R_8O-(O)C-CH=C(R_7)C(O)OR_8$ （各 $R_7$ および $R_8$ が独立して水素、または、1～約18個、もしくは、約12個まで、もしくは、約8個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、 $R_6$ は、水素、または、1～約6個の炭素原子を有するアルキル基である）のうちの1つによって表され得る。1つの実施形態において、 $R_6$ は、水素またはメチル基である。不飽和カルボン酸エステルの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、マレイン酸エチル、マレイン酸ブチル、および、2-エチルヘキシルマレイン酸が挙げられる。前述のリストは、マレイン酸、フマル酸、およびシトラコン酸のモノエステル、ならびに、ジエステルが挙げられる。

## 【 0 0 7 9 】

1つの実施形態において、リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤は、ジチオリン酸のようなリン含有酸とビニルエーテルとの反応生成物である。ビニルエーテルは、式 $R_9-CH_2=CH-OR_{10}$ （ $R_9$ が独立して水素、または、1～約30個、もしくは、約12個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基である。 $R_{10}$ は、ヒドロカルビル基が同じものを $R_9$ と同じように定義されるヒドロカルビル基である。）によって表される。ビニルエーテルの例としては、メチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテルなどが挙げられる。

## 【 0 0 8 0 】

1つの実施形態において、リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤は、ジチオリン酸のようなリン含有酸とビニルエステルとの反応生成物である。ビニルエステルは、式 $R_{11}CH=CH-O(O)CR_{12}$ （ $R_{11}$ が水素、または、1～約30個、もしくは、約12個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、好ましくは水素であり、そして、 $R_{12}$ は、1～約30個、もしくは、約12個まで、もしくは、約8個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基である）で表され得る。ビニルエステルの例としては、酢酸ビニル、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルブタノエートなどが挙げられる。

## 【 0 0 8 1 】

別の実施形態において、リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤は、アルカリ金属ホウ酸塩である。アルカリ金属ホウ酸塩は、一般に当該分野で公知の水素化粒子のアルカリ金属ホウ酸塩である。アルカリ金属ホウ酸塩としては、混合アルカリ、および、アルカリ土類金属ホウ酸塩を含む。これらのアルカリ金属ホウ酸塩は、市販されている。

## 【 0 0 8 2 】

別の実施形態において、リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤は、ホウ酸オーバーベース化合物である。ホウ酸オーバーベース化合物は、一般に1つ以上の上記のオーバーベース化合物（通常、炭酸オーバーベース化合物として）をホウ素化合物（ホウ酸および低級アルキル（例えば、約8個未満の炭素原子を含む）ホウ素エステルを含む）と反応させることによって調製する。オーバーベース化合物は、一般に約5～約40、もしくは、約10～約35、もしくは、約15～約30の金属比率を有すると特徴付けられる。ホウ酸オーバーベース化合物の例としては、ホウ酸オーバーベースナトリウム

10

20

30

40

50

アルキルベンゼンスルホン酸塩、ホウ酸オーバーベースポリブテニル (Mn (平均分子量) = 950) 置換コハク酸およびホウ酸オーバーベースマグネシウムアルキルベンゼンスルホン酸が挙げられる。

【0083】

別の実施形態において、リンもしくはホウ素の耐摩耗剤または極圧添加剤は、ホウ酸脂肪族アミンである。ホウ酸アミンは、1つ以上のホウ素化合物を脂肪族アミン (例えば、約4～約18個の炭素原子を有するアミン) と反応させることによって調製する。ホウ酸脂肪族アミンは、約50～約300、もしくは、約100～約250の温度で、かつ、3:1～1:3のアミン対ホウ素化合物の当量比で、アミンをホウ素化合物と反応させることによって調製する。

10

【0084】

別の実施形態において、リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤は、ホウ酸エポキシドである。ホウ酸脂肪族エポキシドは、一般に、1つ以上のホウ素化合物と、一般に少なくとも8個の炭素原子を有する少なくとも1つのエポキシドの反応生成物である。

【0085】

別の実施形態において、リン含有もしくはホウ素含有の耐摩耗剤または極圧添加剤は、ホウ酸リン脂質である。ホウ酸塩リン脂質は、1つ以上のリン脂質、および、1つ以上のホウ素化合物の組合せを反応させることによって調製する。リン脂質 (時々、ホスファチドおよびホスホリピン (phospholipin) と称される) は、リン含有酸またはその誘導体を含む脂質である。

20

【0086】

他の耐摩耗剤、および、極圧添加剤としては、塩化ワックスのような塩化脂肪族炭化水素；硫化アルキルフェノール；リン硫化物とテルペン油またはオレイン酸メチルとの反応生成物のようなリン硫化炭化水素；亜鉛ジオクチルジチオカルバメートまたはバリウムジヘプチルフェニルジチオカルバメートのような金属チオカルバメート；アミン (例えば、ブチルアミン)、二硫化炭素および上記の不飽和アミド、エステル、酸、または、エーテル (例えば、アクリル)、メタクリル酸、マレイン酸、もしくはフマル酸、エステル、または、塩、および、アクリルアミドのうちの1つ以上との反応生成物のようなジチオカルバメートエステル、；ならびに、アルキレン結合ジチオカルバメートのようなジチオカルバメート (メチレン結合またはフェニレン結合したビス (ブチルジチオカルバメート) およびビス - (s - アルキルジチオカルバモイル) 二硫酸塩 (これらは、硫黄結合したチオカルバメートとして知られ、かつ称される) を含む) が挙げられる。多数の上記の極圧添加剤および腐食抑制剤および酸化防止剤はまた、耐摩耗剤として役立つ。

30

【0087】

流動点降下剤は、本明細書中に記載された潤滑油中にしばしば含まれる添加物である。有用な流動点降下剤の例としては、ポリメタクリレート；ポリアクリレート；ポリアクリルアミド；ハロパラフィンワックスおよび芳香族化合物の縮合生成物；ビニルカルボン酸ポリマー；ならびに、ジアルキルフマル酸ポリマー、脂肪酸ビニルエステルポリマー、および、アルキルビニルエーテルポリマーである。

40

【0088】

消泡剤は、安定した泡の形成を減少または妨げるために使われる。代表的な消泡剤としては、シリコーンまたは有機ポリマーが挙げられる。

【0089】

(実施例1～10)

潤滑油組成物を、ポリイソブテニル (Mn 約1700) 置換無水コハク酸およびエチレンポリアミン、0.47%のブタジエンとアクリル酸ブチルとの硫化Diels-Alder付加物、0.81%の混合一級ジアルキルジチオリン酸の亜鉛塩、0.78%のカルシウムオーバーベース (金属比率12) アルキルベンゼンスルホン酸ならびに3.3%の実施例A～Jの生成物の各々の反応生成物の1.41%をミネラルオイルベーススツ

50

ク中に混合することによって調製する。

【0090】

(実施例11~20)

ギア潤滑剤組成物を、実施例A~Jの生成物の各々26% (重量部)を、0.8重量部のスチレン-マレイン酸エステルメタクリル酸メチルコポリマー、および、6.5重量部のThe Lubrizol Corporationから入手可能なAnglamol<sup>TM</sup> 99として知られている市販のギアの添加用パッケージを混合して潤滑油組成物を供給することによって調製する。

【0091】

(実施例21~30)

ギア潤滑剤組成物を、実施例1~10の生成物の各々29% (重量部)とThe Lubrizol Corporationから入手可能なAnglamol<sup>TM</sup> 2000として知られている市販のギアの添加用パッケージの10部を混合して、100重量部の潤滑油組成物を供給することによって調製する。

【0092】

(実施例31~40)

自動変速機流体組成物を、11.8重量部の実施例A~Jの生成物の各々を、1.5重量部のポリイソブテン (Mn = 1000) 置換無水コハク酸-ポリエチレンポリアミン反応生成物、0.15重量部のジブチル水素亜リン酸塩、0.25重量部のホウ素含有ポリイソブテン (Mn = 1000) 置換無水コハク酸-ポリエチレンポリアミン反応生成物、0.2重量部のホウ素含有C<sub>16</sub>エポキシド、0.63重量部のジ-(ノニルフェニル)アミン、0.5重量部のプロピレンオキシデルト (oxide lt) -ドデシルメルカプタン反応生成物、0.05重量部のエトキシシル化N-脂肪族プロパンジアミン、0.1重量部のエトキシシル化オレイルイミダゾリン、0.6重量部のスルホレン-デシルアルコール反応生成物、0.03重量部のトリルトリアゾール、0.2重量部のカルシウムオーバーベース (金属比率 = 1.2) アルキルベンゼンスルホン酸、0.025重量部の赤色素、および、0.04重量部のシリコーン消泡剤とミネラルオイルベースストック中で混合して100重量部の潤滑剤を調製することによって調製する。

【0093】

本発明がその好ましい実施形態に関して説明されたが、本発明の種々の改変が、本明細書を読めば当業者に明らかであることが理解されるべきである。従って、本明細書中に開記載された本発明が添付の特許請求の範囲内に収まるこのような改変を包含することを意図することが理解されるべきである。

10

20

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 N 20/04	(2006.01)	C 1 0 N 20:04
C 1 0 N 30/02	(2006.01)	C 1 0 N 30:02
C 1 0 N 30/04	(2006.01)	C 1 0 N 30:04
C 1 0 N 30/06	(2006.01)	C 1 0 N 30:06
C 1 0 N 30/08	(2006.01)	C 1 0 N 30:08
C 1 0 N 40/04	(2006.01)	C 1 0 N 40:04
C 1 0 N 40/25	(2006.01)	C 1 0 N 40:25

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 ガハガン, マイケル ピー.

イギリス国 ダービシャー デーイー1 3エフビー, ダービー, オター ストリート  
7 8

(72)発明者 シビック, マシュー アール.

アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 1 4 7, ブロードビュー ハイツ, マグノリア ウェイ 3  
4 0 5

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開平09-003131(JP,A)

特開平07-150183(JP,A)

米国特許第03484504(US,A)

鈴木仁蔵, 潤滑油添加剤I I I . 清浄分散剤, 潤滑, 日本, 日本潤滑学会, 1958年 8月  
1日, 第3巻, 第4号, 第211-214頁酒井功, 粘度指数向上剤および流動点降下剤, 潤滑, 日本, 社団法人日本潤滑学会, 1970年  
6月25日, 第15巻, 第6号, 第331-342頁石丸正美, 外1名, 清浄分散剤, 潤滑, 日本, 社団法人日本潤滑学会, 1970年 6月25日  
, 第15巻, 第6号, 第321-330頁長倉三郎, 外5名, 岩波理化学辞典第5版, 日本, 株式会社岩波書店, 1998年 4月24日  
, 第5版, 第1238頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10M 159/12

C10M 137/10

C10M 149/04

C10M 149/06

C10M 149/10

C10N 20/04

C10N 30/02

C10N 30/04

C10N 30/06

C10N 30/08

C10N 40/04

C10N 40/25-40/28