(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3747030号
(P3747030)
(45)発行日　平成18年2月22日(2006.2.22)　(24)登録日　平成17年12月2日(2005.12.2)

(51)Int.Cl.		F I
C10M 133/38	***(2006.01)***	C10M 133/38
C10M 149/12	***(2006.01)***	C10M 149/12
C07D 215/12	*(2006.01)*	C07D 215/12
C08G 61/12	*(2006.01)*	C08G 61/12
C09K 15/30	*(2006.01)*	C09K 15/30

請求項の数 21　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-519585(P2002-519585)
(86)(22)出願日	平成13年8月3日(2001.8.3)
(65)公表番号	特表2004-506779(P2004-506779A)
(43)公表日	平成16年3月4日(2004.3.4)
(86)国際出願番号	PCT/US2001/024534
(87)国際公開番号	WO2002/014457
(87)国際公開日	平成14年2月21日(2002.2.21)
審査請求日	平成15年2月12日(2003.2.12)
(31)優先権主張番号	09/640,321
(32)優先日	平成12年8月16日(2000.8.16)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　501230292
アール．ティー．ヴァンダービルト　カンパニー，インコーポレーテッド
アメリカ合衆国　コネチカット　０６８５６－５１５０，ノーウォーク，ウィンフィールド　ストリート　３０
(74)代理人　100059959
弁理士　中村　稔
(74)代理人　100067013
弁理士　大塚　文昭
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100065189
弁理士　宍戸　嘉一

最終頁に続く

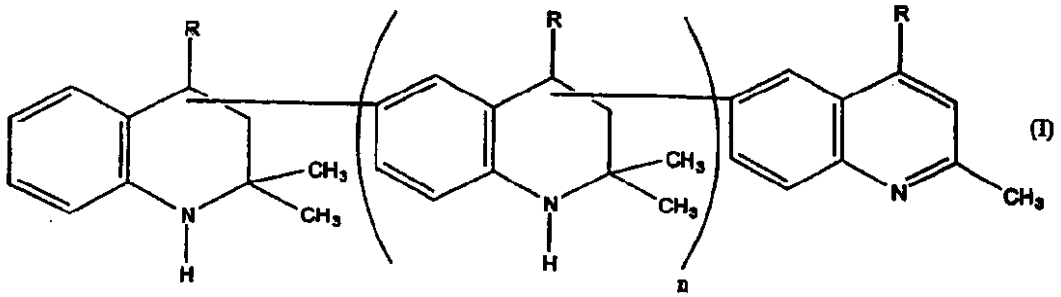
(54)【発明の名称】芳香族化１，２－ジヒドロ－２，２，４－トリメチルキノリンポリマーを含む潤滑組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

大部分の基油と、有効量の１種以上の式（I）の化合物を含む添加剤成分とを含むことを特徴とする潤滑組成物。

【化１】



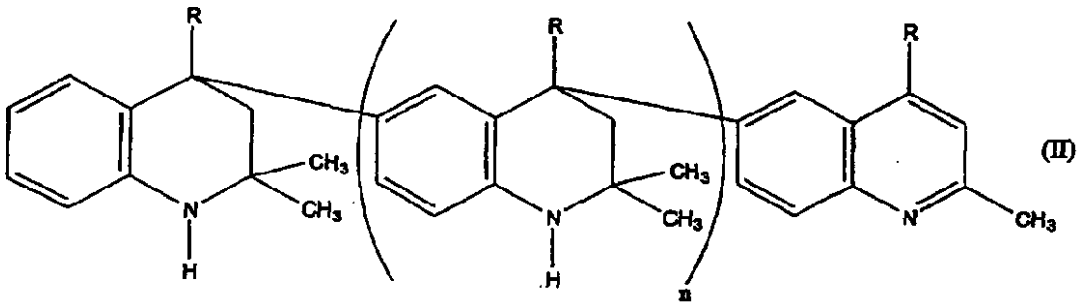
（式中、Rは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル及びそれらの混合物からなる群から選択された基を表し、nは０乃至８の値を有する。）

【請求項２】

前記Rが、メチル基であり、前記nが、０乃至６である請求項１記載の組成物。

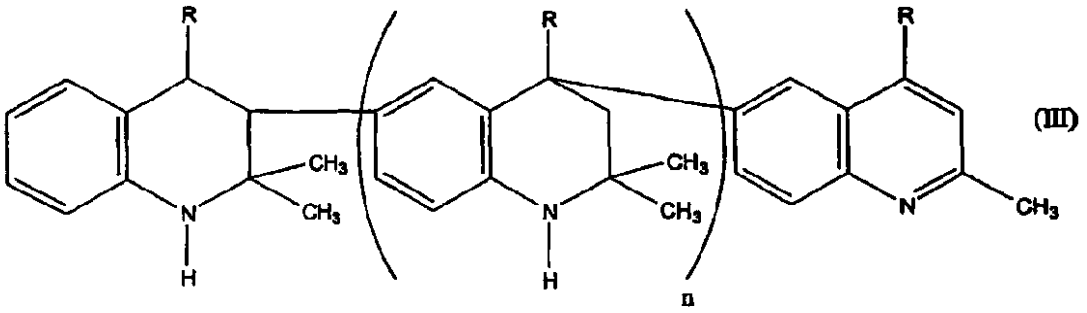
【請求項３】

前記nが、０乃至４である請求項２記載の組成物。
【請求項４】
前記添加剤成分が、潤滑組成物の総質量に対して約０．０１乃至１０質量％の濃度で存在する請求項１記載の組成物。
【請求項５】
前記添加剤成分の濃度が、約０．１乃至５質量％である請求項４記載の組成物。
【請求項６】
前記添加剤成分の濃度が、約１乃至３質量％である請求項５記載の組成物。
【請求項７】
前記基油が、前記潤滑粘度の基油である請求項１記載の組成物。
【請求項８】
大部分の基油と、有効量の１種以上の式（II）の化合物を含む添加剤成分とを含むことを特徴とする潤滑組成物。
【化２】



（式中、Rは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル及びそれらの混合物からなる群から選択された基を表し、nは０乃至８である。）
【請求項９】
前記Rが、メチル基であり、前記nが、０乃至６である請求項８記載の組成物。
【請求項１０】
前記nが、０乃至４である請求項９記載の組成物。
【請求項１１】
前記添加剤成分が、潤滑組成物の総質量に対して約０．０１乃至１０質量％の濃度で存在する請求項８記載の組成物。
【請求項１２】
前記添加剤成分の濃度が、約０．１乃至５質量％である請求項１１記載の組成物。
【請求項１３】
前記添加剤成分の濃度が、約１乃至３質量％である請求項１２記載の組成物。
【請求項１４】
前記基油が、前記潤滑粘度の基油である請求項８記載の組成物。
【請求項１５】
大部分の基油と、有効量の１種以上の式（III）の化合物を含む添加剤成分とを含むことを特徴とする潤滑組成物。

【化３】



（式中、Rは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル及びそれらの混合物からなる群から選択された基を表し、nは０乃至８である。）

【請求項１６】

前記Rが、メチル基であり、前記nが、０乃至６である請求項１５記載の組成物。

【請求項１７】

前記nが、０乃至４である請求項１６記載の組成物。

【請求項１８】

前記添加剤成分が、前記潤滑組成物の総質量に対して約０．０１乃至１０質量％の濃度で存在する請求項１５記載の組成物。

【請求項１９】

前記添加剤成分の濃度が、約０．１乃至５質量％である請求項１８記載の組成物。

【請求項２０】

前記添加剤成分の濃度が、約１乃至３質量％である請求項１９記載の組成物。

【請求項２１】

前記基油が、潤滑粘度の基油である請求項１５記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

発明の背景

本発明は、潤滑組成物、特に酸化防止剤を含む潤滑組成物に関する。

潤滑剤は性能の低下により生ずる酸化のために劣化しやすいことは公知である。酸化プロセスは潤滑性の損失及び潤滑すべき装置又は機械の不十分な保護の原因となる。潤滑剤及び潤滑剤の酸化に関する一般的な記載は、Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology第１５巻第４６３～５１５頁（１９９５年、第４版）に見いだしうる。潤滑剤の酸化は、通常基機構で進行する。酸化を抑制するためには、酸化防止剤として作用する種々の化合物を潤滑剤に添加する。酸化防止剤は、潤滑剤の酸化の原因となる基連鎖の反応を遮断することにより機能を果たす。

ある種の酸化防止剤の例は、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン（TMDQとして知られている）の非芳香族化ポリマーである。2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合及び非芳香族末端単位を有するTMDQポリマーの酸化防止剤としての使用は、本明細書に参考として導入されているRoachらによる米国特許第2,908,646号に開示されている。

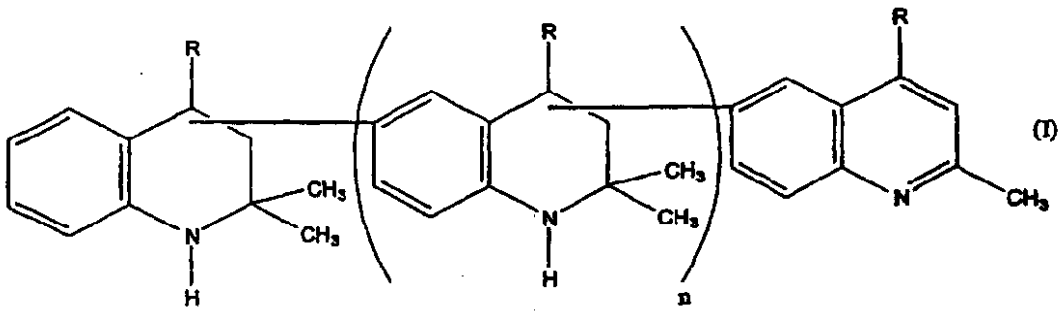
非芳香族化TMDQポリマーのような酸化防止剤が入手できるにもかかわらず、潤滑組成物に改良された性能を提供する新規酸化防止剤が継続して必要とされる。したがって、一層高性能の潤滑組成物を提供することが本発明の目的である。

【０００２】

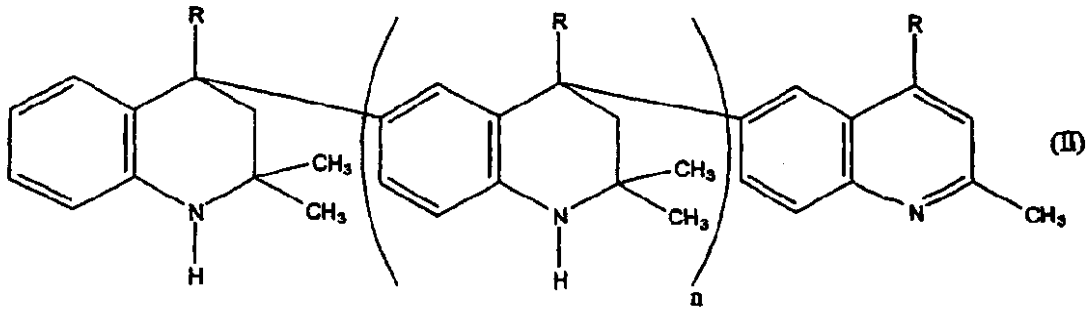
発明の要約

芳香族化末端単位を含むTMDQポリマー及びそれらの同族体が、非芳香族化TMDQポリマーと比較して改良された酸化防止性を示すことが見いだされた。本発明によれば、大部分の基油と、有効量の１種以上の式（I）の化合物を含む添加剤成分とを含む潤滑組成物が提供される。

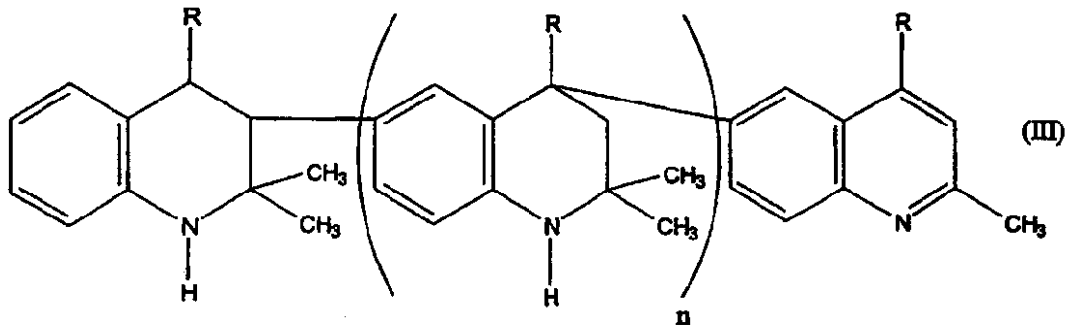
【０００３】
【化４】



【０００４】
式（I）の化合物を含む添加剤成分は、組成物の０．０１乃至１０質量％存在する。好ましくは、添加剤成分は０．１乃至５質量％存在し、１乃至３質量％が更に好ましい。式（I）の化合物は、０乃至８の“ｎ”値を有する。好ましくは、“ｎ”は０乃至６の値を有し、０乃至４の値が更に好ましい。基油は好ましくは潤滑粘度の基油である。
好ましい一実施態様においては、本発明の潤滑組成物は、有効量の１種以上の式（II）の化合物を含む添加剤成分を含む。
【０００５】
【化５】



【０００６】
好ましい別の実施態様においては、本発明の潤滑組成物は、有効量の１種以上の式（III）の化合物を含む添加剤成分を含む。
【０００７】
【化６】



【０００８】
本発明の潤滑組成物はまた、１種以上の追加の酸化防止剤及びその他の従来の添加剤を含

みうる。したがって、以下に更に詳細に説明するように、改良された性能を有する潤滑組成物が提供される。

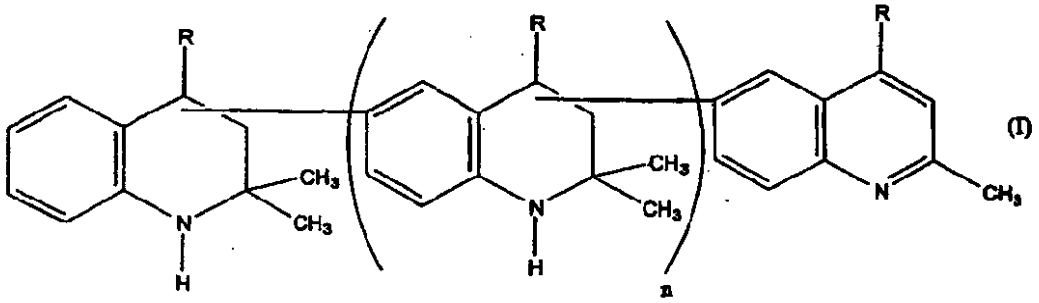
【０００９】

発明の詳細な説明

本発明は、１種以上の式（I）の化合物を含む添加剤成分を含む潤滑組成物を提供する。

【００１０】

【化７】



【００１１】

式中、Rは以下の基、メチル、エチル、n-プロピル又はi-プロピル、又はそれらの組合せの一であり、“ｎ”は０乃至８の範囲内の値を有する。好ましくは、“ｎ”は０乃至６であり、０乃至４が更に好ましい。

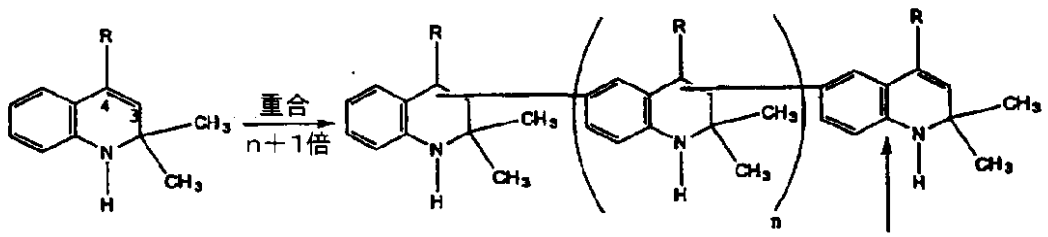
式（I）の化合物を含む添加剤成分は、酸化を抑制するのに有効な量を潤滑粘度の所望の基油に添加する。添加剤成分の有効量は、例えば、潤滑組成物の約０．０１乃至約１０質量％であり、約０．１乃至約５．０質量％が好ましい。約１乃至約３質量％が更に好ましい。

本発明によれば、本発明の組成物は多量の基油を含む潤滑油及び潤滑グリースを含む。基油は、例えば、石油を基剤とする炭化水素油又は合成油、又はそれらの混合物でもよい。当業者に公知である潤滑粘度の基油はいずれも本発明に従って使用しうる。代表的な石油を基剤とする油は、例えば、ナフテン系、芳香族、及びパラフィン系鉱油である。代表的な合成油は、例えば、アルキレンポリマー、カルボン酸エステル、ポリグリコールエーテル、ポリ-α-オレフィン、Pennzane（即ち、ポリアルキル化シクロペンタン）及びシラ炭化水素から合成された油である。ジエステル合成油を基剤とする潤滑組成物が特に好ましい。

非芳香族化ジヒドロキノリン（即ち、TMDQ）ポリマーは当業者に公知であり、反応スキーム１に記載されているように、TMDQ又はその類似物の重合により得られうる。

【００１２】

【化８】



反応スキーム　１

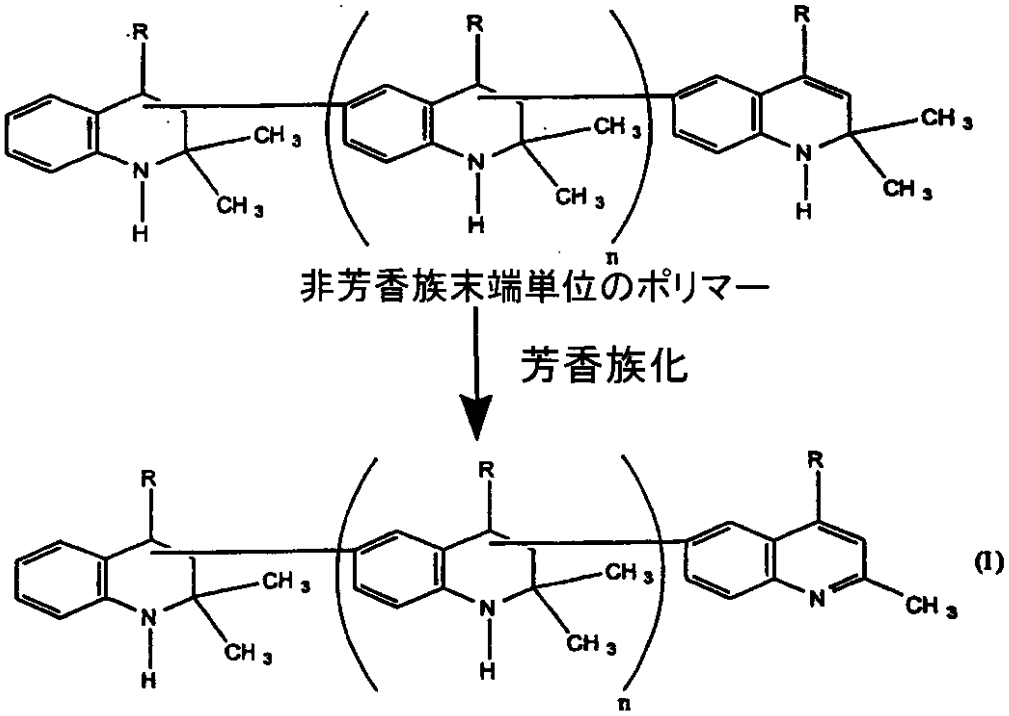
【００１３】

いずれかの理論に結びつけるつもりはないが、重合反応は3-位又は4-位の炭素のいずれかにより進行しうる。4-位の中間体は4-位のアルキルR-基により安定化されている。しかしながら、TMDQ及びその同族体の重合は3-位の中間体により形成されたポリマー及び3-位及び4-位の炭素から形成された混合物ポリマーも生成しうる。

式（I）の化合物は、反応スキーム２に示されるように、TMDQポリマー及びその同族体ポリマーの末端構造単位の芳香族化により得られる。

【００１４】

【化９】



反応スキーム ２

【００１５】

芳香族化ポリマーを得るためには、非芳香族化TMDQ又は同族体ポリマーを、例えばアニリンナトリウムのような強塩基で処理して対応する芳香族化ポリマー及びメタンを生成してもよい。あるいは、芳香族化は、非芳香族化TMDQポリマーを当量の塩化水素酸で処理することにより酸性条件下で実施してもよい。

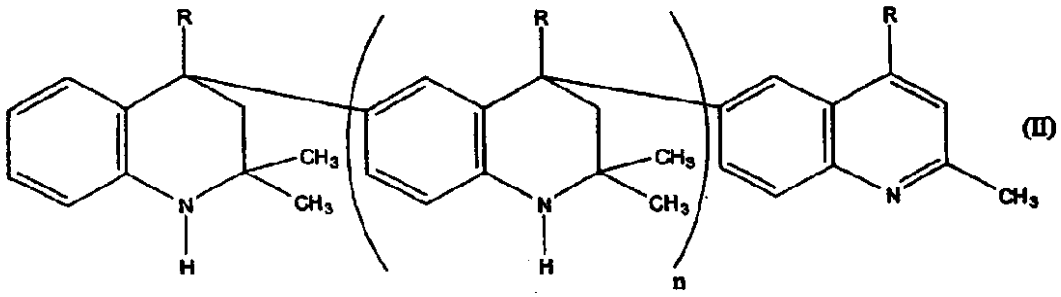
反応スキーム２から明らかなように、式（I）の化合物の化学構造は出発TMDQポリマーの化学構造に依存するであろう。したがって、式（I）の化合物が4-位の中間体、3-位の中間体から誘導されたポリマー、3-位及び4-位から誘導された構造単位がランダムに交互であるポリマー、並びに構造単位の数が異なる対応するポリマーの混合物を含みうることも当業者には明らかであろう。

残存する量のTMDQ又は同族体モノマー、対応する芳香族化モノマー及び非芳香族化ポリマーもまた、式（I）の芳香族化ポリマーに誘導される反応混合物中に存在するために存在しうる。しかしながら、１％未満、好ましくは０．１％未満のTMDQモノマーが存在すべきである。

本発明の好ましい実施態様においては、大部分が鉱油又は合成油であり、１種以上の式（II）の化合物を含む添加剤成分を含む潤滑組成物が提供される。

【００１６】

【化１０】



(II)

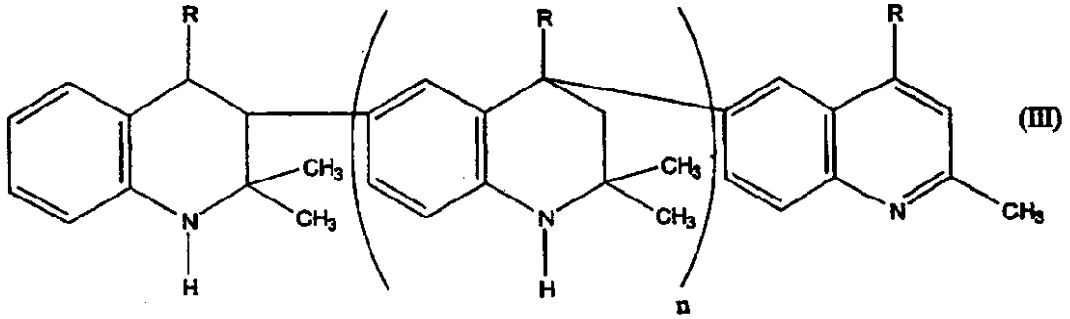
【００１７】

式中、Rは以下の基、メチル、エチル、n-プロピル又はi-プロピル、又はそれらの混合物の一であり、“ｎ”は０乃至８の範囲内で、好ましくは、０乃至６である。更に好ましくは、本発明のこの実施態様の添加剤成分は、構造単位の数が２乃至６（即ち、ｎ＝０～４）の１種以上の式（II）の化合物を含む。式（II）の化合物を含む添加剤成分は、酸化を抑制するのに有効な量が基油に添加される。添加剤成分の有効量は、例えば潤滑組成物の約０．０１乃至約１０質量％であり、約０．１乃至約５．０質量％が好ましく、約１乃至約３質量％が更に好ましい。

本発明の別の好ましい実施態様においては、大部分が鉱油又は合成油であり、１種以上の式（III）の化合物を含む添加剤成分を含む潤滑組成物が提供される。

【００１８】

【化１１】



(III)

【００１９】

式中、Rは以下の基、メチル、エチル、n-プロピル又はi-プロピル、又はそれらの組合せの一であり、“ｎ”は０乃至８の値である。特に好ましい基は、メチルである。好ましくは、式（III）の化合物は０乃至６の“ｎ”値を有し、０乃至４の“ｎ”値が更に好ましい。組成物はまた単一の式（III）の芳香族化TMDQポリマー、又はそれらの混合物を含みうる。式（III）の化合物を含む添加剤成分は、酸化を抑制するのに有効な量が基油に添加される。添加剤成分の有効量は、例えば潤滑組成物の約０．０１乃至約１０質量％であり、約０．１乃至約５．０質量％が好ましく、約１乃至約３質量％が更に好ましい。

本発明に従って添加剤成分として使用される芳香族化TMDQポリマーは当業者に公知であり、市販されている。そのような市販の芳香族化TMDQポリマー樹脂の一は、AGERITE(登録商標)MAという商標名（芳香族化TMDQポリマーの混合物を含む）で市販されており、B．F．Goodrichにより製造されている。

酸化に対して保護する上に、芳香族化TMDQポリマーは腐食防止剤としても有用である。したがって、本発明によれば、芳香族化ポリマーの使用により潤滑油における酸化保護及び腐食防止の両方が達成されうる。

【００２０】

本発明の潤滑組成物はまた、例えば乳化剤及び増粘剤のようなその他の成分も含みうる。グリースは、十分な量の、例えば脂肪酸の塩及び錯体、ポリ尿素化合物、粘土及び四級アンモニウムベントナイトのような増粘剤を添加することにより調製しうる。潤滑組成物は

また１種以上の以下の添加剤も含みうる。
１．ホウ酸塩化及び／又は非ホウ酸塩化分散剤
２．追加の酸化防止化合物
３．シール膨潤組成物
４．摩擦調節剤
５．圧力／抗摩耗剤
６．粘度調節剤
７．流動点降下剤
８．洗浄剤
９．燐酸
１０．消泡剤

【００２１】

１．無灰分散剤　非ホウ酸塩化無灰分散剤は、油なしの基準で１０質量％まで最終流体組成物に含みうる。以下に示す多くの種類の無灰分散剤が当業者には公知である。ホウ酸塩化無灰分散剤も含まれうる。

（A）“カルボキシル分散剤”は、含窒素化合物（例えば、アミン）、有機ヒドロキシ化合物（例えば、一価及び多価アルコールを含む脂肪族化合物、又はフェノール及びナフトールを含む芳香族化合物）、及び／又は塩基性無機物質と反応させた約３４個以上、好ましくは約５４個以上の炭素原子を含むカルボキシルアシル化剤（酸、酸無水物、エステル等）の反応生成物である。これらの反応生成物には、カルボキシルアシル化剤のイミド、アミド、及びエステル反応生成物が含まれる。これらの物質の例には、スクシンイミド分散剤及びカルボキシルエステル分散剤が含まれる。カルボキシルアシル化剤には、アルキル基がポリブチル部分であるアルキルスクシン酸及び酸無水物、脂肪酸、イソ脂肪族酸（例えば、8-メチルオクタデカン酸）、二量体酸、付加反応ジカルボン酸、不飽和脂肪酸と不飽和カルボキシル試薬との付加反応（４＋２及び２＋２）生成物、三量体酸、付加反応トリカルボン酸（例えば、Empol(登録商標)1040、Hystrene(登録商標)5460及びUnidyme(登録商標)60）、及びヒドロカルビル置換カルボキシルアシル化剤（オレフィン及び／又はポリアルケンからの）が含まれる。好ましい一実施態様においては、カルボキシルアシル化剤は脂肪酸である。脂肪酸は、一般的には約８乃至約３０個、又は約１２乃至約２４個の炭素原子を含む。カルボキシルアシル化剤は、本明細書に参考として導入されている米国特許第2,444,328号、同第3,219,666号及び同第4,234,435号に教示されている。アミンはモノアミンでもポリアミンでもよい。モノアミンは、一般的には１乃至約２４個の炭素原子、好ましくは１乃至約１２個の炭素原子を含む１以上のヒドロカルビル基を有する。モノアミンの例には、脂肪族（C_8～C_{30}）アミン、第一エーテルアミン（SURFAM(登録商標)アミン）、第三脂肪族第一アミン（“Primene”）、ヒドロキシルアミン（第一、第二又は第三アルカノールアミン）、エーテルN-(ヒドロキシヒドロカルビル)アミン、及びヒドロキシヒドロカルビルアミン（“Ethomeens”及び“Propomeens”）が含まれる。ポリアミンには、アルコキシ化ジアミン（“Ethoduomeens”）、脂肪族ジアミン（“Duomeens”）、アルキレンポリアミン（エチレンポリアミン）、含ヒドロキシポリアミン、ポリオキシアルキレンポリアミン（例えば、JEFFAMINES）、縮合ポリアミン（１種以上のヒドロキシ化合物と１種以上の第一又は第二アミノ基を含む１種以上のポリアミン反応体との縮合反応）、及び複素環式ポリアミンが含まれる。有用なアミンには、本明細書に参考として導入されている米国特許第4,234,435号及び第5,230,714号に開示されているものが含まれる。これらの“カルボキシル分散剤”の例は、分散剤の開示に関して本明細書に参考として導入されている英国特許第1,306,529号及び米国特許第3,219,666号、同第3,316,177号、同第3,340,281号、同第3,351,552号、同第3,381,022号、同第3,433,744号、同第3,444,170号、同第3,467,668号、同第3,501,405号、同第3,542,680号、同第3,576,743号、同第3,632,511号、同第4,234,435号、及び第Re26,433号に記載されている。

【００２２】

（B）“アミン分散剤”は、比較的高分子量の脂肪族又は脂環式ハロゲン化物及びアミン

の反応生成物であり、好ましくはポリアルキレンポリアミンである。それらの例は、例えば分散剤の開示に関して本明細書に参考として導入されている米国特許第3,275,554号、同第3,438,757号、同第3,454,555号及び同第3,565,804号に記載されている。
（C）“マンニッヒ分散剤”は、アルキル基が約３０個以上の炭素原子を含むアルキルフェノールとアルデヒド（特にホルムアルデヒド）及びアミン（特にポリアルキレンポリアミン）との反応生成物である。物質は、分散剤の開示に関して本明細書に参考として導入されている米国特許第3,036,003号、同第3,236,770号、同第3,414,347号、同第3,448,047号、同第3,346,172号、同第3,539,633号、同第3,586,629号、同第3,591,598号、同第3,634,515号、同第3,725,480号及び同第3,726,882号に記載されている。
（D）後処理分散剤は、カルボキシル、アミン又はマンニッヒ分散剤を尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換スクシン酸無水物、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物、燐化合物等と反応させることにより得られる。米国特許第3,200,107号、同第3,282,955号、同第3,367,943号、同第3,513,093号、同第3,639,242号、同第3,649,659号、同第3,442,808号、同第3,455,832号、同第3,579,450号、同第3,600,372号、同第3,702,757号及び同第3,708,422号が分散剤の開示に関して本明細書に参考として導入されている。
【００２３】
（E）高分子分散剤は、デシルメタクリレート、ビニルデシルエーテル及び高分子量のオレフィンのような油溶化モノマーと、例えばアミノアルキルアクリレート又はアクリルアミド及びポリ-(オキシエチレン)-置換アクリレートのような極性置換基を含むモノマーとの共重合体である。高分子分散剤は、分散剤及び無灰分散剤の開示に関して本明細書に参考として導入されている米国特許第3,329,658号、同第3,449,250号、同第3,519,656号、同第3,666,730号、同第3,687,849号及び同第3,702,300号に開示されている。
ホウ酸塩化分散剤は、ホウ酸塩化分散剤の開示に関して本明細書に参考として導入されている米国特許第3,087,936号及び同第3,254,025号に記載されている。
本明細書に参考として導入されている米国特許第5,198,133号及び同第4,857,214号に開示されているものも可能な分散剤として含まれる。これらの特許の分散剤は、アルケニルスクシンイミド又はスクシンイミド無灰分散剤と燐エステル又は無機含燐酸又は酸無水物及びホウ素化合物との反応生成物である。
【００２４】
２．追加の酸化防止剤　所望であれば、本発明の組成物には芳香族化TMQポリマーに加えて、別の酸化防止剤も使用しうる。典型的な酸化防止剤には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、第二芳香族アミン酸化防止剤、硫化フェノール系酸化防止剤、油溶性銅化合物、含燐酸化防止剤、有機スルフィド、ジスルフィド及びポリスルフィド等が含まれる。
代表的な立体障害のあるフェノール系酸化防止剤には、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2,6-ジイソプロピルフェノール、2-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4-(N,N-ジメチルアミノメチル)-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、2-メチル-6-スチリルフェノール、2,6-ジスチリル-4-ノニルフェノール、及びそれらの類似物及び同族体のようなオルトアルキル化フェノール化合物が含まれる。２種以上のそのような単核フェノール化合物の混合物も適する。
【００２５】
本発明の組成物に使用するその他の好ましいフェノール系酸化防止剤はメチレン架橋アルキルフェノールであり、これらは単独又は相互に組み合わせて、又は立体障害のある非架橋フェノール化合物と組み合わせて使用される。代表的なメチレン架橋化合物には、4,4′-メチレンビス(6-tert-ブチル-o-クレゾール)、4,4′-メチレンビス(2-tert-アミル-o-クレゾール)、2,2′-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4′-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、及び同様な化合物が含まれる。本明細書に参考として導入されている米国特許第3,211,652号に記載されているようなメチレン架橋アル

キルフェノールの混合物が特に好ましい。
アミン酸化防止剤、特に油溶性芳香族第二アミンもまた本発明の組成物に使用しうる。芳香族第二モノアミンが好ましいけれども、芳香族第二ポリアミンも適する。代表的な芳香族第二モノアミンには、ジフェニルアミン、各々が約１６個以下の炭素原子を有する１又は２個のアルキル置換基を含むアルキルジフェニルアミン、フェニル-β-ナフチルアミン、フェニル-t-ナフチルアミン、各々が約１６個以下の炭素原子を有する１又は２個のアルキル又はアラルキル基を含むアルキル-又はアラルキル置換フェニル-β-ナフチルアミン、各々が約１６個以下の炭素原子を有する１又は２個のアルキル又はアラルキル基を含むアルキル-又はアラルキル置換フェニル-p-ナフチルアミン、及び同様な化合物が含まれる。

【００２６】
好ましい種類の芳香族アミン酸化防止剤は、以下の一般式のアルキル化ジフェニルアミンである。
R_1-C_6H_4-NH-C_6H_4-R_2
式中、R_1は８乃至１２個の炭素原子（更に好ましくは８又は９個の炭素原子）を有するアルキル基（好ましくは分枝鎖状アルキル基）であり、R_2は水素原子又は８乃至１２個の炭素原子（更に好ましくは８又は９個の炭素原子）を有するアルキル基（好ましくは分枝鎖状アルキル基）である。最も好ましくは、R_1及びR_2は同一である。そのような好ましい化合物は、主としてノニル基が分枝鎖状である4,4′-ジノニルジフェニルアミン（即ち、ビス(4-ノニルフェニル)（アミン））であるとされている物質であり、Naugalube(登録商標)438Lとして市販されている。
本発明の組成物に好ましい別の有用な種類の酸化防止剤は、１種以上の液体、特に硫化フェノール化合物である。それは、例えば、液体生成物が得られるように、一塩化硫黄とフェノールの液体混合物（混合物の５０質量％以上が１種以上の反応性ヒンダードフェノールからなる）とを、反応性ヒンダードフェノール１モル当たり約０．３乃至約０．７ｇ原子の一塩化硫黄の供給比で反応させることにより得られる。そのような液体生成物を製造するのに有用な典型的なフェノール混合物には、約７５質量％の2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、約１０質量％の2-tert-ブチルフェノール、約１３質量％の2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール、及び約２質量％の2,4-ジ-tert-ブチルフェノールを含む混合物が含まれる。反応は発熱的であるため、好ましくは約１５乃至約７０℃、最も好ましくは約４０乃至約６０℃に保持される。

【００２７】
異なる酸化防止剤の混合物も使用しうる。適する混合物の一は、本明細書に参考として導入されている米国特許第5,328,619号に記載されているような、(i)３種以上の２５℃で液体状態である立体障害のあるtert-ブチル化一塩基性フェノールの油溶性混合物、(ii)３種以上の立体障害のあるtert-ブチル化メチレン架橋ポリフェノールの油溶性混合物、及び(iii)１種以上のアルキル基が８乃至１２個の炭素原子を有する分枝鎖状アルキル基であるビス(4-アルキルフェニル)アミン、の組合せで、(i)、(ii)及び(iii)の質量比が成分(iii)の単位質量部に対して３．５乃至５．０部の成分(i)及び０．９乃至１．２部の成分(ii)である混合物である。
その他の有用な好ましい酸化防止剤は、本明細書に参考として導入されている米国特許第4,031,023号の開示に含まれているものである。
３．シール膨潤組成物　シールを柔軟に保持するように設計されている組成物もまた当業者には公知である。好ましいシール膨潤組成物はイソデシルスルホランである。シール膨潤剤は、好ましくは組成物に約０．１乃至３質量％混合される。置換3-アルコキシスルホランは、本明細書に参考として導入されている米国特許第4,029,587号に開示されている。

【００２８】
４．摩擦調節剤　摩擦調節剤もまた当業者には公知である。摩擦調節剤の有用な一覧表は、本明細書に参考として導入されている米国特許第4,792,410号に示されている。米国特

許第5,110,488号には、脂肪酸の金属塩、特に亜鉛塩が開示されており、その特許は本明細書に参考として導入されている。有用な摩擦調節剤には、脂肪族ホスファイト、脂肪酸アミド、脂肪族エポキシド、ホウ酸塩化脂肪族エポキシド、脂肪族アミン、グリセロールエステル、ホウ酸塩化グリセロールエステル、アルコキシ化脂肪族アミン、ホウ酸塩化アルコキシ化脂肪族アミン、脂肪酸の金属塩、硫化オレフィン、脂肪族イミダゾリン、モリブデンジチオカルバメート（例えば、本明細書に参考として導入されている米国特許第4,259,254号）、モリブデン酸エステル（例えば、ともに本明細書に参考として導入されている米国特許第5,137,647号及び同第4,889,647号）、硫黄ドナーを有するモリブデン酸アミン（例えば、本明細書に参考として導入されている米国特許第4,164,473号）、及びそれらの混合物が含まれる。

好ましい摩擦調節剤は、ホウ素含量に関してすでに記載したようなホウ酸塩化脂肪族エポキシドである。摩擦調節剤は、好ましくは組成物中に０．１乃至１０質量％含まれ、単一の調節剤でも２種以上の混合物でもよい。

【００２９】

摩擦調節剤には脂肪酸の金属塩も含まれる。好ましいカチオンは亜鉛、マグネシウム、カルシウム、及びナトリウムであり、その他のいずれかのアルカリ、アルカリ土類金属も使用しうる。塩は、アミンの当量に対して過剰のカチオンを含む過剰塩基性でもよい。その後過剰のカチオンを二酸化炭素で処理して炭酸塩とする。金属塩は、適する塩を酸と反応させて塩を形成し、二酸化炭素の反応混合物への適切な添加により、塩の形成に必要とされるカチオン以上のカチオンの炭酸塩を形成することにより調製する。好ましい摩擦調節剤はオレイン酸亜鉛である。

５．抗摩耗／極限圧力剤　ジアルキルジチオホスフェートスクシネートは、抗摩擦保護を提供するために添加しうる。好ましくは、ホスホロジチオ酸又はジチオカルバミド酸の亜鉛塩として亜鉛塩が添加される。使用するのに好ましい化合物には、ジオクチルジチオリン酸亜鉛及びジベンジルジチオリン酸亜鉛及びアミルジチオカルバミド酸亜鉛がある。ジブチル水素ホスフィット（DBPH）及びトリフェニルモノチオホスフェート、及びジブチルアミン－二硫化炭素－及びアクリル酸のメチルエステルを反応させることにより形成されるチオカルバメートエステルが抗摩耗／極限圧力性能を提供するために、亜鉛塩として潤滑組成物中に同一質量％の範囲で含まれる。チオカルバメートは米国特許第4,758,362号に記載されており、含燐金属塩は米国特許第4,466,894号に記載されている。両特許は本明細書に参考として導入されている。アンチモン又は鉛塩も極限圧力のために使用しうる。好ましい塩は、ジアミルジチオカルバミド酸アンチモンのようなジチオカルバミド酸の塩である。

６．粘度調節剤　粘度調節剤（VM）及び分散剤粘度調節剤（DVM）は公知である。VM及びDVMの例は、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、スチレン－マレイン酸エステルコポリマー、及びホモポリマー、コポリマー及びグラフトコポリマーを含む同様な高分子物質である。市販のVM、DVMの例及びそれらの化学的な種類を以下に示す。DVMは、それらの商品のあとの（D）により示す。市販されている代表的な粘度調節剤を以下の表１に示す。

【００３０】

【表１】

表１

粘度調節剤	商標名及び入手先	
1.ポリイソブチレン	Indopol(登録商標)	Amoco
	Parapol(登録商標)	Exxon(Paramins)
	Polybutene(登録商標)	Chevron
	Hyvis(登録商標)	British Petroleum
2.オレフィンコポリマー	Lubrizol(登録商標) 7060,7065,7067	Lubrizol
	Paratone(登録商標) 8900,8940, 8452,8512	Exxon
	ECA-6911	Exxon(Paramins)
	TLA 347,555(D),6723(D)	Texaco
	Trilene(登録商標) CP-40,CP-60	Uniroyal
3.水素化スチレンジエンコポリマー	Shellvis(登録商標) 50,40	Shell
	LZ(登録商標) 7341,7351,7441	Lubrizol
4.スチレン,マレエートコポリマー	LZ(登録商標) 3702(D),3715,3703(D)	Lubrizol
5.ポリメタクリレート(PMA)	Acryloid(登録商標) 702,954(D), 985(D),1019,1265(D)	Rohm GmbH
	TLA 388,407,5010(D),5012(D)	Texaco
	Viscoplex(登録商標) 4-950(D), 6-500(D),1515	Rohm GmbH
6.オレフィン-グラフトPMAポリマー	Viscoplex(登録商標) 2-500,2-600	Rohm GmbH
7.水素化ポリイソプレン星型ポリマー	Shellvis(登録商標) 200,260	Shell

【００３１】
粘度調節剤の概要は、本明細書に参考として導入されている米国特許第5,157,088号、同第5,256,752号及び第5,395,539号に見いだしうる。VM及び／又はDVMは、好ましくは十分に配合された組成物に１０質量％まで混合される。
７．流動点降下剤（PPD） これらの成分は、潤滑油の低温特性を改良するのに特に有用である。好ましい流動点降下剤はアルキルナフタレンである。流動点降下剤は、本明細書に参考として導入されている米国特許第4,880,553号及び同第4,753,745号に開示されている。PPDは通常、低温及び低剪断速度で測定される粘度を低下させるのに潤滑組成物に適用される。流動点降下剤は、好ましくは０．１乃至５質量％使用される。潤滑流体の低温低剪断速度レオロジーを得るのに使用した試験の例は、ASTM D97(流動点)、ASTM D2983(B

rookfield粘度)、D4684(Mini-rotary Viscometer)及びD5133(Scanning Brookfield)に含まれる。
市販の流動点降下剤の例及びそれらの化学的な種類を表２に示す。
【００３２】
【表２】
表２

流動点降下剤	商標名	入手先
ポリメタクリレート	Acryloid 154-70,3004,3007	Rohm & Hass
	LZ(登録商標) 7749B,7742,7748	Lubrizol
	TC 5301,10314	Texaco
	Viscoplex(登録商標) 1-31, 1-330,5-557	Rohm GmbH
酢酸ビニル／フマレート又はマレエートコポリマー	ECA 11039,9153	Exxon(paramins)
スチレン,マレエートコポリマー	LZ(登録商標) 662	Lubrizol

【００３３】
８．洗浄剤　潤滑組成物は多くの場合、好ましくは洗浄剤も含む。本発明において使用される洗浄剤は、好ましくは有機酸の金属塩である。洗浄剤の有機酸部分は、好ましくはスルホネート、カルボキシレート、フェノラート又はサリチレートである。洗浄剤の金属部分は、好ましくはアルカリ又はアルカリ土類金属である。好ましい金属は、ナトリウム、カルシウム、カリウム及びマグネシウムである。好ましくは、洗浄剤は、中性金属塩を形成するのに必要な金属より化学量論的に過剰な金属が存在することを意味する過剰塩基性である。
好ましい過剰塩基性有機塩は、実質的に親油性のスルホネート塩であり、有機物質から形成される。有機スルホネートは潤滑剤及び洗浄剤の業界では公知の物質である。スルホネート化合物は、好ましくは平均して約１０乃至約４０個の炭素原子、更に好ましくは約１２乃至約３６個の炭素原子、最も好ましくは約１４乃至約３２個の炭素原子を含む。同様にして、カルボキシレート、フェノラート、オキシレート（oxylate）及びカルボキシレートは、好ましくは実質的に親油性である。
本発明は炭素原子の構造が芳香族でもパラフィンでもよいが、アルキル化芳香族を用いるのが好ましい。ナフタレンを基部とする物質は使用しうるが、選択する芳香族はベンゼン部分である。
【００３４】
したがって、特に好ましい一成分は、過剰塩基性(overbased)モノスルホン化アルキル化ベンゼンであり、好ましくはモノアルキル化ベンゼンである。好ましくは、アルキルベンゼンフラクションは底部源から得られ、モノ-又はジアルキル化されている。本発明においては、総合的な性質において、モノアルキル化芳香族の方がジアルキル化芳香族より優れている。
本発明においてモノアルキル化塩（ベンゼンスルホネート）を得るにはモノアルキル化芳

香族（ベンゼン）の混合物を使用するのが好ましい。組成物の実質的な部分がアルキル基源としてプロピレンのポリマーを含む混合物は、塩の溶解性を助ける。単官能性（例えば、モノスルホン化）物質の使用は分子の架橋を回避し、潤滑剤からの塩の沈殿を少なくする。塩は過剰塩基性であるのが好ましい。過剰塩基性にすることにより得られる過剰の金属は、潤滑剤中で形成されうる酸を中和する効果を有する。第二の利点は、過剰塩基性塩は摩擦の動的係数を増大させるということである。好ましくは、過剰の金属は、酸を中和するのに必要な量以上、約３０：１以下、好ましくは５：１乃至１８：１の当量の割合で存在するであろう。

【００３５】

組成物に使用する過剰塩基性塩の量は、好ましくは油なし基準で約０．１乃至約１０質量％である。過剰塩基性塩は、通常、油を含まないでTBN範囲が１０乃至６００である約５０％の油中で製造される。ホウ酸塩化及び非ホウ酸塩化過塩基性洗浄剤は、この点に関係がある開示に関して本明細書に参考として導入されている米国特許第5,403,501号及び第4,792,410号に開示されている。

９．燐酸　潤滑組成物はまた、好ましくは１種以上の燐酸、燐酸塩、燐酸エステル又は含硫黄類似物を含むそれらの誘導体を、好ましくは０．００２乃至１．０質量％含みうる。燐酸、塩、エステル又はそれらの誘導体には、燐酸エステル又はそれらの塩、ホスフィット、含燐アミド、含燐カルボン酸又はエステル、含燐エーテル及びそれらの混合物から選択された化合物が含まれる。

一実施態様においては、燐酸、エステル又は誘導体は、燐酸、燐酸エステル、燐酸塩、又はそれらの誘導体である。燐酸には、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、及びジチオリン酸並びにモノチオリン酸を含むチオリン酸、チオホスフィン酸及びチオホスホン酸を含む。

【００３６】

ある種の化合物は、0,0-ジアルキルホスホロジチオエート及びマレイン酸エステル又はフマル酸エステルの付加物である。その化合物は、例えば0,0-ジ(2-エチルヘキシル) S-(1,2-ジカルボブトキシエチル)ホスホロジチオエートとして、米国特許第3,359,203号に記載されているような公知の方法により調製しうる。

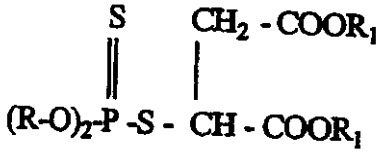
本発明に有用な別の種類の化合物は、カルボン酸エステルのジチオリン酸エステルである。例えば3-[[ビス(1-メチルエトキシ)ホスフィノチオニル]チオ]プロピオン酸エチルエステルのような２乃至８個の炭素原子を有するアルキルエステルが好ましい。

本発明に使用する第三の種類の無灰ジチオホスフェートには以下のものが含まれる。

(i)以下の式を有する化合物。

【００３７】

【化１２】



（式中、R及びR_1は、独立して３乃至８個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。（R. T. Vanderbilt Co., Inc.からVANLUBE 7611Mとして市販されている））

【００３８】

(ii)Ciba Geigy Corp.からIRGALUBE(登録商標)63として市販されているもののようなカルボン酸のジチオリン酸エステル。

(iii) Ciba Geigy Corp.からIRGALUBE(登録商標)TPPTとして市販されているもののようなトリフェニルホスホロチオネート。

(iv)アルキル基が４乃至８個の炭素原子を含むメチレンビス(ジアルキルジチオカルバメート)。例えば、メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)は、R. T. Vanderbilt Co., Inc.からVANLUBE(登録商標)RTMとして市販されている。

亜鉛塩が、好ましくは潤滑組成物に、フェニル基が２個までのアルキル基で置換されうるトリフェニルホスホロチオネートの０．１乃至５倍量添加される。この群の例は、とりわけIRGALUBE(登録商標)TPPT（Ciba-Geigy Corp.製）として市販されているトリフェニルホスホロチオネートである。
好ましい燐化合物群は、本明細書に参考として導入されている米国特許第5,354,484号に記載されているようなジアルキルリン酸モノアルキル第一アミン塩である。８５％のリン酸が十分に配合されたATFパッケージに添加される好ましい化合物であり、好ましくはATFの質量に対して約０．０１乃至０．３質量％含まれる。

【００３９】

相乗作用のあるアルキルホスフェートのアミン塩は、例えば、本明細書に参考として導入されている米国特許第4,130,494号に開示されている方法のような公知の方法により調製される。適するリン酸のモノ-又はジエステル又はそれらの混合物をアミンで中和する。モノエステルを使用する場合には、２モルのアミンが必要であるが、ジエステルの場合には１モルのアミンを必要とするであろう。いずれにしても、必要とされるアミンの量は、酸の総数が実質的に塩基の総数と等しい反応の中和点を追跡することにより制御しうる。あるいは、アンモニア又はエチレンジアミンのような中和剤を反応混合物に添加しうる。好ましいリン酸エステルは、とりわけ2-エチルヘキシル、n-オクチル、及びヘキシルモノ-又はジエステルのような脂肪族エステルである。アミンは第一又は第二アミンから選択される。１０乃至２４個の炭素原子を有するtert-アルキルアミンが特に好ましい。これらのアミンは、例えばRohm and Hass Co.により製造されたPrimene(登録商標)81Rとして市販されている。

【００４０】

相乗作用のあるスルホン酸塩は当業者には公知であり、市販されている。本発明の相乗作用剤を調製するのに使用しうる芳香族スルホン酸の例は、各々が８乃至２０個の炭素原子のアルキル基を１乃至４個有するアルキル化ベンゼンスルホン酸及びアルキル化ナフタレンスルホン酸である。例えば、ジノニルナフタレンスルホネートのような、各々が９乃至１８個の炭素原子を有するアルキル基により置換されたナフタレンスルホネートが特に好ましい。

１０．消泡剤　消泡剤は、シリコーン又はフルオロシリコーン組成物として当業者に公知である。そのような消泡剤は、Dow Coming Chemical Corporation及びUnion Carbide Corporationから入手しうる。好ましいフルオロシリコーン消泡剤製品はDow FS-1265である。好ましいシリコーン消泡剤製品は、Dow Coming DC-200及びUnion Carbide UC-L45である。単独又は混合物で組成物に含まれうるその他の消泡剤は、PC-1244として知られているバージニア州Nitro WestのMonsanto Polymer Products Co.から入手しうるポリアクリレート消泡剤である。またミシガン州Farmington HillsのOSI Specialties, Inc.から入手しうるシロキサンポリエーテルコポリマー消泡剤も含まれる。そのような物質の一はSILWET-L-7220として市販されている。消泡剤製品は、好ましくは本発明の組成物中に、活性成分が油なし基準で５乃至８０ppm含まれる。

【００４１】

実施例

以下の実施例は、本発明による芳香族化TMDQポリマーを含む潤滑組成物の使用を説明するために提供する。全ての％及び部は、特に指示がなければ質量に基づく。

実施例１

熱安定性の評価のために、数種の潤滑組成物を調製し評価した。試料Ａは配合されたジエステル基油（Quaker USAにより製造されたXR No. 2437-RT）を含有し、対照として提供した。試料Ｂは、配合されたジエステル基油及び２質量％のAGERITE(登録商標)MA（主として２乃至６個のモノマー単位を有する芳香族化1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリンポリマー）を含有した。試料Ｃは、配合されたジエステル基油及び２質量％のVANLUBE(登録商標)RD（二量体及び三量体からなる非芳香族化1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン）を含有し、比較試料として提供した。

【００４２】
熱安定性は、油を基剤とする組成物の熱安定性を決定するために修正したASTM D2070-91試験により評価した。試験はCincinnati Milacron法として知られている。油と接触している銅及び鋼製の棒を、１３５℃において１６８時間後に外観及び質量損失について評価した。No.41 Whatmanパッド及び８μパッドで油を濾過し、残留物を秤量することによりスラッジの量を決定した。総質量は、濾液の質量を銅の棒により除去されたスラッジの質量に加えることにより計算した。スラッジ試験はASTM D-4310試験にしたがって、９５℃で１０００時間実施した。粘度変化は４０℃においてASTM D-445試験により決定した。試料の酸化安定性は、中和価の増大の見地から修正ASTM D-943法により決定した。試験は、試験油が９５℃で油１ｇ当たり２mgのKOHの総酸価に達するまで実施した。防錆試験は、“Ａ”法を用い、ASTM D-665法により実施した。この試験は６０℃で２４時間実施した。これらの種々の試験の結果を表３に示す。

【００４３】
【表３】
表３

成分	試料Ａ	試料Ｂ	試料Ｃ
基油(%)	100.00	98.00	98.00
芳香族化ポリマー(%)	--	2.0	--
非芳香族化ポリマー(%)	--	--	2.0
機能性			
ASTM D-2070-91粘度変化(%)	1.97	-0.64	-2.57
銅評価	4	5	3
銅損失,mg	1.0	2.4	0.7
鋼評価	1	1	1
鉄損失,mg	-0.1	0	0.2
スラッジ総質量,mg	3.2	4.15	5.9
ASTM D-943中和価			
0時間	1.93	2.4	2.34
336時間	2.76	4.36	10.78
672時間	3.18	9.64	14.16
ASTM D-665 錆試験Ａ	合格	合格	合格

【００４４】
表３からわかるように、芳香族化ポリマーを含む試料Ｂは、非香族化ポリマーを含む試料Ｃと比較して安定性及び腐食特性において有意な改良を示した。例えば、試料Ｂは驚くべきことにわずかに－０．６４％の粘度変化を示したが、試料Ｃは－２．５７％の粘度変化を示した。試料Ｂはまた試料Ｃと比較して３３６時間及び６７２時間において低い中和価

を示した。３３６時間では、試料Ｂは４．３６の中和価を示したが、試料Ｃは１０．７８の中和価（２４７％相違）を示した。６７２時間では、試料Ｂは９．６４の中和価を示したが、試料Ｃは１４．１６の中和価（１４６％相違）を示した。したがって、芳香族化TMDQポリマーを含む潤滑組成物は、非芳香族化TMDQポリマーを含む潤滑組成物と比較して優れた性能を提供する。

実施例２

芳香族化及び非芳香族化TMDQポリマーを含む基油の高温安定性を評価した。濃度を変化させて実施例１に記載したTMDQポリマーを用い、潤滑組成物を調製した。組成物の熱安定性は、鋼製クーポンを用い１５０mLのビーカー中で潤滑組成物の試料を２００℃に２４時間加熱することを伴う標準ICI熱安定性試験を用いて評価した。試料の組成物及び熱安定性試験の結果を表４に示す。

【００４５】

【表４】

表４

	質量%			
芳香族化TMDQポリマー	1.0	2.0		
非芳香族化TMDQポリマー			1.0	2.0
DGLP 150(ジエステル合成油)	99.0	98.0	99.0	98.0
強制空気炉における質量損失	59.2	12.5	63.5	28.1
外観：鋼製クーポン	変化なし	わずかに褐色に変色	変化なし	変化なし
液体	赤－橙	赤－橙	赤－橙	赤－橙

【００４６】

表４から、芳香族化TMDQポリマーを含む潤滑組成物は、非芳香族化TMDQポリマーを含む潤滑組成物より性能が優れていることは容易に明らかである。例えば、１．０質量％の添加剤では、芳香族化ポリマーを含む潤滑組成物は５９．２質量％の質量損失を示したが、非芳香族化ポリマーを含む組成物は６３．５質量％の質量損失を示した。２．０質量％の添加剤では、芳香族化ポリマーの場合には１２．５質量％、非芳香族化ポリマーの場合には２８．１質量％の質量損失が示され、一層劇的な差が観察された。したがって、芳香族化TMDQポリマーは熱安定性を有意に改良した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
Ｃ１０Ｎ 30/08	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	30:08
Ｃ１０Ｎ 30/10	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	30:10
Ｃ１０Ｎ 30/12	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	30:12
Ｃ１０Ｎ 60/00	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	60:00

(74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
(74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(72)発明者 カロル トーマス ジェイ
アメリカ合衆国 コネチカット州 ０６８５４ ノーウォーク ハーバー ビュー アヴェニュー ３３
(72)発明者 ドネリー スティーヴン ジー
アメリカ合衆国 コネチカット州 ０６８１２ ニュー フェアフィールド ノース ドライヴ ２４

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 米国特許第２９０８６４６（ＵＳ，Ａ）
特開昭５７－１１５４９３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２２２５９７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－３７０９２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１７０３６４（ＪＰ，Ａ）
特開平５－７８３２５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C10M133/38-133/40
C10M149/12-149/14
C10N 30:08-30:12
C10N 60:00
C07D215/12-215/14
C08G 61/12
C09K 15/30
CA(STN)
REGISTRY(STN)